

⑤④ Composition comprenant l'acide 12-hydroxystéarique, une amine organique et un corps gras liquide.

②② Date de dépôt : 27.06.19.

③⑦ Priorité :

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL SA — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 01.01.21 Bulletin 20/53.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 28.05.21 Bulletin 21/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : *SOW-KEBE Koutedji, WUNSCH Karl,  
CAMBLONG Aurélie et FAMEAU Anne-Laure.*

⑦③ Titulaire(s) : *L'OREAL SA.*

⑦④ Mandataire(s) :



## Description

### Titre de l'invention : Composition comprenant l'acide

### 12-hydroxystéarique, une amine organique et un corps gras liquide

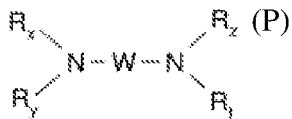
- [0001] La présente invention concerne une composition cosmétique comprenant l'acide 12-hydroxystéarique, une ou plusieurs amines organiques, un ou plusieurs corps gras liquides et éventuellement un ou plusieurs colorants.
- [0002] L'invention concerne également une composition prête à l'emploi et un kit comprenant ladite composition cosmétique, et un procédé de coloration/éclaircissement mettant en œuvre ladite composition prête à l'emploi.
- [0003] Depuis longtemps, de nombreuses personnes cherchent à modifier la couleur de leurs cheveux, et notamment à les colorer, par exemple, afin de masquer leurs cheveux blancs.
- [0004] Pour colorer de manière durable les fibres kératiniques humaines, des méthodes de coloration dite permanente également dénommée coloration d'oxydation, ont été développées. Elles mettent en œuvre des compositions tinctoriales contenant des pré-curseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.
- [0005] On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de colorations, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diaminobenzènes aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénol et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.
- [0006] Le deuxième type de coloration est la coloration dite semi-permanente ou coloration directe, qui consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour lesdites fibres, à laisser pauser, puis à les rincer.
- [0007] Afin de réaliser ces colorations, les colorants directs généralement employés sont choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques, et les colorants naturels.
- [0008] Les compositions contenant un ou plusieurs colorant(s) direct(s) sont appliquées sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincées. Les colorations qui en résultent, sont des colorations géné-

ralement chromatiques, qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur moindre puissance tinctoriale et de leur moindre tenue aux lavages ou à la transpiration.

- [0009] Pour améliorer cette coloration directe, il a été proposé de l'utiliser comme la coloration d'oxydation en présence d'agents oxydants. On parle alors de coloration directe éclaircissante.
- [0010] Les compositions de coloration se présentent généralement sous la forme de solutions, de gels, ou de crèmes plus ou moins fluides. Les qualités d'usage, ainsi que la stabilité de ces compositions restent toutefois à améliorer. Or, les utilisateurs de produits cosmétiques recherchent des produits agréables à utiliser, qui s'étalent bien, et qui se rincent facilement.
- [0011] Par ailleurs, après chaque type de coloration, les compositions de coloration sont généralement rincées et les cheveux sont ensuite lavés pour éliminer les résidus de compositions colorantes encore présents. Il est en outre souvent nécessaire d'appliquer un produit de soin sur les cheveux qui viennent d'être colorés pour améliorer leur toucher.
- [0012] La Demanderesse a maintenant découvert qu'une composition, de préférence aqueuse, comprenant l'acide 12-hydroxystéarique, une ou plusieurs amines organiques et un ou plusieurs corps gras liquides, mise en œuvre au cours d'un procédé de coloration, permettait d'obtenir une texture avec de bonnes qualités d'usage notamment au niveau de la facilité d'application et de la facilité de rinçage, sans risque de coulure, qu'elle soit utilisée seule, séquentiellement ou en mélange avec une composition oxydante.
- [0013] En outre, elle se rince très facilement.
- [0014] De plus, les cheveux traités avec la composition selon l'invention qui comprend des colorants ont un toucher équivalent à des cheveux colorés qui ont été traités par une composition de coloration classique puis par une composition de soin telle qu'un conditionneur, notamment en termes de douceur, de souplesse et de toucher lisse.
- [0015] De plus, les compositions selon l'invention sont stables dans le temps.
- [0016] Par « stable dans le temps », on entend au sens de la présente invention que l'aspect visuel et la viscosité des compositions n'évoluent pas, ou sensiblement pas (variation généralement inférieure à 10% par rapport à la viscosité à T0), au cours du temps dans des conditions de stockage standards ou non, par exemple pendant le mois ou les deux mois qui suivent leur fabrication, à 4 °C, à température ambiante (25 °C), à 45 °C, et jusqu'à des températures de 60°C. On entend également que la performance obtenue n'évolue pas ou sensiblement pas suite à une période de stockage des formules.
- [0017] En présence de colorants, notamment de colorants d'oxydation, la composition selon l'invention conduit à de bonnes performances tinctoriales, notamment en termes de

montée, d'intensité de la couleur et de sélectivité.

- [0018] La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique, de préférence aqueuse, comprenant l'acide 12-hydroxystéarique, une ou plusieurs amines organiques et un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa), et éventuellement un ou plusieurs colorants.
- [0019] L'invention concerne aussi une composition prête à l'emploi pour la coloration d'oxydation/l'éclaircissement des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant le mélange extemporané d'une composition cosmétique (A) selon l'invention, et d'une composition oxydante (B).
- [0020] Un autre objet de l'invention est un kit de coloration/éclaircissement comprenant, d'une part, une composition cosmétique (A) selon l'invention et, d'autre part, une composition oxydante (B).
- [0021] L'invention a encore pour objet un procédé de coloration/d'éclaircissement des fibres kératiniques, notamment humaines, comme les cheveux, mettant en œuvre ladite composition prête à l'emploi.
- [0022] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.
- [0023] 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 ... ».
- [0024] Par ailleurs, l'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».
- [0025] Selon l'invention, la composition cosmétique comprend l'acide 12-hydroxystéarique, une ou plusieurs amines organiques et un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique.
- [0026] De préférence, l'acide 12-hydroxystéarique est présent en une quantité variant 0,1 à 40% en poids, mieux de 1 à 30% en poids, et mieux encore de 5 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0027] La ou les amines organiques sont de préférence choisies parmi celles 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.
- [0028] La ou les amines organiques sont par exemple choisies parmi les alcanolamines, les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule (P) suivante :



- [0029] dans laquelle W est un groupe divalent alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR<sub>u</sub>; R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub>, R<sub>t</sub>, R<sub>u</sub> et identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>.
- [0030] On peut citer à titre d'exemple d'amines de formule (P), le 1,3-diaminopropane, le 1,3-diamino-2-propanol, la spermine, la spermidine.
- [0031] Par alcanolamine, on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxy.
- [0032] Conviennent en particulier à la réalisation de l'invention les alcanolamines choisies parmi les mono-, di- ou tri-alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>.
- [0033] 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 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.
- [0034] Plus particulièrement, les acides aminés utilisables sont d'origine naturelle ou de synthèse, sous leur forme L, D, ou racémique et comportent au moins une fonction acide choisie plus particulièrement parmi les fonctions acides carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques ou phosphoriques. Les acides aminés peuvent se trouver sous forme neutre ou ionique.
- [0035] A titre d'acides aminés utilisables dans la composition selon la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine, la N-phénylalanine, la proline, la serine, la taurine la thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine.
- [0036] 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.
- [0037] De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (Q) suivante, ainsi que leurs sels
- [0038]  $R-CH_2-CH(NH_2)-C(O)-OH$  (Q)
- [0039] dans laquelle, R représente un groupe choisi parmi imidazolyle, de préférence

imidazolyl-4-yl ; aminopropyle ; aminoéthyle ;  $-(\text{CH}_2)_2\text{N(H)}-\text{C(O)}-\text{NH}_2$  ; et  $-(\text{CH}_2)_2-\text{N(H)}-\text{C(NH)}-\text{NH}_2$ .

- [0040] Les composés correspondants à la formule (Q) sont l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.
- [0041] 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.
- [0042] 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
- [0043] 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 glycocynamine, 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.
- [0044] A titre de composés hybrides on peut mentionner les sels des amines citées précédemment avec des acides comme l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique.
- [0045] On peut en particulier utiliser le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine.
- [0046] De préférence, la ou les amines organiques, présentes dans la composition selon l'invention, sont choisies parmi les alcanolamines, les acides aminés sous forme neutre ou ionique, en particulier les acides aminés basiques, et de préférence correspondants à ceux de formule (Q) et le carbonate de guanidine.
- [0047] Plus préférentiellement, la ou les amines organiques présentes dans la composition selon l'invention, sont choisies parmi la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane, l'arginine, la lysine, le carbonate de guanidine et leurs mélanges.
- [0048] La ou les amines organiques sont présentes de préférence en une quantité allant de 0,1 à 20% en poids, de préférence de 1 à 10% en poids, mieux de 2 à 8 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0049] La composition de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras liquides (à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa)). Ces corps gras liquides sont appelés généralement huiles.

- [0050] 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 ou 1,013 105 Pa) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.
- [0051] Les corps gras de l'invention ne contiennent pas de groupements acide carboxylique salifiés.
- [0052] Particulièrement les corps gras de l'invention ne sont pas des éthers (poly)oxyalkylénés ou (poly)glycérolés.
- [0053] Par « huile » on entend un « corps gras » qui est liquide à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa).
- [0054] On entend par « huile ou corps gras non siliconée » une huile ou un corps gras ne contenant pas d'atome de silicium (Si) et une « huile ou corps gras siliconée » une huile ou un corps gras contenant au moins un atome de silicium.
- [0055] Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les hydrocarbures liquides en C6-C16, les hydrocarbures liquides comprenant plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les huiles de type triglycérides d'origine végétale ou synthétique, les huiles fluorées, les alcools gras liquides, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les huiles de silicone, et leurs mélanges.
- [0056] Il est rappelé que les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant 6 à 30, mieux de 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.
- [0057] En ce qui concerne, les hydrocarbures liquides en C6-C16, ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques et de préférence sont des alcanes. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le cyclohexane, l'undécane, le dodécane, l'isododécane, le tridécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane, et leurs mélanges.
- [0058] Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, comprenant 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®, et leurs mélanges.

[0059] A titre d'huiles hydrocarbonées d'origine animale, on peut citer le perhydrosqualène.

[0060] Les huiles triglycérides d'origine végétale ou synthétique, sont choisies de préférence parmi les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie 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, et leurs mélanges.

[0061] En ce qui concerne les huiles fluorées, celles-ci 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 perfluoroalcane tels que le 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 nonafluorométhoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la Société 3M.

[0062] Les alcools gras liquides convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, l'alcool linoléique, l'alcool ricinoléique, l'alcool undécylénique ou l'alcool linoléique, et leurs mélanges.

[0063] En ce qui concerne les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés auparavant ; on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C1-C26 ou ramifiés en C3-C26 et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C1-C26 ou ramifiés en C3-C26, le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 10.

[0064] De préférence, pour les esters de monoalcools, l'un au moins de l'alcool ou de l'acide dont sont issus les esters de l'invention est ramifié.

[0065] Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ;

le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate d'isostéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; 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 acétyl ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; 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 2-octyldodécyle, le stéarate d'isobutyle ; le laurate de 2-hexyldécyle, et leurs mélanges.

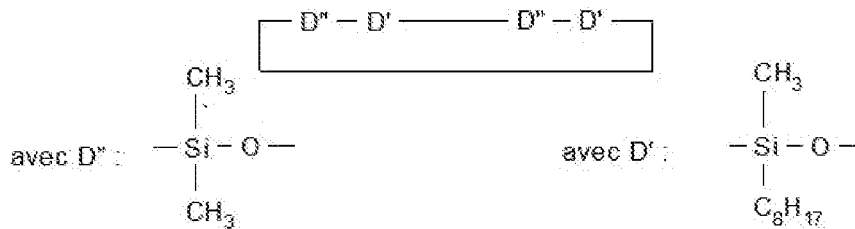
- [0066] De préférence parmi les monoesters de monoacides et de monoalcools, on utilisera les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, les myristates d'alkyle tels que le myristate d'isopropyle ou d'éthyle, le stéarate d'isocétyle, l'isononanoate d'éthyl-2-hexyle, le néopentanoate d'isodécyle, et le néopentanoate d'isostéaryle, et leurs mélanges.
- [0067] Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C4-C22 et d'alcools en C1-C22 et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C2-C26.
- [0068] 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'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; 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 citrate de triisostéaryle ; 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 diisanonate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol, et leurs mélanges.
- [0069] La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C6-C30, de préférence en C12-C22. 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.
- [0070] 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.
- [0071] 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 C6-C30, de préférence en C12-C22, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

- [0072] Les esters selon cette variante peuvent être également choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges.
- [0073] 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.
- [0074] 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, et leurs mélanges.
- [0075] On peut citer à titre d'exemple le produit vendu sous la dénomination Glucate® DO par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.
- [0076] De préférence on utilisera un ester liquide de monoacide et de monoalcool.
- [0077] Les silicones utilisables dans la composition de la présente invention, sont des silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de  $5 \cdot 10^{-6}$  à  $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$  et de préférence  $1 \cdot 10^{-5}$  à  $1 \text{ m}^2/\text{s}$ .
- [0078] Les silicones utilisables conformément à l'invention se présentent sous forme d'huiles.
- [0079] De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polyorganosiloxanes liquides comportant au moins un groupement aryle.
- [0080] Ces silicones peuvent être aussi organomodifiées. Les silicones organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones liquides telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, par exemple choisi parmi les groupements aminés et les groupements alcoxy.
- [0081] 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.
- [0082] Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre  $60^\circ\text{C}$  et  $260^\circ\text{C}$ , et plus particulièrement encore parmi:
- [0083] (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 com-

mercialisé 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.

- [0084] 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 :



- [0085] 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 ;
- [0086] (ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à  $5.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ \text{C}$ . 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".
- [0087] On utilise de préférence des polydialkylsiloxanes non volatiles.
- [0088] 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  $25^\circ \text{C}$  selon la norme ASTM 445 Appendice C.
- [0089] Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :
- [0090] - 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 ;
- [0091] - les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;
- [0092] - les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité  $60\,000 \text{ mm}^2/\text{s}$  ;
- [0093] - les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

- [0094] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de dimethiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.
- [0095] 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.
- [0096] En ce qui concerne, les polyorganosiloxanes liquides comportant au moins un groupement aryle, elles peuvent notamment être des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkyl-arylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment.
- [0097] Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de  $1.10^{-5}$  à  $5.10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ .
- [0098] Parmi ces polyalkylarylsiloxanes on peut citer à titre d'exemple les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :
- [0099] . les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;
- [0100] . les huiles des séries RHODORSIL® 70 633 et 763 de RHODIA ;
- [0101] . l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- [0102] . les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- [0103] . les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000;
- [0104] . certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.
- [0105] Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :
- [0106] - 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-C4 ;
- [0107] - des groupements alcoxylés.
- [0108] De préférence les corps gras liquides selon l'invention sont non siliconés.
- [0109] Les corps gras liquides sont avantageusement choisis parmi les alcanes liquides en C6-C16, les hydrocarbures liquides comprenant plus de 16 atomes de carbone, les huiles végétales de type triglycérides, les triglycérides synthétiques liquides, les alcools gras liquides, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, et leurs mélanges.
- [0110] De préférence, le ou les corps gras liquides sont choisis parmi l'huile de vaseline, les

alcane liquides en C6-C16, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les alcools gras liquides ou leurs mélanges, et encore plus préférentiellement parmi l'huile de vaseline, les alcanes liquides en C6-C16, les polydécènes.

- [0111] Encore plus préférentiellement, les corps gras liquides sont choisis parmi l'huile de vaseline et l'octyldodécanol.
- [0112] Bien évidemment, la composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs corps gras additionnels différents des corps gras liquides qui viennent d'être décrits, qui ne soient pas liquides à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa).
- [0113] La composition selon l'invention comprend de préférence un ou plusieurs corps gras liquides dans une teneur allant de 10% à 90% en poids, de préférence de 15% à 80% en poids, mieux de 15% à 75% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0114] Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs colorant(s).
- [0115] Les colorants sont choisis parmi les colorants d'oxydation et les colorants directs.
- [0116] Les colorants d'oxydation utilisables dans la présente invention sont en général choisis parmi les bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs coupleur(s).
- [0117] Les bases d'oxydation peuvent être notamment choisies parmi les paraphénylène-diamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.
- [0118] Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino-2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la 2-hydroxypropyl-1,3-(bis-N-hydroxyéthyl) p-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylè-

nediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-amino toluène, la 3-hydroxy-1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

[0119] Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la para-toluylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-hydroxypropyl-1,3-(bis-N-hydroxyéthyl) p-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

[0120] Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)-N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition.

[0121] Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl phénol, le 4-amino-3-fluoro phénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino-2-méthyl phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino-2-aminométhyl phénol, le 4-amino-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl-aminométhyl) phénol, le 4-amino-2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0122] Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino-5-méthyl phénol, le 2-amino-6-méthyl phénol, le 5-acétamido-2-amino phénol, et leurs sels d'addition.

[0123] Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

[0124] Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)-amino-3-amino pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition.

[0125] D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridines ou leurs sels d'addition décrits par

exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; la 2-(2-hydroxyéthoxy)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine et le chlorure de 2-(4-méthylpipérazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; ainsi que leurs sels d'addition.

[0126] Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

[0127] Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino-1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phényl pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le

4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthyl pyrazole, le  
 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl pyrazole, le  
 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl pyrazole, le  
 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl pyrazole, le  
 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le  
 1-méthyl-3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino pyrazole, le  
 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition. On  
 peut aussi utiliser le 4-5-diamino-1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)pyrazole.

[0128] De préférence, on utilisera un 4,5-diaminopyrazole et encore plus préférentiellement  
 le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazole et/ou l'un de ses sels.

[0129] A titre de dérivés pyrazoliques, on peut également citer les diamino  
 N,N-dihydropyrazolopyrazolones et notamment celles décrites dans la demande FR-  
 A-2 886 136 telles que les composés suivants et leurs sels d'addition :  
 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,  
 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,  
 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,  
 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,  
 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,  
 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,  
 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,  
 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,  
 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,  
 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one,  
 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,  
 4-amino-5-(3-diméthylamino-pyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one,  
 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

[0130] On préférera utiliser la  
 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un de ses sels.

[0131] A titre de bases hétérocycliques, on utilisera préférentiellement la  
 2-(2-hydroxyéthoxy)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine, le  
 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)pyrazole, la  
 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un de leurs sels.

[0132] Les coupleurs utilisables dans la présente invention peuvent être choisis parmi ceux  
 conventionnellement utilisés pour la teinture des fibres kératiniques.

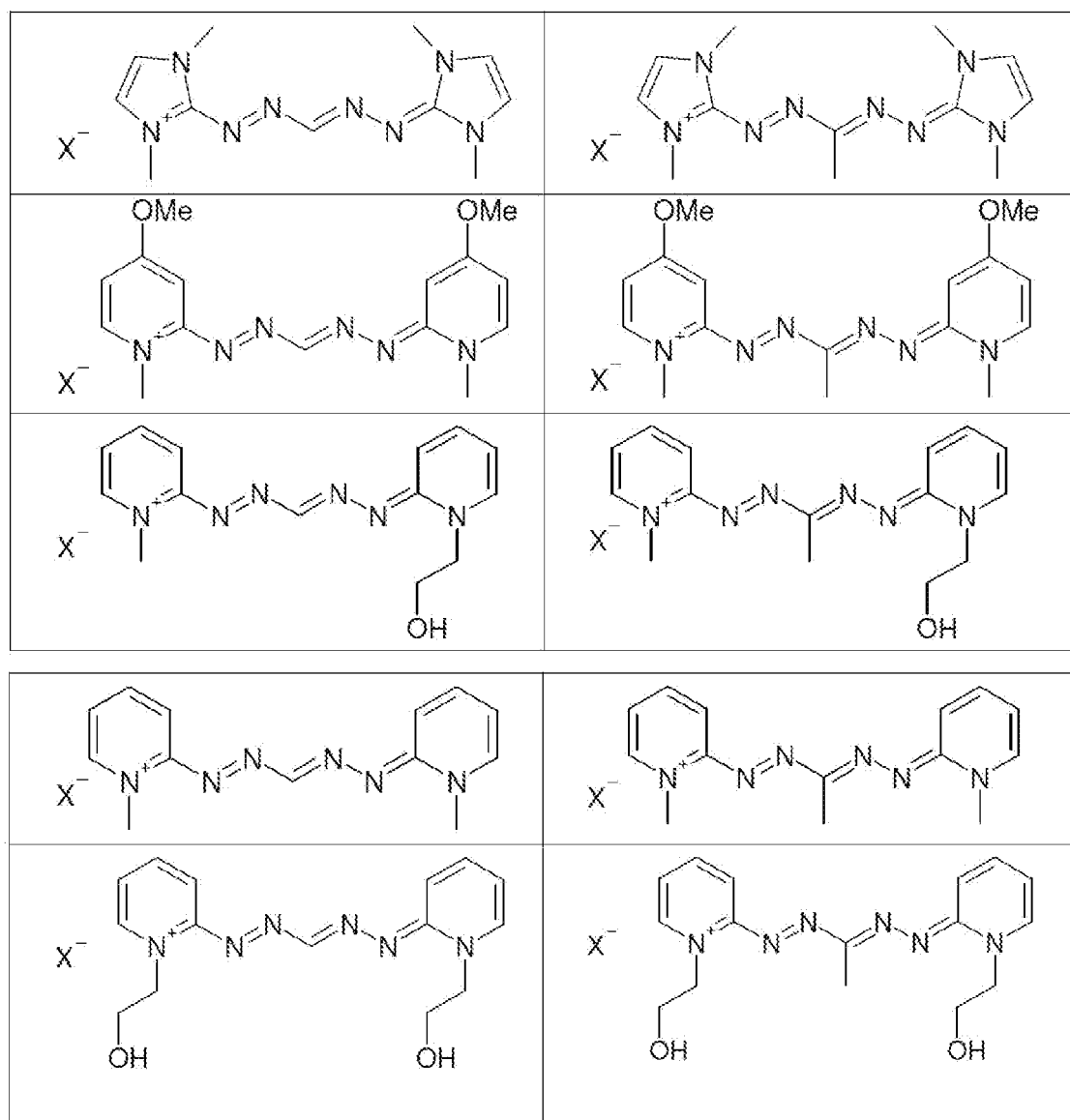
[0133] Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-  
 aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétéro-  
 cycliques ainsi que leurs sels d'addition.

[0134] A titre d'exemples, on peut citer le 1,3-dihydroxy benzène, le

1,3-dihydroxy-2-méthyl benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy benzène, le 1-hydroxy-3-amino benzène, le 1-méthyl-2-hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino benzène, le 4-amino-2-hydroxy toluène, le 5-amino-6-chloro-2-méthyl phénol, le 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino-4-(β-hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido-1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1-β-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α-naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy-N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène di-oxybenzène, le 2,6-bis-(β-hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl pyridine, la 1-H-3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-benzimidazole, leurs sels d'addition avec un acide, et leurs mélanges.

- [0135] D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.
- [0136] Le ou les colorant(s) direct(s) peuvent être choisis parmi les colorants directs synthétiques et les colorants directs naturels.
- [0137] Par colorant direct, on entend tout colorant ne nécessitant pas la présence d'un agent oxydant chimique autre que l'air pour colorer.
- [0138] Par colorant direct synthétique, on entend tout colorant direct n'existant pas à l'état naturel.
- [0139] A titre d'exemples de colorants directs synthétiques convenables, on peut citer les colorants directs azoïques ; méthiniques ; carbonyles ; aziniques ; xanthéniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-(hétéro)aryle méthanes ; les (métallo)porphyrines ; et les phtalocyanines, seuls ou en mélanges.
- [0140] Plus particulièrement, les colorants directs synthétiques azoïques comprennent une fonction -N=N- dont les deux atomes d'azote ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il n'est toutefois pas exclu que l'un des deux atomes d'azote de l'enchaînement -N=N- soit engagé dans un cycle.
- [0141] A titre d'exemple de colorants directs azoïques, on peut citer les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3<sup>ème</sup> édition :
- [0142] - Disperse Red 17

- [0143] - Basic Red 22
- [0144] - Basic Red 76
- [0145] - Basic Yellow 57
- [0146] - Basic Brown 16
- [0147] - Basic Brown 17
- [0148] - Disperse Black 9.
- [0149] Les colorants directs de la famille des méthines sont plus particulièrement des composés comprenant au moins un enchaînement choisi parmi  $>C=C<$  et  $-N=C<$  dont les deux atomes ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il est toutefois précisé que l'un des atomes d'azote ou de carbone des enchaînements peut être engagé dans un cycle.
- [0150] Plus particulièrement, les colorants méthines sont issus de composés de type méthine, azométhine, hydrazono, mono- et di- arylméthane, indoamines (ou diphenylamines), indophénols, indoanilines, (hémi)cyanines tels que les colorants styryles, streptocyanines, carbocyanines, azacarbocyanines, diazacarbocyanines, tétraazacarbocyanines tels que les tétraazapentaméthines, et leurs isomères optiques et géométriques.
- [0151] Parmi les colorants directs azoïques, azométhines, méthines ou tétraazapentaméthines utilisables selon l'invention, on peut citer les colorants cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP 714954 ; FR 2189006, FR 2285851, FR-2140205, EP 1378544, EP 1674073.
- [0152] Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :
- [0153] - 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-[bis-( $\beta$ -4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone
- [0154] - 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone
- [0155] - 3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine
- [0156] - 3-N(3'-Chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine
- [0157] - 3-[4'-N-(Ethyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.
- [0158] Parmi les colorants de type tétraazapentaméthiniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants figurant dans le tableau ci-dessous :



[0159] X<sup>-</sup> représentant un anion choisi de préférence parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate.

[0160] Concernant les colorants directs synthétiques de la famille des carbonyles, on peut citer par exemple les colorants choisis parmi les quinone, acridone, benzoquinone, anthraquinone, naphthoquinone, benzanthrone, anthranthrone, pyranthrone, pyrazo-lanthrone, pyrimidinoanthrone, flavanthrone, idanthrone, flavone, (iso)violanthrone, isoindolinone, benzimidazolone, isoquinolinone, anthrapyridone, pyrazoloquinazolone, périnone, quinacridone, quinophthalone, indigoïde, thioindigo, naphthalimide, anthrapyrimidine, dicétopyrrolopyrrole, coumarine.

[0161] Parmi les colorants directs quinoniques, on peut citer les colorants suivants :

[0162] - Disperse Red 15

[0163] - Solvent Violet 13

[0164] - Disperse Violet 1

- [0165] - Disperse Violet 4
- [0166] - Disperse Blue 1
- [0167] - Disperse Violet 8
- [0168] - Disperse Blue 3
- [0169] - Disperse Red 11
- [0170] - Disperse Blue 7
- [0171] - Basic Blue 22
- [0172] - Disperse Violet 15
- [0173] - Basic Blue 99
- [0174] ainsi que les composés suivants :
- [0175] - 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone
- [0176] - 1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone
- [0177] - 1-Aminopropylaminoanthraquinone
- [0178] - 5- $\beta$ -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone
- [0179] - 2-Aminoéthylaminoanthraquinone
- [0180] - 1,4-Bis-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.
- [0181] Concernant les colorants directs synthétiques de la famille des aziniques, on peut citer notamment les azine, fluorindine, acridine, (di)oxazine, (di)thiazine.
- [0182] A titre d'exemple de colorants aziniques, on peut citer les composés suivants :
- [0183] - Basic Blue 17
- [0184] - Basic Red 2.
- [0185] Concernant les colorants directs synthétiques de la famille des xanthéniques, on peut citer notamment les xanthène, thioxanthène, pyronine.
- [0186] Les colorants directs synthétiques nitrés (hétéro)aryles sont plus particulièrement des colorants directs nitrés benzéniques ou nitrés pyridiniques.
- [0187] Parmi les colorants directs nitrés benzéniques utilisables selon l'invention, on peut citer de manière non limitative les composés suivants :
- [0188] - 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- [0189] - 1-amino-2 nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthylaminobenzène
- [0190] - 1-amino-2 nitro-4-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- [0191] - 1,4-bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène
- [0192] - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-benzène
- [0193] - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- [0194] - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- [0195] - 1-amino-3-méthyl-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
- [0196] - 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
- [0197] - 1,2-diamino-4-nitrobenzène
- [0198] - 1-amino-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène

- [0199] - 1,2-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
- [0200] - 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
- [0201] - 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène
- [0202] - 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
- [0203] - 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- [0204] - 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène
- [0205] - 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- [0206] - 1-Méthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- [0207] - 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- [0208] - 1-  $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- [0209] - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4- $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène
- [0210] - 1- $\beta,\gamma$ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- [0211] - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- [0212] - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
- [0213] - 1- $\beta$ -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- [0214] - 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
- [0215] - 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
- [0216] - 1-Hydroxy-6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
- [0217] - 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
- [0218] - 1-Hydroxy-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.
- [0219] Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :
  - [0220] - Basic Green 1
  - [0221] - Basic Violet 3
  - [0222] - Basic Violet 14
  - [0223] - Basic Blue 7
  - [0224] - Basic Blue 26
- [0225] Concernant les colorants directs synthétiques de type (métallo)porphyrines ou phtalocyanines, on peut mettre en œuvre des composés cationiques ou non, comprenant éventuellement un ou plusieurs métaux ou ions métalliques, comme par exemple des métaux alcalins et alcalino-terreux, le zinc et le silicium.
- [0226] A titre d'exemples de colorants directs synthétiques particulièrement convenables, on peut citer les colorants nitrés de la série benzénique ; les colorants directs azoïques, méthiniques, azométhiniques, hydrazono ou styryle ; les azacarbocyanines comme les tétraazacarbocyanines (tétraazapentaméthines) ; les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques ; les colorants directs aziniques ; xanthéniques ; triarylméthaniques ; indoaminiques ; indigoïdes ; phtalocyanines, et porphyrines, seuls ou en mélanges.

- [0227] Ces colorants peuvent être des colorants monochromophoriques (c'est-à-dire ne comprenant qu'un seul colorant) ou polychromophoriques, de préférence di- ou tri-chromophoriques ; les chromophores pouvant être identiques ou non, de la même famille chimique ou non. A noter qu'un colorant polychromophorique comprend plusieurs groupes issus chacun d'une molécule absorbant dans le domaine visible entre 400 et 800 nm. De plus cette absorbance du colorant ne nécessite ni oxydation préalable de celui-ci, ni association avec d'autre(s) espèce(s) chimique(s).
- [0228] Dans le cas de colorants polychromophoriques, les chromophores sont reliés entre eux au moyen d'au moins un bras de liaison BL qui peut être cationique ou non.
- [0229] De préférence, le bras de liaison BL est une chaîne alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire, ramifiée ou cyclique, éventuellement interrompue et/ou terminée par au moins i) un hétéroatome (tel que l'azote N(R), N<sup>+</sup>R,R', Q, l'oxygène ou le soufre), ii) un groupe C(O), C(S), S(O), S(O)<sub>2</sub> ou iii) leur combinaison, éventuellement interrompue par au moins un hétérocycle condensé ou non avec un noyau phényle et comprenant au moins un atome d'azote quaternisé engagé dans ledit cycle et éventuellement au moins un autre hétéroatome (tel que l'oxygène, l'azote ou le soufre), éventuellement interrompue par au moins un groupement phényle ou naphthyle substitué ou non, éventuellement au moins un groupement ammonium quaternaire substitué par deux groupements alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> éventuellement substitués ; le bras de liaison ne comprenant pas de groupement nitro, nitroso ou peroxy, avec R et R', identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éventuellement substitué, de préférence par au moins un groupe hydroxy et Q représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.
- [0230] Si les hétérocycles ou noyaux aromatiques sont substitués, ils le sont, par exemple, par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> éventuellement substitués par un groupement hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acétylamino, amino substitué par un ou deux groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou les deux groupes pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ; un atome d'halogène ; un groupement hydroxyle ; un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un groupe hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ; un groupe amino ; un groupe amino substitué par un ou deux groupes alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle.
- [0231] Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le ou les colorants sont choisis parmi les colorants (poly)azoïques tels que les (di)azoïques ; hydrazono ; (poly)méthines tels que styryles ; anthraquinones ou naphthalimides. De préférence, ces colorants sont (poly)cationiques.

- [0232] Selon un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, les colorants sont choisis parmi les colorants cationiques appelés « basic dyes ».
- [0233] On peut citer les colorants cationiques hydrazono de formule (I) et (I'), les azoïques (II) et (II') et les diazoïques (III) suivantes :
- [0234]  $\text{Hét}^+-\text{C}(\text{R}^a)=\text{N}-\text{N}(\text{R}^b)-\text{Ar}, \text{Q}^-$
- [0235] (I)
- [0236]  $\text{Hét}^+-\text{N}(\text{R}^a)-\text{N}=\text{C}(\text{R}^b)-\text{Ar}, \text{Q}^-$
- [0237] (I')
- [0238]  $\text{Hét}^+-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}, \text{Q}^-$
- [0239] (II)
- [0240]  $\text{Ar}^+-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'', \text{Q}^-$
- [0241] (II')
- [0242]  $\text{Hét}^+-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}, \text{Q}^-$
- [0243] (III)
- [0244] formules (I), (I'), (II), (II') et (III) avec :
- [0245] -  $\text{Hét}^+$  représentant un groupe hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par un ou plusieurs groupements alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_8$  tels que méthyle ;
- [0246] -  $\text{Ar}^+$  représentant un groupe aryle, tel que phényle ou naphtyle, à charge cationique exocyclique, préférentiellement ammonium particulièrement tri(alkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_8$ )-ammonium tel que triméthylammonium ;
- [0247] - Ar représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupements électrodonneurs tels que i) alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_8$  éventuellement substitué, ii) alcoxy en  $\text{C}_1-\text{C}_8$  éventuellement substitué, iii) (di)(alkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_8$ )amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(alkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_8$ )amino, v) N-(alkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_8$ )-N-aryl(alkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_8$ )amino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;
- [0248] -  $\text{Ar}'$  est un groupement divalent (hétéro)arylène éventuellement substitué tel que phénylène particulièrement para-phénylène, ou naphtalène, éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_8$ , hydroxyle, ou alcoxy en  $\text{C}_1-\text{C}_8$  ;
- [0249] -  $\text{Ar}''$  est un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_8$ , hydroxyle, (di)(alkyl en  $\text{C}_1-\text{C}_8$ )amino, alcoxy en  $\text{C}_1-\text{C}_8$  ou phényle ;
- [0250] -  $\text{R}^a$  et  $\text{R}^b$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un

groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ;

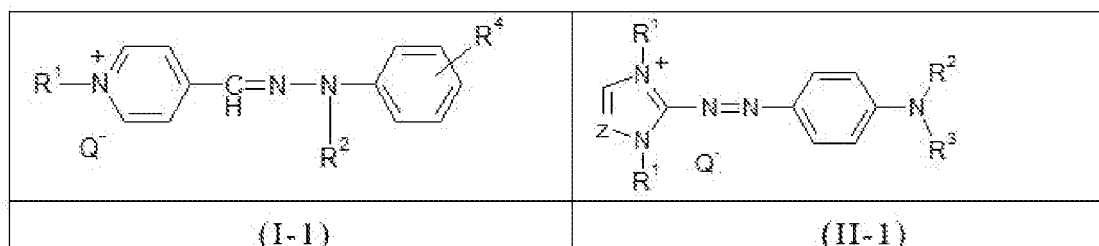
[0251] ou alors le substituant R<sup>a</sup> avec un substituant de Het<sup>+</sup> et/ou R<sup>b</sup> avec un substituant de Ar forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ;

[0252] particulièrement R<sup>a</sup> et R<sup>b</sup>, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;

[0253] - Q représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.

[0254] Particulièrement, les colorants de l'invention sont à charge cationique, endocycliques, azoïques et hydrazono de formules (I), (I') et (II) tels que définis précédemment. On préfère plus particulièrement ceux de formule (I), (I') et (II) décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

[0255] Préférentiellement, des colorants de l'invention sont choisis parmi les composés suivants :



[0256] formules (I-1) et (II-1) dans lesquelles :

[0257] - R<sup>1</sup> représente un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que méthyle ;

[0258] - R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que méthyle ; et

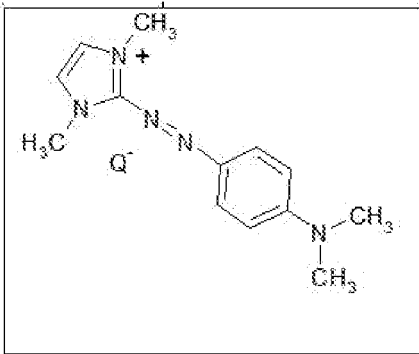
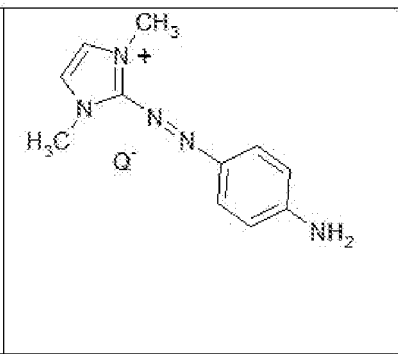
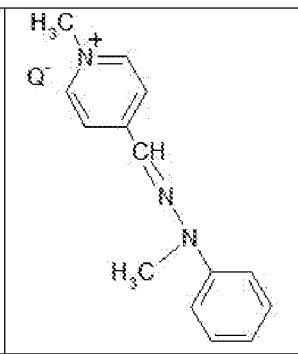
[0259] - R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> éventuellement substitué, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> éventuellement substitué, (di)(alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R<sup>4</sup> est un atome d'hydrogène,

[0260] - Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,

[0261] - Q est tel que défini précédemment.

[0262] Particulièrement, les colorants de formule (I-1) et (II-1) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés :

[0263]

|                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |
| Basic Red 51                                                                      | Basic Orange 31                                                                    | Basic Yellow 87                                                                     |

[0264] avec Q<sup>-</sup> tel que défini précédemment, et représentant particulièrement un halogénure tel qu'un chlorure, ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésityle.

[0265] On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-(β-hydroxyéthyl) aminobenzène.

[0266] Parmi les colorants polychromophoriques, on peut citer plus particulièrement les colorants di- ou tri- chromophoriques azoïques et/ou azométhiniques (hydrazoniques), symétriques ou non, comprenant d'une part au moins un hétérocycle aromatique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement condensé, comprenant au moins un atome d'azote quaternisé engagé dans ledit hétérocycle et éventuellement au moins un autre hétéroatome (tel que l'azote, le soufre, l'oxygène), et d'autre part, au moins un groupement phényle ou naphthyle, éventuellement substitué, éventuellement porteur d'au moins un groupement OR avec R représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle éventuellement substitué en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un noyau phényle éventuellement substitué, ou d'au moins un groupement N(R')<sub>2</sub> avec R' identiques ou non, représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle éventuellement substitué en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un noyau phényle éventuellement substitué ; les groupes R' pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle saturé à 5 ou 6 chaînons, ou bien encore l'un et/ou les deux groupes R' peuvent former chacun avec l'atome de carbone du cycle aromatique placé en ortho de l'atome d'azote, un hétérocycle saturé à 5 ou 6 chaînons.

[0267] A titre d'hétérocycle cationique aromatique, on peut citer de préférence, les cycles à 5 ou 6 chaînons comprenant 1 à 3 atomes d'azote, de préférence 1 ou 2 atomes d'azote, l'un étant quaternisé ; ledit hétérocycle étant par ailleurs éventuellement condensé à un noyau benzénique. Il est à noter de même que l'hétérocycle peut éventuellement comprendre un autre hétéroatome différent de l'azote, comme le soufre ou l'oxygène.

[0268] Si les hétérocycles ou groupements phényle ou naphthyle sont substitués, ils le sont, par exemple, par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> éventuellement substitués par un groupement hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acétylamino, amino substitué par un ou deux groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou les deux groupes pouvant former avec l'atome

d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ; un atome d'halogène ; un groupement hydroxyle ; un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un groupe hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ; un groupe amino ; un groupe amino substitué par un ou deux groupes alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle.

[0269] Ces polychromophores sont reliés entre eux au moyen d'au moins un bras de liaison BL tel que défini précédemment.

[0270] La liaison entre le bras de liaison BL et chaque chromophore se fait en général au moyen d'un hétéroatome substituant le noyau phényle ou naphyle ou au moyen de l'atome d'azote quaternisé de l'hétérocycle cationique.

[0271] Le colorant peut comprendre des chromophores identiques ou non.

[0272] A titre d'exemples de tels colorants, on pourra notamment se reporter aux demandes de brevets EP 1637566, EP 1619221, EP 1634926, EP 1619220, EP 1672033, EP 1671954, EP 1671955, EP 1679312, EP 1671951, EP 167952, EP 167971, WO 06/063866, WO 06/063867, WO 06/063868, WO 06/063869, EP 1408919, EP 1377264, EP 1377262, EP 1377261, EP 1377263, EP 1399425, EP 1399117, EP 1416909, EP 1399116, EP 1671560.

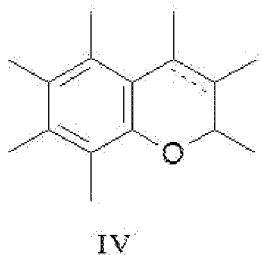
[0273] On peut aussi également mettre en œuvre des colorants directs synthétiques cationiques cités dans les demandes EP 1006153, qui décrit des colorants comprenant deux chromophores de type anthraquinones reliés au moyen d'un bras de liaison cationique ; EP 1433472, EP 1433474, EP 1433471 et EP 1433473 qui décrivent des colorants dichromophoriques identiques ou non, reliés par un bras de liaison cationique ou non, ainsi que EP 6291333 qui décrit notamment des colorants comprenant trois chromophores, l'un d'eux étant un chromophore anthraquinone auquel sont reliés deux chromophores de type azoïque ou diazacarbocyanine ou l'un de ses isomères.

[0274] Par colorants naturels, on entend tout colorant ou précurseur de colorant ayant une occurrence naturelle, qui est produit par extraction (et éventuellement purification) depuis une matrice végétale ou animale, éventuellement en présence de composés naturels tels que la cendre ou l'ammoniac.

[0275] A titre de colorants naturels, on peut citer la lawsone, le henné, la curcumine, la chlorophylline, l'alizarine, l'acide kermésique, la purpurine, la purporogalline, l'indigo, le pourpre de Tyr, le sorgho, l'acide carminique, la catéchine, l'épicatéchine, la juglone, la bixine, la bétanine, la quercétine, les colorants chroméniques, les colorants chromaniques dont l'hématéine et la braziléine, et les acides laccaïques.

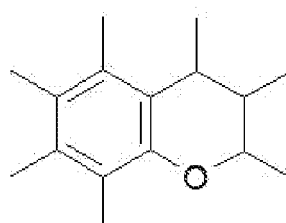
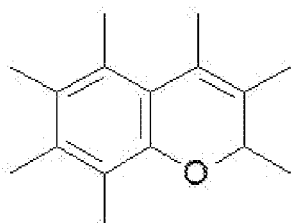
[0276] De préférence, les colorants naturels utilisés dans l'invention sont choisis parmi la curcumine, la chlorophylline, les colorants chroméniques, les colorants chromaniques et les acides laccaïques.

[0277] Par colorant chroménique ou chromanique, on entend selon l'invention, des colorants qui comprennent dans leur structure au moins un bicyclic de formule (IV) suivante :



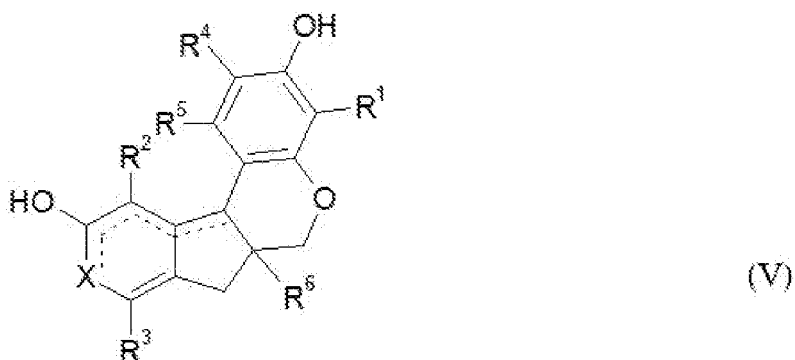
[0278] la liaison intracyclique ----- représentant une simple liaison carbone-carbone ou bien une double liaison carbone-carbone, telle qu'illustré par la formule IV-1 désignant la famille des chromènes et la formule IV-2 désignant la famille des chromanes ci-dessous :

[0279]



[0280] Plus particulièrement, les colorants ayant dans leur structure un bicyclic de formule (IV) sont choisis parmi les colorants de formules suivantes :

[0281] - formule (V), comprenant dans sa structure le bicyclic de formule IV-2,

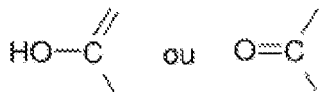


[0282] dans laquelle :

[0283] i) ----- représente une simple liaison carbone-carbone ou une double liaison carbone-carbone, l'enchaînement de ces liaisons ----- désigne deux simples liaisons carbone-carbone et deux doubles liaisons carbone-carbone, lesdites liaisons étant conjuguées,

[0284] ii) X représente un groupement :

[0285]

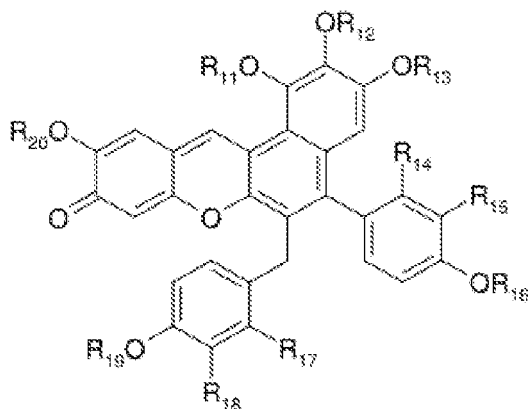


[0286] iii)  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  et  $R^6$ , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle éventuellement substitué, alcoxy éventuellement substitué, ou un groupe acyloxy éventuellement substitué,

[0287] ainsi que ses formes tautomères et/ou mésomères, ses stéréoisomères, ses sels d'addition avec un acide ou une base cosmétiquement acceptable, et ses hydrates ; et

[0288] - formule (VI), comprenant dans sa structure le bicyclic de formule IV-1 :

[0289] (VI)



[0290] dans laquelle :

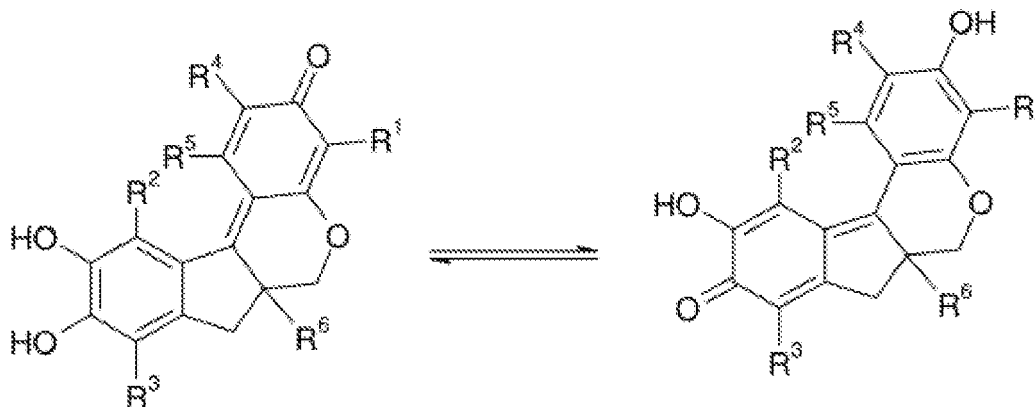
[0291] -  $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{16}, R_{19}$  et  $R_{20}$ , identiques ou différents, représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

[0292] -  $R_{14}, R_{15}, R_{17}$  et  $R_{18}$ , identiques ou différents représentent indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle ou un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

[0293] ainsi que ses formes tautomères et/ou mésomères, ses stéréoisomères, ses sels d'addition avec un acide ou une base cosmétiquement acceptable, et ses hydrates.

[0294] Concernant les colorants de formule (V) tels que définis précédemment, ceux-ci peuvent se trouver sous deux formes tautomères notées (Va) et (Vb) :

[0295]



[0296] Les groupes alkyles cités dans les précédentes définitions des substituants sont des

groupes hydrocarbonés, saturés, linéaires ou ramifiés, généralement en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle.

[0297] Les groupes alcoxy sont des groupes alkyle-oxy avec les groupes alkyle tels que définis précédemment, et de préférence les groupes alcoxy sont en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

[0298] Les groupes alkyles ou alcoxy, lorsqu'ils sont substitués, peuvent l'être par au moins un substituant porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi :

[0299] - un atome d'halogène;

[0300] - un groupement hydroxy ;

[0301] - un groupe alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;

[0302] - un groupe alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ;

[0303] - un groupe (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ;

[0304] - un groupe amino ;

[0305] - un groupe hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;

[0306] - un groupe hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle, préférentiellement méthyle ;

[0307] - un groupe amino substitué par un ou deux groupes alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éventuellement porteurs d'au moins :

[0308] \* un groupement hydroxy,

[0309] \* un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> éventuellement substitués, lesdits groupes alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote,

[0310] \* un groupement ammonium quaternaire -N<sup>+</sup>R'R''R''', M<sup>-</sup> pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; et M<sup>-</sup> représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant,

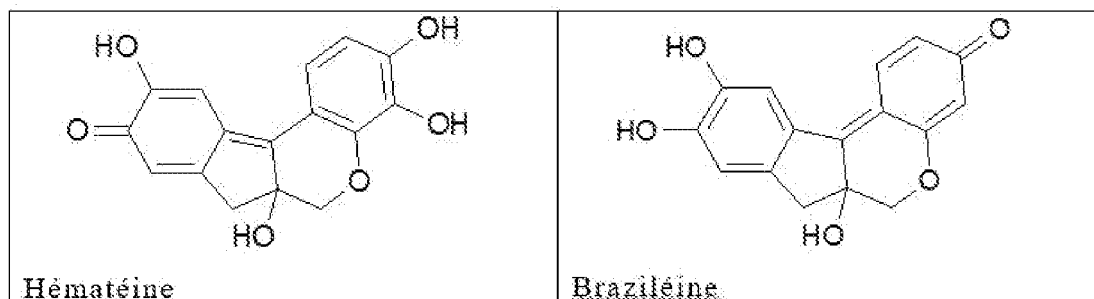
[0311] \* ou un groupe hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle, préférentiellement méthyle ;

[0312] - un groupe acylamino (-NR-COR') dans lequel le groupe R est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le groupe R' est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;

[0313] - un groupe carbamoyle ((R)<sub>2</sub>N-CO-) dans lequel les groupes R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur

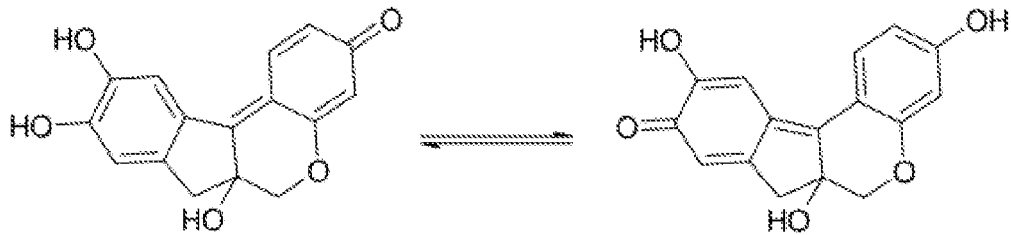
d'au moins un groupement hydroxy ;

- [0314] - un groupe alkylsulfonylamino ( $R'SO_2-NR-$ ) dans lequel le groupe R représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le groupe R' représente un groupe alkyle en C1-C4, un groupe phényle ;
- [0315] - un groupe aminosulfonyl ( $(R)_2N-SO_2-$ ) dans lequel les groupes R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy,
- [0316] - un groupe carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- [0317] - un groupement cyano ;
- [0318] - un groupement nitro ;
- [0319] - un groupement carboxy ou glycosylcarbonyl ;
- [0320] - un groupement phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;
- [0321] - un groupement glycosyloxy ; et
- [0322] - un groupement phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.
- [0323] Par groupe glycosyle, on entend un groupe issu d'un mono ou polysaccharide.
- [0324] De préférence, les groupes alkyles ou alcoxy de la formule (V) ne sont pas substitués.
- [0325] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les colorants de formule (V) comprennent un groupe  $R^6$  représentant un groupe hydroxy.
- [0326] Dans une variante préférée X représente un groupement  $O=C$ .
- [0327] Un autre mode particulier de réalisation de l'invention concerne les colorants de formule (V), pour lesquels le groupe  $R^1$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy.
- [0328] Plus particulièrement, les colorants de formule (V) sont choisis parmi l'hématéine et la braziléine.



- [0329] La braziléine est une forme conjuguée d'un composé chromanique de formule IV-2. On retrouve dans le schéma ci-dessous les structures tautomères (Va) et (Vb) illustrées ci-dessus.

[0330]



[0331] La braziléine et l'hématéine ou les couples hématoxyline/hématéine et braziline/ braziléine peuvent être obtenus par voie de synthèse ou par voie d'extraction de plantes ou végétaux connus pour être riches en ces colorants.

[0332] Les colorants de formule (V) peuvent être utilisés sous forme d'extraits. On peut utiliser les extraits végétaux suivants (genre et espèces) : *Haematoxylon campechianum*, *Haematoxylon brasiletto*, *Caesalpinia echinata*, *Caesalpinia sappan*, *Caesalpinia spinosa*, et *Caesalpinia Brasiliensis*.

[0333] Les extraits sont obtenus par extraction de diverses parties de plantes, telles que par exemple la racine, le bois, l'écorce ou la feuille.

[0334] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les colorants de formule (V) naturels sont issus des bois de campêche, bois de pernambouc, bois de sappan et bois de brésil.

[0335] Les sels des colorants de formule (V) et (VI) de l'invention peuvent être des sels d'acides ou de bases cosmétiquement acceptables.

[0336] Les acides peuvent être minéraux ou organiques. De préférence, l'acide est l'acide chlorhydrique conduisant aux chlorures.

[0337] Les bases peuvent être minérales ou organiques. Particulièrement les bases sont des hydroxydes alcalins, tels que la soude conduisant à des sels de sodium.

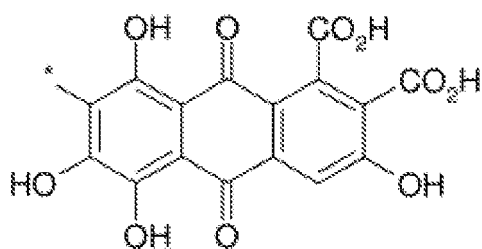
[0338] De préférence, le ou les colorants de formule (V) et (VI) compris dans la composition selon l'invention sont issus d'extraits de plantes. On peut également utiliser des mélanges d'extraits végétaux.

[0339] Les extraits naturels des colorants selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudres ou de liquides. De préférence, les extraits se présentent sous forme de poudre.

[0340] Dans une autre variante de l'invention, les colorants naturels sont choisis parmi les acides laccaïques.

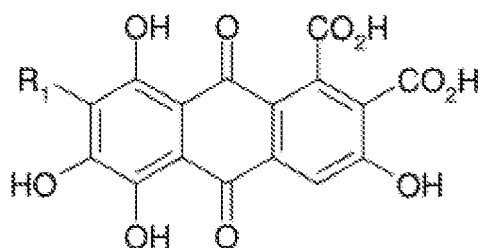
[0341] Par acide laccaïque, on entend au sens de la présente invention, un composé présentant dans sa structure une unité du type :

[0342]



[0343] De préférence, les acides laccaïques de l'invention sont de formule (VII) suivante :

[0344]



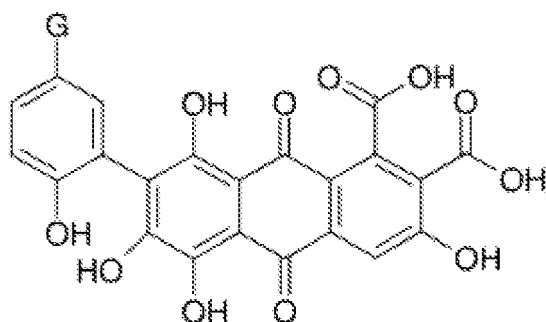
[0345] (VII)

[0346] avec R<sub>1</sub> désignant un groupe phényle substitué par au moins un groupe hydroxyle, et de préférence par un groupe hydroxyle se situant avantageusement en position ortho par rapport à la liaison le rattachant aux noyaux condensés.

[0347] En particulier, le groupe phényle de R<sub>1</sub> comporte outre un groupement hydroxyle, au moins un groupement -CH<sub>2</sub>R<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> désignant un groupement acétamidométhyl (CH<sub>3</sub> CONHCH<sub>2</sub>-), hydroxyméthyl (HOCH<sub>2</sub>-), 2-amino acétique (HO<sub>2</sub>C(NH<sub>2</sub>)CH-).

[0348] Préférentiellement, les acides laccaïques de l'invention sont choisis parmi les acides laccaïques A, B, C et D ou leurs mélanges et plus particulièrement choisis parmi A, B ou C, ou leurs mélanges.

[0349]



[0350] Acide laccaïque A G : -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)CH<sub>3</sub>

[0351] Acide laccaïque B G : -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

[0352] Acide laccaïque C G : -CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)C(O)OH

[0353] Acide laccaïque D G : -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

[0354] Acide laccaïque A, B, C et D.

[0355] A titre d'acides laccaïques selon l'invention, on peut notamment utiliser le colorant CI Natural Red 25, CI 75450, CAS – 60687-93-6, souvent appelé acide laccaïque. Il s'agit d'un colorant d'origine naturelle provenant des sécrétions d'un insecte, le

*Coccus laccae* (Lacifer Lacca Kerr), qui se trouve généralement sur les brindilles de certains arbres natifs d'Asie du Sud-Est.

- [0356] Le CI Natural Red 25 contient en général deux constituants majeurs dans sa composition : l'acide laccaïque A et l'acide laccaïque B. Il peut également contenir en quantité moindre de l'acide laccaïque C.
- [0357] On peut aussi bien entendu utiliser les formes purifiées des acides laccaïques de formule (VII).
- [0358] Encore plus préférentiellement, les colorants directs naturels sont choisis parmi l'hématéine et la braziléine.
- [0359] De préférence, le ou les colorants est ou sont un ou plusieurs colorant(s) d'oxydation éventuellement associé(s) à un ou plusieurs colorant(s) direct(s).
- [0360] Mieux, le ou les colorants est ou sont choisi(s) parmi les paraphénylènediamines, les para-aminophénols, les dérivés pyrazoliques, les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, et leurs mélanges, et plus particulièrement parmi la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxypropyl-1,3-(bis-N-hydroxyéthyl) p-phénylènediamine, le p-aminophénol, le 3-méthyl p-aminophénol, la 2-(2-hydroxyéthoxy)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine, le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)pyrazole, la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, le 1,3-dihydroxy benzène, le 2-méthyl-1,3-dihydroxy benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy benzène, le 1-hydroxy-3-amino benzène, le 1-méthyl-2-hydroxy-4-bêta-hydroxyéthylamino benzène, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 5-amino-6-chloro-2-méthyl phénol, le 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)benzène, leurs sels d'addition et leurs mélanges.
- [0361] Dans un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs colorants, de préférence un ou plusieurs colorants d'oxydation.
- [0362] La teneur en colorants, lorsqu'ils sont présents, va de préférence de 0,0001 à 20 % en poids, de préférence de 0,001 à 15 % en poids, mieux de 0,01 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0363] La composition selon l'invention est de préférence aqueuse. Lorsqu'elle est aqueuse, la composition selon l'invention comprend de l'eau dans une teneur allant de préférence de 5 à 80 % en poids, mieux de 10 à 70 % en poids, mieux encore de 12 à 60 % en poids par rapport au poids total de celle-ci.
- [0364] La composition selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs agents alcalins différents des amines organiques.
- [0365] Il peut être minéral ou organique.
- [0366] Particulièrement, le ou les agent(s) alcalin(s) différent(s) des amines organiques peut(vent) être choisi(s) parmi :

- [0367] a) l'ammoniaque,
- [0368] b) les hydroxydes minéraux ou organiques,
- [0369] c) les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, et
- [0370] d) les carbonates et bicarbonates particulièrement de métal alcalin ou alcalino-terreux, comme le carbonate ou bicarbonate de sodium et le carbonate ou bicarbonate de potassium.
- [0371] Les hydroxydes minéraux ou organiques sont, de préférence choisis parmi les hydroxydes d'un métal alcalin, les hydroxydes d'un métal alcalino-terreux, comme les hydroxydes de sodium ou de potassium, les hydroxydes d'un métal de transition, tels que les hydroxydes des métaux des groupes III, IV, V et VI de la classification périodique des éléments, les hydroxydes des lanthanides ou des actinides, et les hydroxydes d'ammoniums quaternaires.
- [0372] Les agents alcalins différents des amines organiques préférés sont en particulier l'ammoniaque, les hydroxydes de sodium ou de potassium, le carbonate de sodium ou de potassium, le bicarbonate de sodium ou de potassium, et leurs mélanges.
- [0373] Lorsque la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agents alcalin(s) différents des amines organiques, il(s) est ou sont présents en une quantité variant de préférence de 0,01 à 30% en poids, mieux de 0,1 à 20% en poids, et encore mieux de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0374] La ou les amines organiques et le(s) agent(s) alcalin(s) différent(s) sont introduits dans une teneur telle que le pH de la composition selon l'invention, lorsqu'elle est aqueuse, est avantageusement compris entre 8 et 12, mieux entre 9 et 11.
- [0375] La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs solvants organiques.
- [0376] A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, 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.
- [0377] La teneur du ou des solvants organiques, lorsqu'ils sont présents dans la composition, va de préférence de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 2 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0378] 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, les agents antipelliculaires, les agents antiséborrhéiques, 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 différents de l'acide 12-hydroxystéarique, les parfums, les agents conservateurs, les pigments et les céramides.

- [0379] 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.
- [0380] 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 selon l'invention.
- [0381] La composition selon l'invention est de préférence une émulsion, mieux une émulsion directe huile dans eau.
- [0382] L'invention concerne également un procédé de préparation de la composition cosmétique telle que définie ci-dessus, comprenant :
- [0383] - le mélange de l'acide 12-hydroxystéarique, d'une ou plusieurs amines organiques et éventuellement d'eau à une température allant de 60 à 80°C,
- [0384] - l'ajout au mélange d'un ou plusieurs corps gras liquides,
- [0385] - le refroidissement du mélange jusqu'à la température ambiante (25 °C).
- [0386] De préférence, l'ajout de colorant a lieu pendant la phase de refroidissement du mélange.
- [0387] Un autre objet encore est une composition prête à l'emploi qui résulte du mélange extemporané d'une composition cosmétique (A) telle que décrite ci-dessus et d'une composition oxydante (B).
- [0388] De préférence, les compositions (A) et (B) sont mélangées dans un rapport pondéral (A) / (B) allant de 0,1 à 5, mieux de 0,2 à 2.
- [0389] La composition oxydante (B) comprend un ou plusieurs agent(s) oxydant(s).
- [0390] L'agent oxydant mis en œuvre dans le cadre de l'invention est un agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air.
- [0391] Le ou lesdits agent(s) oxydant(s) sont choisis de préférence dans le groupe formé par le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.
- [0392] Tout particulièrement, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
- [0393] Le ou les agent(s) oxydant(s) peut(vent) représenter de 0,1 à 20 % en poids, de

préférence de 0,5 à 15 % en poids, mieux de 2 à 12 % en poids, par rapport au poids total de la composition oxydante (B).

- [0394] La présente invention a également pour objet un procédé de coloration/d'éclaircissement des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique telle que décrite précédemment, et en particulier une composition prête à l'emploi telle que définie précédemment résultant du mélange extemporané d'une composition cosmétique (A) telle que décrite ci-dessus et d'une composition oxydante (B) telle que décrite ci-dessus.
- [0395] En particulier, la composition cosmétique de l'invention ou la composition prête à l'emploi de l'invention est appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides.
- [0396] 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.
- [0397] A l'issue du procédé de coloration/d'éclaircissement, 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.
- [0398] Un autre objet de l'invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments, ou un kit de coloration/d'éclaircissement des fibres kératiniques, comprenant au moins deux compartiments :
- [0399] - un premier compartiment renfermant une composition (A) telle que décrite ci-avant ; et
- [0400] - un deuxième compartiment renfermant une composition oxydante (B) telle que décrite ci-avant.
- [0401] Selon une variante de l'invention, le kit comprend, en outre, un compartiment supplémentaire renfermant une composition supplémentaire comprenant un ou plusieurs agent(s) traitant(s).
- [0402] Les compositions du kit sont conditionnées dans des compartiments distincts, qui peuvent être accompagnés, éventuellement, de moyens d'application appropriés, identiques ou différents, tels que des pinceaux, des brosses, des éponges.
- [0403] Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratifs de la présente invention.
- [0404] EXEMPLES
- [0405] On a préparé une composition tinctoriale A selon l'invention et une composition A' comparative, à partir des ingrédients indiqués dans le tableau suivant. Les quantités indiquées sont exprimées en % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

[0406] [Tableaux1]

| Composition                                                                                                      | A (invention) | A' (comparatif) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| Métabilsulfite de sodium en poudre                                                                               | 0,22          | 0,22            |
| Monoéthanolamine                                                                                                 | 6,90          | 4,28            |
| Acide éthylène diamine tétracétique                                                                              | 0,20          | 0,20            |
| Dihydrochlorure de<br>1-Bêta-hydroxyéthoxy-2,4-diamino-benzène                                                   | 0,02          | 0,02            |
| 6-Hydroxy benzomorpholine                                                                                        | 0,033         | 0,033           |
| 1,3-Dihydroxybenzène (résorcinol)                                                                                | 0,67          | 0,67            |
| 1-Hydroxy-3-amino-benzène (m-aminophénol)                                                                        | 0,12          | 0,12            |
| 1-Méthyl-2,5-Diamino-benzène                                                                                     | 0,77          | 0,77            |
| Acide 12-hydroxystéarique                                                                                        | 15,00         | -               |
| Huile minérale                                                                                                   | 60,00         | 60,00           |
| Vitamine C : acide ascorbique                                                                                    | 0,12          | 0,12            |
| Eau                                                                                                              | Qs 100        | Qs 100          |
| Mélange d'alcools gras linéaires en C18-C24<br>(C20-22 alcohols)                                                 | -             | 4,60            |
| Palmitate de cétyle                                                                                              | -             | 2,00            |
| Polymère carboxyvinyle synthétisé dans le<br>mélange acétate d'éthyle/cyclohexane                                | -             | 0,1             |
| Propylène glycol                                                                                                 | -             | 10              |
| Glycerin                                                                                                         | -             | 5,00            |
| Alcool cetylstearylique (C16/C18) oxyéthyléné<br>(60 motifs d'oxyde d'éthylène (OE)) ether de<br>myristyl glycol | -             | 0,01            |
| Alcool décylque oxyéthyléné (5 OE)                                                                               | -             | 1,20            |
| Alcool oléique oxyéthyléné (20 OE)                                                                               | -             | 4,00            |
| Alcool oléique oxyéthyléné (10 OE)                                                                               | -             | 1,00            |

[0407] Une composition oxydante a été préparée à partir des ingrédients ci-dessous.

[Tableaux2]

| Composition oxydante       | Quantité        |
|----------------------------|-----------------|
| Peroxyde d'hydrogène       | 6               |
| Huile minérale             | 20              |
| PEG-4 rapeseedamide        | 1,2             |
| Steareth-20                | 5               |
| Alcool cétéarylique        | 6               |
| Polyquaternium-6           | 0,2             |
| Hexadimethrine chloride    | 0,15            |
| Glycérine                  | 0,5             |
| Stabilisants, séquestrants | qs              |
| Acide phosphorique         | Qs pH 2,2 ± 0,2 |
| Eau                        | Qs 100          |

[0408] Protocole :

[0409] La composition selon l'invention A et la composition comparative A' sont mélangées avec 1 fois leur poids de composition oxydante (6 % en poids de peroxyde d'hydrogène).

[0410] La composition A selon l'invention se mélange facilement avec l'oxydant.

[0411] Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux à 90% blancs naturels (BN) à raison de 10 g de mélange pour 1 g de cheveux et sur des mèches de cheveux à 90% blancs permanentés (BP) à raison de 10 g de mélange pour 1 g de cheveux.

[0412] Le mélange obtenu de la composition A avec l'oxydant s'applique facilement sur les mèches.

[0413] Après 30 minutes de temps de pause à 27°C, les cheveux sont rincés à l'eau, lavés avec un shampoing standard puis séchés.

[0414] Juste après séchage, on constate que les mèches traitées avec la composition A selon l'invention présentent un toucher propre. On constate également au toucher que la composition A selon l'invention apporte plus de soin que la composition A' comparative.

[0415] Résultats colorimétriques :

[0416] La coloration des mèches traitées avec chacune des compositions A et B selon le protocole décrit précédemment est évaluée à l'aide d'un spectrocolorimètre Minolta 2600D (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans le système

CIELab.

[0417] Dans ce système,  $L^*$  représente la clarté : plus la valeur de  $L^*$  est faible, plus la coloration obtenue est intense, puissante.

[0418] [Tableaux3]

|                                  | Composition A + oxydant (invention) | Composition A' + oxydant(comparatif) |
|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| $L^*$ sur BN (Blancs naturels)   | 16,3                                | 20,3                                 |
| $L^*$ sur BP (Blancs permanents) | 15,6                                | 18,2                                 |

[0419] La composition A selon l'invention conduit à une valeur de  $L^*$  plus faible que la composition comparative A', donc à une coloration plus intense, plus puissante par rapport à la composition comparative.

[0420] Test de rinçabilité :

[0421] Pour chacune des compositions A et A', 5 mèches ont été colorées selon le protocole décrit ci-dessus.

[0422] Pour chacune des compositions A et A', 5 experts ont évalué la rinçabilité selon le protocole détaillé ci-après, chaque expert évaluant la rinçabilité d'une mèche.

[0423] La mèche est placée une première fois verticalement sous un robinet d'eau dont la température est 35°C, avec un débit de 2 litres/min, pendant 5 secondes. Cela correspond à un 1<sup>er</sup> passage. Une évaluation de la rinçabilité est alors réalisée selon la notation définie ci-après en plaçant la mèche sur un papier absorbant.

[0424] 0 : il reste beaucoup de composition sur la mèche

[0425] 1 : il reste peu de composition sur la mèche

[0426] 2 : il ne reste pas de composition sur la mèche, il faut ouvrir la mèche pour en voir à l'intérieur de celle-ci

[0427] 3 : il ne reste pas de composition lorsqu'on ouvre la mèche, il faut essorer fortement celle-ci pour en voir sortir,

[0428] 4 : la mèche est rincée.

[0429] Tant que la mèche n'est pas notée 4 (mèche rincée), elle est de nouveau placée verticalement sous le robinet d'eau, selon les mêmes conditions qu'au premier passage, pour un nouveau passage, puis sa rinçabilité est de nouveau évaluée.

[0430] On a constaté que les mèches traitées avec la composition A selon l'invention étaient rincées après 4 passages sous l'eau alors que les mèches traitées avec la composition A' comparative sont rincées seulement après 6 passages sous l'eau.

[0431] La composition selon l'invention A présente une rinçabilité nettement améliorée par rapport à la composition comparative A'.

[0432] Ainsi, la composition selon l'invention A permet de diminuer le temps de rinçage et la quantité d'eau nécessaire à un rinçage optimal par rapport à la composition comparative A'.

[0433] Mesure de la contrainte seuil des compositions :

[0434] La mesure de la contrainte seuil permet de déterminer la valeur de contrainte à partir de laquelle un fluide à seuil commence à s'écouler. Cela permet d'évaluer les risques de coulure des compositions de coloration lors d'une application.

[0435] Les mesures de contrainte seuil ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotatif MCR 502 de chez ANTON PAAR, équipé d'un élément Peltier à air pour réguler la température à 25,0 °C. Une géométrie cône/plan avec un diamètre de 50 mm/1° (acier sablé à 5 µm) a été employée ainsi qu'un dispositif anti-évaporation afin d'éviter les phénomènes d'évaporation pendant la mesure. Le protocole de mesure est le suivant :

[0436] Le protocole de mesure utilisé est le suivant :

[0437] - Balayage logarithmique en contrainte de 0,5 Pa à 500 Pa en 3 minutes (360 points) et à 25,0°C.

[0438] La valeur de contrainte seuil, exprimée en Pa, est déterminée à l'aide de la méthode des tangentes et correspond au point d'intersection des deux droites.

[0439] Plus la contrainte seuil est élevée, plus les risques de coulure sont faibles.

[0440] On obtient les résultats suivants :

[0441] [Tableaux4]

| Formule                               | Composition A<br>(invention) | Composition A'<br>(comparatif) |
|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Valeur de la contrainte seuil<br>(Pa) | 60,8                         | 6,3                            |

[0442] En mélange avec la composition oxydante, la composition A selon l'invention présente une contrainte seuil beaucoup plus élevée que la composition comparative A'. Ainsi, l'invention présente moins de risques de coulure que la composition comparative A'.

[0443] On a aussi préparé une composition A1 selon l'invention et des compositions A1' et A1'' comparatives, à partir des ingrédients indiqués dans les tableaux suivants. Les quantités indiquées sont exprimées en % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

[0444]

[Tableaux5]

| Composition                                                                                                | A1<br>(invention) | A1'<br>(comparatif) | A1''<br>(comparatif) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| Monoéthanolamine                                                                                           | 6,90              | 4,35                | 4,26                 |
| Acide 12-hydroxystéarique                                                                                  | 15,00             | -                   | -                    |
| Huile minérale                                                                                             | 60,00             | 60,00               | 60,00                |
| Vitamine C : acide ascorbique                                                                              | -                 | 0,12                | 0,12                 |
| Métabilsulfite de sodium en poudre                                                                         | -                 | 0,22                | 0,22                 |
| Coco-glucoside                                                                                             | -                 | 3,016               |                      |
| Hydroxypropylguar                                                                                          | -                 | 1,00                |                      |
| PEG-40 hydrogenated castor oil                                                                             | -                 | 1,00                |                      |
| Acide éthylène diamine tétracétique                                                                        |                   | 0,20                | 0,20                 |
| Sodium lauryl sulfate                                                                                      | -                 | 1,24                |                      |
| Mélange d'alcools gras linéaires en C18-C24 (C20-22 alcohols)                                              | -                 |                     | 4,60                 |
| Palmitate de cétyle                                                                                        | -                 |                     | 2,00                 |
| Polymère carboxyvinyle synthétisé dans le mélange acétate d'éthyle/cyclohexane                             | -                 |                     | 0,10                 |
| Glycerin                                                                                                   | -                 |                     | 5,00                 |
| Alcool cetylstearylique (C16/C18) oxyéthyléné (60 motifs d'oxyde d'éthylène (OE)) ether de myristyl glycol | -                 |                     | 0,01                 |
| Alcool décylque oxyéthyléné (5 OE)                                                                         | -                 |                     | 1,08                 |
| Alcool oléique oxyéthyléné (20 OE)                                                                         | -                 |                     | 4,00                 |
| Alcool oléique oxyéthyléné (10 OE)                                                                         | -                 |                     | 1,00                 |
| Eau                                                                                                        | Qsp 100           | Qsp 100             | Qsp 100              |

[0445] Les compositions A1, A1' et A1'' ont été appliquées sur tête malléable puis rincées.

[0446] Le rinçage des cheveux traités avec la composition A1 selon l'invention est plus rapide que celui des cheveux traités avec les compositions A1' ou A1''.

[0447] En outre, un enrobage est présent jusqu'aux pointes des cheveux traités avec la com-

position A1 contrairement aux cheveux traités avec les compositions A1' ou A1''. On constate donc au toucher que la composition A1 selon l'invention apporte plus de soin que les compositions comparatives A1' et A1''.

[0448] Les compositions A2 selon l'invention et A2' comparative ont également été préparées à partir des ingrédients indiqués dans les tableaux suivants. Les quantités indiquées sont exprimées en % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

[Tableaux6]

| Composition                               | A2 (invention) | A2' (comparatif) |
|-------------------------------------------|----------------|------------------|
| Métabilsulfite de sodium en poudre        | 0,22           | 0,22             |
| Monoéthanolamine                          | 6,90           | 6,90             |
| Acide éthylène diamine tétracétique       | 0,20           | 0,20             |
| 1-Hydroxy-4-amino-benzène (p-aminophénol) | 0,10           | 0,10             |
| 6-Hydroxy benzomorpholine                 | 0,006          | 0,006            |
| 1,3-Dihydroxybenzène (résorcinol)         | 0,30           | 0,30             |
| 1-Hydroxy-3-amino-benzène (m-aminophénol) | 0,06           | 0,06             |
| 1-Méthyl-2,5-Diamino-benzène              | 0,23           | 0,23             |
| Acide 12-hydroxystéarique                 | 15,00          | 15,00            |
| Huile minérale                            | 20             | -                |
| Cétéaryl alcohol (C16/C18 50/50)          | -              | 20               |
| Vitamine C : acide ascorbique             | 0,12           | 0,12             |
| Eau                                       | Qs 100         | Qs 100           |

[0449] Pour chacune des compositions A2 et A2', 5 mèches ont été colorées selon le protocole décrit ci-dessus.

[0450] Pour chacune des compositions A2 et A2', 5 experts ont évalué la rinçabilité selon le protocole détaillé ci-dessus, chaque expert évaluant la rinçabilité d'une mèche.

[0451] On a constaté que les mèches traitées avec la composition A2 selon l'invention étaient rincées après 4 passages sous l'eau alors que les mèches traitées avec la composition comparative A2' sont rincées seulement après 8 passages sous l'eau.

[0452] La composition selon l'invention A2 présente une rinçabilité nettement améliorée par rapport à la composition comparative A2'.

[0453] Ainsi, la composition selon l'invention A2 permet de diminuer le temps de rinçage et la quantité d'eau nécessaire à un rinçage optimal par rapport à la composition comparative A2'.

[0454] De plus, on constate au toucher des mèches que la composition A2 selon l'invention apporte plus de soin que la composition comparative A2' tout de suite après rinçage, mais également après séchage des mèches au sèche-cheveux. La composition A2 selon l'invention conduit à un toucher proche et équivalent à celui obtenu avec un produit de soin classique, alors que la composition comparative A2' conduit à un toucher crissant des mèches sans toucher soin. De plus, lorsqu'on mélange la composition A2 selon l'invention avec l'oxydant, on arrive beaucoup plus rapidement et facilement à un mélange homogène que lors du mélange de la composition comparative A2' avec l'oxydant. Le mélange de la composition A2 et oxydant s'étale beaucoup plus facilement sur les mèches que le mélange de la composition comparative A2' avec l'oxydant.

## Revendications

- [Revendication 1] Composition cosmétique, de préférence aqueuse, comprenant :
- l'acide 12-hydroxystéarique,
  - une ou plusieurs amines organiques,
  - un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa), et
  - éventuellement un ou plusieurs colorants.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide 12-hydroxystéarique est présent en une quantité variant de 0,1 à 40% en poids, mieux de 1 à 30% en poids, et mieux encore de 5 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la ou les amines organiques sont choisies parmi les alcanolamines, le carbonate de guanidine et leurs mélanges, et mieux encore parmi la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, le carbonate de guanidine et leurs mélanges.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les amines organiques sont présentes en une quantité allant de 0,1 à 20% en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids, mieux de 2 à 8 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les corps gras liquides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa) sont choisis parmi les alcanes liquides en C6-C16, les hydrocarbures liquides à plus de 16 atomes de carbone, les huiles végétales de type triglycérides, les triglycérides synthétiques liquides, les alcools gras liquides, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, et leurs mélanges.
- [Revendication 6] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les corps gras liquides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa) sont choisis parmi l'huile de vaseline, les alcanes liquides en C6-C16, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les alcools gras liquides ou leurs mélanges et encore plus préférentiellement parmi l'huile de vaseline, les alcanes liquides en C6-C16, les po-

lydécènes.

- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les corps gras liquides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa) sont présents en une quantité allant de 10% à 90% en poids, de préférence de 15% à 80% en poids, mieux de 15% à 75% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs colorants choisi(s) parmi les colorants d'oxydation, de préférence parmi les paraphénylènediamines, les para-aminophénols, les dérivés pyrazoliques, les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, et leurs mélanges.
- [Revendication 9] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les colorants représentent de 0,0001 à 20 % en poids, de préférence de 0,001 à 15 % en poids, mieux de 0,01 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'eau en quantité allant de 5 à 80 % en poids, de préférence de 10 à 70 % en poids, mieux de 15 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs agents alcalins différents des amines organiques, de préférence choisi(s) parmi l'ammoniaque, les hydroxydes de sodium ou de potassium, le carbonate de sodium ou de potassium, le bicarbonate de sodium ou de potassium, et leurs mélanges.
- [Revendication 12] Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'agent ou les agents alcalin(s) différents des amines organiques est ou sont présents en une quantité variant de 0,01 à 30% en poids, de préférence de 0,1 à 20% en poids, et mieux de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 13] Procédé de préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :
- le mélange de l'acide 12-hydroxystéarique, d'une ou plusieurs amines organiques et éventuellement d'eau à une température allant de 60 à 80 °C,
  - l'ajout au mélange d'un ou plusieurs corps gras liquides à température

ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 105 Pa),

- le refroidissement du mélange, jusqu'à la température ambiante (25°C).

- [Revendication 14] Composition prête à l'emploi résultant du mélange extemporané d'une composition cosmétique (A) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, et d'une composition oxydante (B).
- [Revendication 15] Composition prête à l'emploi selon la revendication 14, caractérisée en ce que la composition oxydante (B) comprend un ou plusieurs agents oxydants, de préférence le peroxyde d'hydrogène, en particulier en une quantité allant de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 0,5 à 15 % en poids, mieux de 2 à 12 % en poids par rapport au poids total de la composition oxydante (B).
- [Revendication 16] Dispositif à plusieurs compartiments, ou kit de coloration des fibres kératiniques, comprenant au moins deux compartiments :
- un premier compartiment renfermant une composition (A) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ; et
  - un deuxième compartiment renfermant une composition oxydante (B) telle que définie dans la revendication 14 ou 15.
- [Revendication 17] Procédé de coloration/éclaircissement des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- [Revendication 18] Procédé de coloration/éclaircissement des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'étape d'application sur lesdites fibres d'une composition prête à l'emploi selon la revendication 14 ou 15.

# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

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

DATABASE GNPD [Online]  
MINTEL;  
27 novembre 2013 (2013-11-27),  
anonymous: "Lip Gloss",  
XP055664169,  
extrait de www.gnpd.com  
Database accession no. 2247441

DATABASE GNPD [Online]  
MINTEL;  
19 mars 2013 (2013-03-19),  
anonymous: "Lipgloss",  
XP055664174,  
extrait de www.gnpd.com  
Database accession no. 2022372

DATABASE GNPD [Online]  
MINTEL;  
23 avril 2019 (2019-04-23),  
anonymous: "Honey Almonds Lip Scrub",  
XP055664178,  
extrait de www.gnpd.com  
Database accession no. 6489951

WO 2018/096132 A1 (OREAL [FR])  
31 mai 2018 (2018-05-31)

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

NEANT

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

NEANT