

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 989 587

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

②① N° d'enregistrement national :

12 53752

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/72** (2013.01), **A 61 Q 5/10**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.04.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.10.13 Bulletin 13/43.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : RAPOLD PHILIPPE, GOGET CARO-
LINE et ALLARD DELPHINE.

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

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA & ASSOCIES.

⑤④ **PROCEDE DE COLORATION METTANT EN OEUVRE UN MELANGE COMPRENANT UN POLYMERE
EPAISSISSANT NON ASSOCIATIF ANIONIQUE, OBTENU A PARTIR D'UN DISPOSITIF AEROSOL ET
DISPOSITIF.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet un procédé de co-
loration des fibres kératiniques dans lequel on applique sur
lesdites fibres un mélange obtenu à partir :
d'une composition colorante comprenant au moins un
précurseur de colorant d'oxydation, et
d'une composition oxydante comprenant au moins un
agent oxydant chimique,
au moins l'une des compositions étant délivrée à partir
d'un récipient pressurisé,
le mélange des deux compositions comprenant un ou
plusieurs polymères épaississants non-associatifs anio-
niques,
ainsi qu'un dispositif approprié pour la mise en oeuvre
de ce procédé.

FR 2 989 587 - A1



**PROCEDE DE COLORATION METTANT EN ŒUVRE UN MELANGE
COMPRENANT UN POLYMERE EPAISSISSANT NON ASSOCIATIF ANIONIQUE,
OBTENU A PARTIR D'UN DISPOSITIF AEROSOL ET DISPOSITIF**

5 La présente invention a pour objet un procédé de coloration des fibres
kératiniques, telles que des cheveux mettant en œuvre un mélange comprenant un
ou plusieurs polymères épaississants non-associatifs anioniques, ledit mélange étant
obtenu à partir de deux compositions, dont l'une au moins se trouve conditionnée
dans un récipient pressurisé, ainsi qu'un dispositif approprié pour la mise en œuvre
10 de ce procédé.

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

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

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

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

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

 Les compositions de coloration peuvent se présenter sous différentes formes
telles que des lotions, des gels, des émulsions, des crèmes ou des mousses.

35 Ces compositions, en particulier les compositions comprenant des colorants
d'oxydation, sont évidemment sensibles à l'oxydation et contiennent de ce fait des
agents réducteurs ou antioxydants. Cette action de protection contre l'oxydation est

en outre renforcée grâce à l'atmosphère inerte qui est parfois employée lors du conditionnement de ces compositions.

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

Il existe dans le domaine de la coloration capillaire, des compositions qui sont conditionnées dans des récipients pressurisés et qui permettent d'éviter la mise en
10 contact de la composition avec l'air lors de leur utilisation, comme c'est par exemple décrit dans les documents US 2010/0236570 ou encore FR 2 048 629.

Cependant, la couverture des cheveux, en particuliers des cheveux blancs, reste encore à améliorer ainsi que la qualité galénique du produit issu du récipient pressurisé.

15 Il existe un besoin constant de développer des compositions de coloration d'oxydation, en particulier sous forme de mousse, faciles à préparer, à appliquer, qui restent suffisamment stables dans le temps et tout en conservant des propriétés tinctoriales performantes, notamment en terme de couverture des cheveux, plus particulièrement blancs, mais également d'intensité, d'homogénéité parfaitement et
20 de chromaticité de la coloration obtenue.

Ce but et d'autres sont atteints par la présente invention qui a pour objet un procédé de coloration de fibres kératiniques, dans lequel on applique sur lesdites fibres un mélange obtenu à partir :

- d'une composition colorante comprenant au moins un précurseur de colorant
25 d'oxydation, et
- d'une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant chimique,
- au moins l'une des compositions étant délivrée à partir d'un dispositif pressurisé,
- 30 • le mélange des deux compositions comprenant un ou plusieurs polymères épaississants non-associatifs anioniques.

Elle concerne également un dispositif approprié pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, comprenant :

- 35 • un premier récipient renfermant une composition colorante comprenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation, et
- un second récipient renfermant une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant chimique,

- l'un au moins des récipients étant pressurisé, de préférence les deux,
- un moyen permettant de délivrer les compositions;
- le mélange des deux compositions comprenant un ou plusieurs polymères épaississants non-associatifs anioniques.

5 De préférence, la composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention se trouve sous forme d'une mousse particulièrement agréable à appliquer.

Elle présente une texture légère et aérée, ce qui la rend particulièrement agréable à utiliser. Les qualités de la mousse sont suffisamment rémanentes dans le temps pour permettre une application du produit de coloration homogène et sans
10 coulure.

La composition de l'invention permet de conserver des propriétés tinctoriales telles que la puissance de la couleur, la résistance aux agents extérieurs (shampoings, transpiration, lumière) et la sélectivité, et tout particulièrement la
couverture des cheveux blancs.

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

Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine. Le terme « au moins un » associé à un ingrédient de la composition signifie « un ou plusieurs ».

20 Les termes oxyalkyléné, oxyéthyléné, oxypropyléné, glycérolé, couvrent respectivement des composés mono- ou poly- oxyalkylénés, oxyéthylénés, oxypropylénés, glycérolés sauf mention précise.

A moins qu'il n'en soit indiqué autrement, les teneurs des ingrédients présents dans les compositions sont indiqués en ne prenant pas en compte la teneur en gaz
25 propulseur(s).

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

Polymères épaississants non-associatifs anioniques

30 Comme indiqué auparavant, le mélange mis en œuvre dans le cadre de l'invention comprend une ou plusieurs polymères épaississants non-associatifs anioniques.

Par polymère non associatif, on entend au sens de la présente invention tout polymère ne contenant pas dans sa structure de chaîne grasse hydrocarbonée saturée ou insaturée comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.
35

Le polymère épaississant non-associatif anionique peut se trouver dans la composition colorante, dans la composition oxydante, ou dans les deux compositions simultanément.

Le polymère épaississant non-associatif anionique peut être choisi parmi les polymères anioniques à motifs sucres et en particulier :

I. les gommages naturelles à caractère anionique telles que celles appartenant aux familles suivantes :

5 a) les exsudats d'arbres ou d'arbustes dont :

. la gomme arabique (polymère ramifié de galactose, d'arabinose, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;

. la gomme ghatti (polymère issu d'arabinose, de galactose, de mannose, de xylose et d'acide glucuronique) ;

10 . la gomme karaya (polymère issu d'acide galacturonique, de galactose, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;

. la gomme tragacanth (ou adragante) (polymère d'acide galacturonique, de galactose, de fucose, de xylose et d'arabinose) ;

b) les gommages issues d'algues dont :

15 . les alginates (polymères d'acide mannuronique et d'acide glucuronique) ;

. les carraghénanes et les furcelleranes (polymères de galactose sulfate et d'anhydrogalactose sulfate) ;

c) les gommages microbiennes dont :

20 . la gomme de xanthane (polymère de glucose, de mannose acétate, de mannose / acide pyruvique et d'acide glucuronique) ;

. la gomme de gellane (polymère de glucose partiellement acylé, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;

II. Les dérivés anioniques de celluloses

25 Parmi les éthers de cellulose anioniques, on peut citer les carboxyalkylcelluloses et leurs sels. A titre d'exemple, on peut citer les carboxyméthylcelluloses, les carboxyméthylméthylcelluloses (par exemple Blanose 7M de la société AQUALON) et les carboxyméthylhydroxyéthylcelluloses et leurs sels de sodium.

III. les dérivés anioniques d'amidons

30 Ces composés sont obtenus à partir d'amidons naturels qui sont des macromolécules sous forme de polymères constitués de motifs élémentaires qui sont des unités anhydroglucose. Le nombre de ces motifs et leur assemblage permettent de distinguer l'amylose (polymère linéaire) et l'amylopectine (polymère ramifié). Les proportions relatives d'amylose et d'amylopectine, ainsi que leur degré de
35 polymérisation, varient en fonction de l'origine végétale des amidons.

Les molécules d'amidons utilisés dans la présente invention peuvent provenir d'une source végétale telle que les céréales, les tubercules, les racines, les légumes et les fruits. Ainsi, le ou les amidons peuvent provenir d'une source végétale choisie parmi le maïs, les pois, la pomme de terre, la patate douce, la banane, l'orge, le blé, le riz, l'avoine, le sagou, le tapioca et le sorgo. L'amidon est de préférence issu de la pomme de terre.

On peut également utiliser les hydrolysats des amidons cités ci-dessus.

Les amidons se présentent généralement sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau froide, dont la taille des particules élémentaires va de 3 à 100 microns.

Les amidons anioniques utilisés dans l'invention sont modifiés chimiquement par une ou plusieurs des réactions suivantes : prégélatinisation, oxydation, réticulation, estérification, traitements thermiques, au moins une de ces réactions conduisant à la formation de sites anioniques.

De manière plus particulière, ces réactions peuvent être réalisées de la façon suivante :

- prégélatinisation en faisant éclater les granules d'amidon (par exemple séchage et cuisson dans un tambour sécheur) ;

- oxydation par des oxydants forts conduisant à l'introduction de groupes carboxyle dans la molécule d'amidon et à la dépolymérisation de la molécule d'amidon (par exemple en traitant une solution aqueuse d'amidon par l'hypochlorite de sodium) ;

- réticulation par des agents fonctionnels capables de réagir avec les groupes hydroxyle des molécules d'amidon qui vont ainsi être liées entre elles (par exemple avec des groupes glycéryl et/ou phosphate) ;

- estérification en milieu alcalin pour le greffage de groupes fonctionnels, notamment acyl en C_1-C_6 (acétyl), hydroxyalkylés en C_1-C_6 (hydroxyéthyl, hydroxypropyl), carboxyalkyl .

On peut notamment obtenir par réticulation avec des composés phosphorés des phosphates de monoamidon (du type $Am-O-PO-(OX)_2$), des phosphates de diamidon (du type $Am-O-PO-(OX)-O-Am$) ou même de triamidon (du type $Am-O-PO-(O-Am)_2$) ou leurs mélanges.

X désigne notamment les métaux alcalins (par exemple sodium ou potassium), les métaux alcalinoterreux (par exemple calcium, magnésium), les sels

d'ammoniaque, les sels d'amines comme ceux de la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'amino-3 propanediol-1,2, les sels ammoniums issus des aminoacides basiques tels que la lysine, l'arginine, la sarcosine, l'ornithine, la citrulline.

- 5 Les composés phosphorés peuvent être par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate de sodium.

On peut ainsi utiliser des phosphates d'amidon, en particulier hydroxypropylé, ou des composés riches en phosphate d'amidon, en particulier hydroxypropylé,
10 comme les produits proposés sous les références PREJEL VA-70-T AGGL (phosphate de diamidon de manioc hydroxypropylé gélatinisé) ou PREJEL TK1 (phosphate de diamidon de manioc gélatinisé) ou PREJEL 200 (phosphate de diamidon de manioc acétylé gélatinisé) par la Société AVEBE ou STRUCTURE ZEA de NATIONAL STARCH (phosphate de diamidon de maïs hydroxypropylé gélatinisé).

- 15 Lorsque les amidons sont modifiés chimiquement par une réaction d'estérification, on peut obtenir des carboxyalkylamidons,

Les carboxyalkylamidons sont de préférence des carboxyalkyl (C_1 - C_4) amidon et leurs sels et plus particulièrement des carboxyméthylamidons et leurs sels.

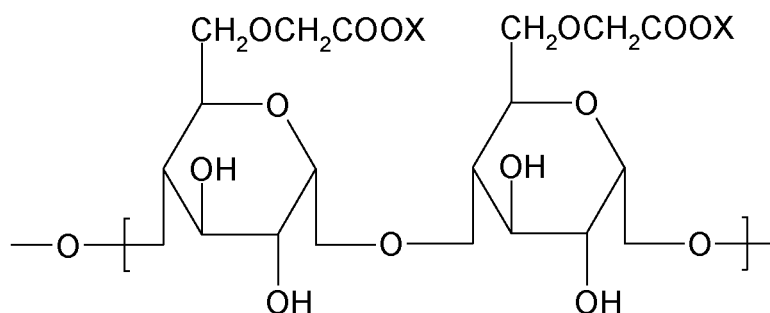
- Les sels sont notamment des sels de métal alcalin ou alcalinoterreux tels que
20 Na, K 1/2, Li, NH_4 , d'un ammonium quaternaire ou d'une amine organique telle que la mono, di ou triéthanolamine.

Les carboxyalkylamidons sont obtenus par greffage de groupements carboxyalkyl sur une ou plusieurs fonctions alcools de l'amidon, notamment par réaction d'amidon et de monochloroacétate de sodium en milieu alcalin.

- 25 Les groupements carboxyalkyl sont généralement fixés par l'intermédiaire d'une fonction éther, plus particulièrement sur le carbone 1.

Le degré de substitution va de préférence de 0,1 à 1 et plus particulièrement de 0,15 à 0,5. Le degré de substitution est défini selon la présente invention comme étant le nombre moyen de groupements hydroxyles substitués par un groupement
30 ester ou éther (en l'occurrence éther pour les carboxyméthylamidons) par unité monosaccharidique du polysaccharide.

Les carboxyalkylamidons comprennent de préférence des motifs de formule suivante:



X désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinoterreux tels que Na, K 1/2, Li, NH₄, un ammonium quaternaire ou une amine organique. De préférence, X désigne un ion Na⁺.

5 Les carboxyalkylamidons utilisables selon la présente invention sont de préférence les carboxyalkylamidons non prégélatinisés.

Les carboxyalkylamidons utilisables selon la présente invention sont de préférence les carboxyalkylamidons réticulés partiellement ou totalement.

10 Les carboxyalkylamidons utilisables selon la présente invention sont de préférence des sels de sodium de carboxyalkylamidons, en particulier un sel de sodium de carboxyméthylamidon de pomme de terre vendus notamment sous la dénomination PRIMOJEL par la société DMV International. Plus de 95% des particules de cet amidon ont un diamètre inférieur à 100 microns et plus particulièrement inférieur à 65 microns.

15 Le polymère épaississant non-associatif anionique peut être choisi parmi les polymères anioniques sans motifs sucres.

Parmi les polymères épaississants non associatifs sans motifs sucre utilisables, on peut citer les homopolymères ou copolymères réticulés d'acide acrylique ou méthacryliques, les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide seuls ou en mélanges.

Une première famille de polymères épaississants non associatifs convenable est représentée par les homopolymères réticulés d'acide acrylique.

25 Parmi les homopolymères de ce type, on peut citer ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société NOVEON ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société VSA.

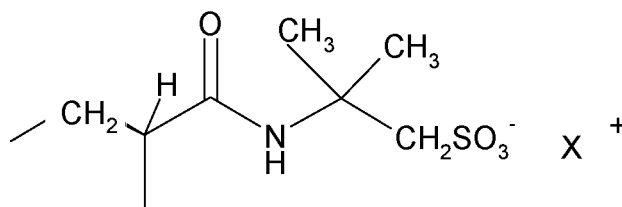
30 Les polymères épaississants non associatifs peuvent être aussi des copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylates d'alcools en C1-

C4 tels que le polymère vendu sous la dénomination AQUA SF1 par la société NOVEON ou ACULYN 33 par la société ROHM et HAAS.

Les polymères épaississants non associatifs peuvent être aussi des copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et d'acrylamide.

- 5 Les polymères épaississants non associatifs peuvent être choisis parmi les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide.

En ce qui concerne ces homopolymères et copolymères, qui peuvent être partiellement ou totalement neutralisés, on peut citer les polymères comprenant de
10 90 à 99,9 % en poids, par rapport au poids total du polymère, de motifs de formule (j) suivante :



(j)

- 15 dans laquelle X^+ désigne un cation ou un mélange de cations, ou un proton.

Plus particulièrement, les cations sont choisis parmi les métaux alcalins (comme le sodium, le potassium), les ions ammonium substitués ou non par un à trois radicaux alkyle, identiques ou différents, comprenant 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement porteur d'au moins un radical hydroxyle, les cations dérivant de la N-méthyl-glucamine, d'acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine. De
20 préférence, le cation est un ion ammonium ou sodium.

Par ailleurs, le polymère comprend de 0,01 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polymère, de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux insaturation éthyléniques (double liaison carbone-carbone).

- 25 Les monomères de réticulation ayant au moins deux insaturations éthyléniques sont choisis par exemple parmi l'éther diallylique, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, le (méth)acrylate d'allyle, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le tétrallyl-oxéthanoyle, le di(méth)acrylate de tétra- ou di-éthylèneglycol, la triallylamine, la
30 tétraallyléthylènediamine le triméthylolpropane-diallyléther, le triméthylolpropane triacrylate, le méthylène-bis(méth)acrylamide ou le divinylbenzène, les éthers

allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et / ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

5 Pour plus de détail au sujet de ces polymères, on pourra se reporter au document EP 815 828.

Parmi les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP 503 853 et l'on pourra se reporter à ce document pour ce qui a trait à ces polymères.

10 Ces polymères doivent être considérés comme anioniques.

De préférence, les polymères épaississants non-associatifs anioniques mis en œuvre dans le procédé selon l'invention sont les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique réticulé.

15 A titre d'exemple, on peut citer le produit commercial Carbopol 980 polymer vendu par la société Lubrizol.

Le ou les polymères épaississants non-associatifs anioniques représentent de préférence de 0,01 à 40% en poids, mieux de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total du mélange.

20 **Composition colorante**

Colorants

La composition colorante mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend au moins un précurseur de colorant d'oxydation.

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

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

30 Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-
35 (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 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 paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition. On peut aussi utiliser le 4,5-diamino 1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

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

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

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

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

35 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy benzène, l' α -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl

indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 2-amino-3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, leurs sels d'addition avec un acide, et leurs mélanges.

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

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

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

La composition colorante mise en œuvre dans le procédé selon l'invention peut contenir des colorants directs synthétiques ou naturels, cationiques ou non ioniques.

20 A titre d'exemple de colorants directs particulièrement convenables, on peut citer les colorants nitrés de la série benzénique ; les colorants directs azoïques ; azométhaniques ; méthaniques ; 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, porphyrines et les colorants directs naturels, seuls ou en
25 mélanges. En particulier, on peut citer les colorants directs azoïques ; méthaniques ; carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-(hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

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

Agent alcalin

35 Selon une variante préférée de l'invention, la composition colorante comprend au moins un agent alcalin.

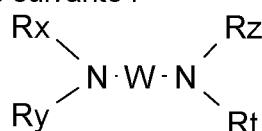
Cet agent peut être choisi parmi les agents alcalins minéraux ou organiques ou hybrides ou leurs mélanges.

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

- 5 Le ou les agents alcalins organiques sont de préférence choisis parmi les amines organiques dont le pK_b à 25°C est inférieur à 12, et de préférence inférieur à 10, encore plus avantageusement inférieur à 6. Il est à noter qu'il s'agit du pK_b correspondant à la fonction de basicité la plus élevée.

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

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



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

- 20 On peut citer à titre d'exemple de telles amines, le 1,3 diaminopropane, le 1,3 diamino 2 propanol, la spermine, la spermidine.

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

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

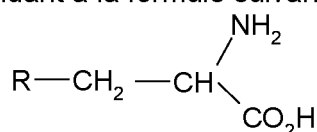
- 30 Parmi des composés de ce type, on peut citer la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N-diméthylaminoéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane.

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

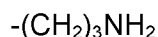
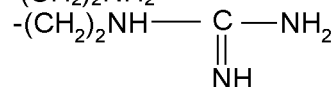
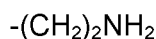
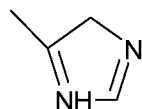
A titre d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine, la N-phénylalanine, la proline, la serine, la taurine la thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine.

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

De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule suivante :



où R désigne un groupe choisi parmi :



15

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

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

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

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

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

Plus particulièrement, la composition colorante mise en œuvre dans le procédé de l'invention contient à titre d'agent alcalin, de l'ammoniaque et/ou au moins une alcanolamine et/ou au moins un acide aminé basique, plus avantageusement, de l'ammoniaque et/ou au moins une alcanolamine. De préférence, l'agent alcalin est
5 choisi parmi l'ammoniaque, la monoéthanolamine, ou leur mélange.

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

Tensioactifs

La composition colorante peut en outre comprendre un ou plusieurs tensioactifs.

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

On entend par «agent tensioactif anionique», un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces
20 groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$, $-\text{OS}(\text{O})_2\text{OH}$, $-\text{OS}(\text{O})_2\text{O}^-$, $-\text{P}(\text{O})\text{OH}_2$, $-\text{P}(\text{O})_2\text{O}^-$, $-\text{P}(\text{O})\text{O}_2^-$, $-\text{P}(\text{OH})_2$, $=\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{P}(\text{OH})\text{O}^-$, $=\text{P}(\text{O})\text{O}^-$, $=\text{POH}$, $=\text{PO}^-$, les parties anioniques comprenant un contre ion cationique tel que un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou un ammonium.

25 A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques utilisables dans la composition colorante, on peut citer les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycérider-sulfates, les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alpha-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfo-succinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les
30 acylsarcosinates, les acylglutamates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et les N-acyltaurates, les sels de monoesters d'alkyle et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques, les acyllactylates, les sels d'acides D-galactoside-uroniques, les sels d'acides alkyl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl aryl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl amidoéther-carboxyliques, et les formes non
35 salifiées correspondantes de tous ces composés, les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 40 atomes de carbone et le groupe aryle désignant un groupe phényle.

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

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

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

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

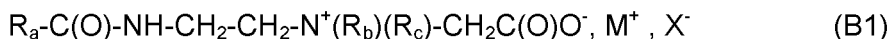
On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.

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

En particulier, on préfère utiliser les alkyl(C_{12} - C_{20})sulfates, les alkyl(C_{12} - C_{20})éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés. Mieux encore, on préfère utiliser le lauryl éther sulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène.

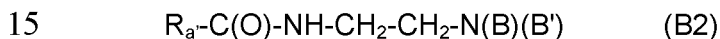
Le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, de préférence non siliconés, utilisables dans la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éventuellement quaternisées, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut citer en particulier les alkyl(C_8 - C_{20})bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C_8 - C_{20})amidoalkyl(C_3 - C_8)bétaïnes et les alkyl(C_8 - C_{20})-amidalkyl(C_6 - C_8)sulfobétaïnes.

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



Formule dans laquelle :

- R_a représente un groupe alkyle ou alcényle en C_{10} - C_{30} dérivé d'un acide R_aCOOH , de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle ;
- R_b représente un groupe bêta-hydroxyéthyle ; et
- R_c représente un groupe carboxyméthyle ;
- M^+ représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin, alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique, et
- X^- représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)- ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate ; ou alors M^+ et X^- sont absents ;



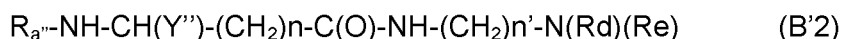
Formule dans laquelle :

- B représente le groupe $-CH_2-CH_2-O-X'$;
- B' représente le groupe $-(CH_2)_zY'$, avec $z = 1$ ou 2 ;
- X' représente le groupe $-CH_2-C(O)OH$, $-CH_2-C(O)OZ'$, $-CH_2-CH_2-C(O)OH$, $-CH_2-CH_2-C(O)OZ'$, ou un atome d'hydrogène ;
- Y' représente le groupe $-C(O)OH$, $-C(O)OZ'$, $-CH_2-CH(OH)-SO_3H$ ou le groupe $-CH_2-CH(OH)-SO_3-Z'$;
- Z' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
- R_a représente un groupe alkyle ou alcényle en C_{10} - C_{30} d'un acide $R_a-C(O)OH$ de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C_{17} et sa forme iso, un groupe en C_{17} insaturé.

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

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

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



Formule dans laquelle :

- 5 ▪ Y'' représente le groupe $-C(O)OH$, $-C(O)OZ''$, $-CH_2-CH(OH)-SO_3H$ ou le groupe $-CH_2-CH(OH)-SO_3-Z''$;
- Rd et Re, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;
- Z'' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou
10 alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
- $R_{a''}$ représente un groupe alkyle ou alcényle en $C_{10}-C_{30}$ d'un acide $R_{a''}-C(O)OH$ de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée.
- 15 ▪ n et n', indépendamment l'un de l'autre, désignent un nombre entier allant de 1 à 3.

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

20

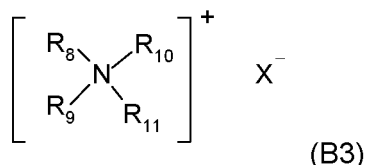
Parmi les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl(C_8-C_{20})bétaines telles que la cocobétaine, les alkyl(C_8-C_{20})amidoalkyl(C_3-C_8)bétaines telles que la cocamidopropylbétaine, les composés de formule (B'2) tels que le sel de sodium du lauryl amino succinate de diéthylaminopropyle (nom INCI : sodium diéthylaminopropyl cocoaspartamide) et leurs mélanges

25

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

30

A titre de sels d'ammonium quaternaire, on peut notamment citer, par exemple :
- ceux répondant à la formule générale (B3) suivante :



Formule dans laquelle :

35

- R_8 à R_{11} , identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe

aromatique tel que aryle ou alkylaryle, étant entendu qu'au moins un des groupes R_8 à R_{11} comportent de 8 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 24 atomes de carbone ; et

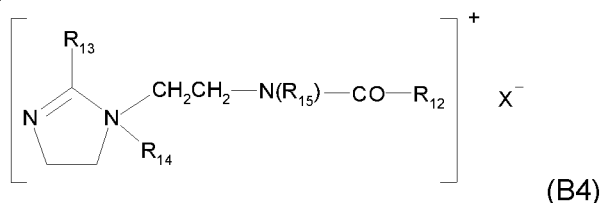
- X^- , représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)- ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate.

Les groupes aliphatiques de R_8 à R_{11} peuvent en outre comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes.

- 10 Les groupes aliphatiques de R_8 à R_{11} sont par exemple choisis parmi les groupes alkyle en C_1 - C_{30} , alcoxy en C_1 - C_{30} , polyoxyalkylène (C_2 - C_6), alkylamide en C_1 - C_{30} , alkyl(C_{12} - C_{22})amidoalkyle(C_2 - C_6), alkyl(C_{12} - C_{22})acétate, et hydroxyalkyle en C_1 - C_{30} , X^- est un contre ion anionique choisi parmi les halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)- ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates.

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

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



- 30 Formule dans laquelle :

- R_{12} représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif ;

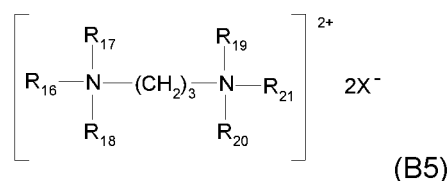
- R_{13} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone ;

- 35 ▪ R_{14} représente un groupe alkyle en C_1 - C_4 ;

- R₁₅ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ;
- X⁻ représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates.

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

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

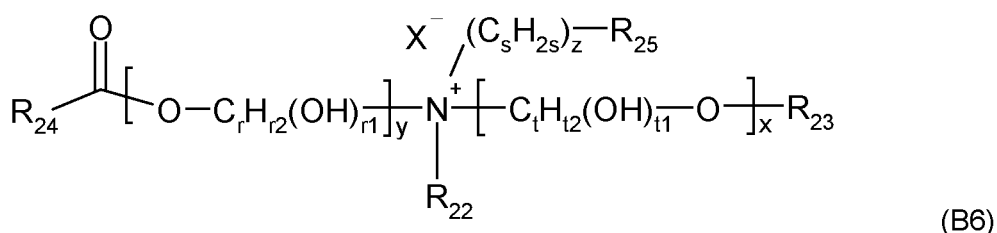


Formule dans laquelle :

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

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

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



Formule dans laquelle :

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

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

- R_{25} est choisi parmi :

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

- 15
- R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_7 - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
 - r , s et t , identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6,
 - r_1 et t_1 identiques ou différents, valant 0 ou 1 avec $r_2+r_1=2r$ et $t_1+t_2=2t$
 - y est un entier valant de 1 à 10,
 - x et z , identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10,
- 20
- X^- représente un contre ion anionique, organique ou inorganique,

sous réserve que la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R_{23} désigne R_{27} et que lorsque z vaut 0 alors R_{25} désigne R_{29} .

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

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

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

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

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

- 35
- Avantageusement, R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

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

Avantageusement, y est égal à 1.

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

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

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

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

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

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

- R_{25} est choisi parmi :

- le groupe $R_{28}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$
- l'atome d'hydrogène,

- R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_{13} - C_{17} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyle et alcényle en C_{13} - C_{17} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

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

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

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

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

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

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

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

Parmi les agents tensioactifs cationiques pouvant être présents dans la composition colorante, on préfère plus particulièrement choisir les sels de cétyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le chlorure de béhényltriméthylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium, et leurs mélanges.

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

encore plus particulièrement de 2 à 30, et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 1 à 30.

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

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

A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, ou glycérolés, on peut citer :

- les alkyl(C₈-C₂₄)phénols oxyalkylénés ;
- les alcools en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ou glycérolés,;
- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols ;
- les amides, en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol oxyéthylénés ;
- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non ;
- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, entre autres, seuls ou en mélanges.
- Les silicones oxyéthylénées et/ou oxypropylénées.

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

Conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés sont choisis parmi les alcools en C₈-C₃₀, oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, plus particulièrement de 2 à 50, encore plus particulièrement de 2 à 30; les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène.

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

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

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

De préférence, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques, anioniques ou amphotères. Plus particulièrement, le ou les tensioactifs additionnels présents dans la composition sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques.

De préférence, le ou les tensioactifs, lorsqu'il(s) est(sont) présents, est(sont) choisi(s) parmi les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, particulièrement oxyéthylénés, oxypropylénés, ou leur combinaison, plus particulièrement oxyéthylénés ; ou glycérolés, ou leurs mélanges.

Encore plus préférentiellement les tensioactifs non ioniques sont choisis parmi les esters de sorbitol oxyéthylénés, les alcools gras oxyéthylénés, les amides oxyéthylénées, les alcools gras glycérolés, et leurs mélanges.

Dans la composition colorante, la quantité du ou des agents tensioactifs, lorsqu'il(s) est(sont) présents, varie de préférence de 0,1 à 50 % en poids, mieux encore de 0,5 à 20 % en poids, par rapport au poids de ladite composition.

Milieu

Le milieu de la composition colorante selon l'invention est avantageusement un milieu aqueux. Il peut en outre comprendre un ou plusieurs solvants organiques.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les monoalcools ou les diols, linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl-2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol le butylèneglycol, le dipropylèneglycol et le propylèneglycol; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; les polyols à plus de deux fonctions hydroxyles tels que le glycérol ; les éthers de polyol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol,; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C₁-C₄,

comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

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

De préférence la composition colorante est aqueuse. Dans ce cas, elle comprend de préférence de 30 à 95% d'eau en poids, mieux de 40 à 90% d'eau en poids, encore mieux de 50 à 85% d'eau en poids par rapport au poids total de la
10 composition.

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

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

Corps gras

La composition de coloration peut éventuellement comprendre un ou plusieurs
20 corps gras.

Par « *corps gras* », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au
25 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
30 décaméthylcyclopentasiloxane.

Les corps gras de l'invention ne contiennent pas de groupements acide carboxylique salifiés ou non (COOH ou COO⁻).

Particulièrement, les corps gras de l'invention ne sont ni (poly)oxyalkylénés ni (poly)glycérolés.

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

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

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

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.

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

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

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

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

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

Comme huiles d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, utilisables
 5 dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :
 les huiles fluorées peuvent être choisies parmi le perfluorométhylcyclopentane et le
 perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC®
 PC1" et "FLUTEC® PC3" par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-
 diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le
 10 tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®" et "PF 5060®"
 par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination
 "FORALKYL®" par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le
 nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-
 trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la
 15 Société 3M.

Les alcools gras convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus
 particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés,
 comportant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de
 carbone. On peut citer par exemple l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur
 20 mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-
 hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique.

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

Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le
 béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate
 30 d'alkyle en C₁₂-C₁₅ ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de
 linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ;
 l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate
 d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ;
 l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le
 35 ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ;
 l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le
 stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle
 et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les

myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, de mirystyle, de stéaryle le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

- 5 Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C_4 - C_{22} et d'alcools en C_1 - C_{22} et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C_2 - C_{26} .

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de
 10 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
 15 dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprâte de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisononanoate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol.

 Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'éthyle, d'isopropyle, de mirystyle, de cétyle, de stéaryle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le
 20 palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle et l'isononanoate d'isononyle, l'octanoate de cétyle.

25 La composition colorante peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C_6 - C_{30} , de préférence en C_{12} - C_{22} . Il est rappelé 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
 30 monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

20

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

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

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

30

35

Les silicones utilisables dans la composition colorante 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 5.10^{-6} à $2,5m^2/s$ à $25^{\circ}C$ et de préférence 1.10^{-5} à $1m^2/s$.

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

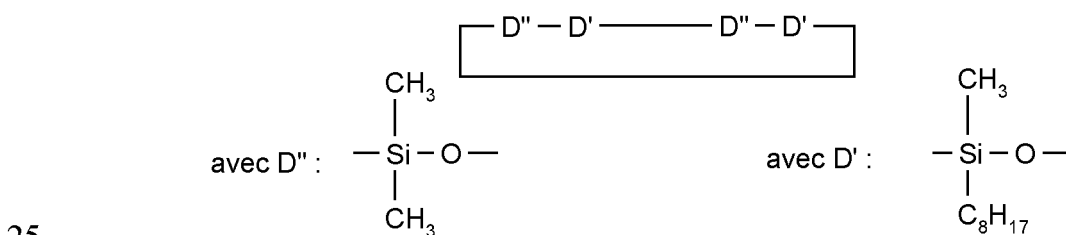
- 5 De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polysiloxanes organo-modifiés comportant au moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements aminés et les groupements alcoxy.

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

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre $60^{\circ}C$ et $260^{\circ}C$, et plus particulièrement encore parmi:

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

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



- On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;
- 30

(ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à $5.10^{-6}m^2/s$ à $25^{\circ}C$. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans

cette classe sont également décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

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

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

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

- les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
- les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;
- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité 60 000 mm²/s ;
- les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

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

Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C₁-C₂₀) siloxanes.

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

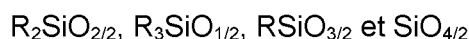
Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

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

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

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

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



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

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

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

Les silicones organomodifiées 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.

Outre, les silicones décrites ci-dessus les silicones organomodifiées peuvent être des polydiaryl siloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkylarylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment.

Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de 1.10⁻⁵ à 5.10⁻²m²/s à 25°C.

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

. les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;

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

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

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

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

- De préférence, le corps gras est un composé liquide à la température de 25°C et à la pression atmosphérique.

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

- De préférence, le corps gras est choisi parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides ou leurs mélanges.

- Dans une première variante de l'invention, la teneur totale en corps gras dans le mélange, lorsqu'il en contient, est inférieure à 20% en poids par rapport au poids total de la composition (mélange des compositions colorante et oxydante). Elle varie alors de préférence d'une teneur supérieure à 0 à 19%, mieux d'une teneur supérieure à 0 à 15% encore mieux d'une teneur supérieure à 0 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition (mélange des compositions colorante et oxydante).

- Dans une seconde variante de l'invention la teneur totale en corps gras est supérieure ou égale à 20% en poids par rapport au poids total de la composition (mélange des compositions colorante et oxydante). Elle varie alors de préférence de 20 à 80%, mieux de 30 à 75% encore mieux de 50 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition (mélange des compositions colorante et oxydante).

Autre adjuvants :

La composition colorante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration des cheveux, tels que par exemple des polymères cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges ; des agents épaississants minéraux comme notamment les argiles ; des sels d'ammonium comme le chlorure d'ammonium, l'acétate d'ammonium ; des agents antioxydants ou réducteurs comme l'acide ascorbique, l'acide érythorbique, le sulfite, bisulfite ou métabisulfite d'ammonium, le thiolactate d'ammonium ; des agents de pénétration, des agents séquestrants comme l'éthylènediamine tétraacétique ou ses sels ; des parfums ; des oxydes de titane ; des tampons ; des agents dispersants ; et des agents conservateurs, ou leurs mélanges.

Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

15

Composition oxydante

Agent oxydant chimique

La deuxième composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend également au moins un agent oxydant chimique.

Il est à noter que les agents oxydants présents dans la composition oxydante sont qualifiés de « chimiques », pour les différencier de l'oxygène de l'air.

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

La teneur en agent(s) oxydant(s) représente plus particulièrement de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 0,5 à 10 % en poids, par rapport au poids de la composition oxydante.

30

Tensioactifs

La composition oxydante peut en outre comprendre un ou plusieurs tensioactifs.

Particulièrement, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs anioniques, amphotères, zwitterioniques, cationiques ou non ioniques, et préférentiellement non ioniques. On pourra se reporter aux listes de composés de ce type données dans le cadre de la description de la composition colorante.

35

De préférence, ces tensioactifs, s'ils sont présents, sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques, plus particulièrement oxyalkylénés.

De manière encore plus préférée, les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés sont choisis parmi les alcools en C₈-C₃₀, oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50 et encore mieux de 2 à 30 ; les amides, en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50 et encore mieux de 2 à 30 ; les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène.

10 Dans la composition oxydante, la quantité du ou des agents tensioactifs, lorsqu'il(s) est(sont) présents, varie de préférence de 0,1 à 50 % en poids, mieux encore de 0,5 à 20 % en poids, par rapport au poids de ladite composition

Milieu

15 La composition oxydante est avantageusement une composition aqueuse. Elle peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi ceux listés auparavant ; ces derniers représentant plus particulièrement, lorsqu'ils sont présents, de 1 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition oxydante, et de préférence de 5 à 30 % en poids.

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

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

Autre adjuvants :

30 La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement, tels que par exemple des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques différents des polymères de l'invention ou leurs mélanges ; des agents séquestrants comme l'éthylènediamine tétraacétique ou ses sels ; des parfums ; et des agents conservateurs, ou leurs mélanges.

35 Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition oxydante.

Gaz propulseur

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, au moins l'une des compositions dans le procédé selon l'invention est obtenu à partir d'au moins un dispositif pressurisé. En d'autres termes, le mélange mis en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend (initialement) un ou plusieurs gaz propulseurs.

Il est à noter que dans le cadre de l'invention, le gaz propulseur peut être employé pour permettre l'expulsion de la ou des compositions, mais également pour en faciliter ou provoquer leur foisonnement.

Comme indiqué auparavant, au moins l'une des compositions comprend au moins un gaz propulseur, et de préférence les deux compositions comprennent au moins un gaz propulseur. En d'autres termes, le ou les gaz sont mélangés à la composition.

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

De préférence le ou les gaz propulseurs sont choisis parmi les alcanes et en particulier parmi le n-butane, le propane, l'isobutane et leurs mélanges.

Les gaz se trouvent sous pression, plus particulièrement au moins partiellement sous la forme de liquide.

Dans le cas préféré où chacune des compositions comprend au moins un gaz propulseur, ceux-ci peuvent être identiques ou différents, d'une composition à l'autre, que ce soit en nature du ou des gaz, qu'en leurs proportions respectives s'il s'agit de mélanges.

De préférence, la teneur en gaz propulseur(s) représente une teneur allant de 1 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 2 à 15 % en poids par rapport au poids de la composition dans laquelle il(s) se trouve(nt).

Dispositif

Le mélange appliqué sur les fibres est donc obtenu à partir du mélange des compositions colorante et oxydante décrites précédemment.

Le mélange peut être obtenu à partir d'un seul récipient pressurisé comprenant soit la composition oxydante soit la composition colorante telles que précédemment décrites, la dite composition étant mélangée avant emploi avec une composition (respectivement colorante ou oxydante) issue d'un récipient non pressurisé tel qu'un

flacon, un tube ; le mélange des deux compositions comprenant un ou plusieurs polymères épaississants non-associatifs anioniques

5 Le mélange peut également être obtenu à partir d'un seul récipient pressurisé comprenant la composition oxydante et la composition colorante telles que précédemment décrites dans deux poches séparées ; le mélange des deux compositions comprenant un ou plusieurs polymères épaississants non-associatifs anioniques

10 De préférence, ledit mélange mis en œuvre dans le cadre de l'invention est obtenu à partir d'un dispositif comprenant :

- un premier récipient renfermant la composition colorante précédemment décrite, et
- un second récipient renfermant la composition oxydante également décrite auparavant,
- 15 • l'un ou moins des récipients étant pressurisé, de préférence les deux récipients étant pressurisés,
- un moyen permettant de délivrer les compositions;
- le mélange des deux compositions comprenant un ou plusieurs polymères épaississants non-associatifs anioniques.

20 De préférence, chaque récipient est surmonté d'un moyen permettant de délivrer chaque composition.

L'un ou les deux récipients peuvent être à parois rigides et contenir la composition.

25 En variante, l'un ou les deux récipients peuvent être à parois rigides et renfermer une poche à paroi souple qui contient la composition.

Selon ce mode de réalisation, soit la composition colorante est dans une poche, soit la composition oxydante est dans une poche, soit les deux.

30 Selon cette configuration, la composition dans la poche peut ne pas comprendre de gaz propulseur, ce dernier se trouvant dans le volume défini entre les parois rigides du récipient et la poche.

De préférence, la composition contenue dans la poche comprend elle aussi au moins un gaz propulseur.

35 Selon une autre variante, le dispositif comprend un premier récipient à parois rigides qui contient l'une ou l'autre des compositions colorante ou oxydante, le premier récipient à parois rigides renfermant une poche souple qui elle contient l'autre des compositions colorante ou oxydante et qui constitue un second récipient.

Selon une autre variante, préférée, le dispositif comprend deux récipients à parois rigides, de préférence sans poche, chacun contenant une composition.

Le dispositif comprend un moyen permettant de délivrer les compositions, le moyen comprenant au moins une valve de distribution qui surmonte le(s) récipient(s).

De préférence, le moyen permettant de délivrer les compositions comprend
5 deux valves de distribution, chaque valve surmontant un récipient.

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

Lorsque le dispositif comprend un premier récipient à parois rigides qui
10 renferme une poche souple, une seule valve est prévue pour délivrer les deux compositions. La valve est alors munie de deux orifices d'entrée, l'un des orifices pouvant communiquer avec l'intérieur de la poche et l'autre avec le volume défini entre la poche et les parois rigides du récipient.

Lorsque les récipients ne renferment pas de poche, ils sont munis d'un tube
15 plongeur permettant d'acheminer la composition vers l'orifice d'entrée de la valve de distribution.

Lorsque les récipients renferment une poche, l'orifice d'entrée de la valve débouche dans la poche.

20 Le dispositif peut comprendre au moins un diffuseur qui coiffe la ou les valves. Selon une première variante, le dispositif comprend un diffuseur unique qui coiffe les deux valves. Selon une deuxième variante, le dispositif comprend deux diffuseurs, chacun coiffant de façon indépendante une valve.

Le bouton-poussoir peut faire partie du diffuseur.

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

Lorsque le dispositif comprend deux diffuseurs, chacun des diffuseurs est muni d'un conduit d'acheminement de la composition entre l'orifice de sortie de la valve et un orifice de distribution.

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

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

Selon un deuxième mode de réalisation, les deux conduits aboutissent dans une chambre de mélange, de laquelle un seul conduit est dirigé vers un unique orifice

de distribution. Selon cette configuration, le mélange des compositions est réalisé juste avant son expulsion du dispositif.

De préférence, les deux conduits débouchent directement chacun sur un orifice de distribution.

5

Lorsque le dispositif comprend deux diffuseurs, à savoir qu'il comprend deux récipients surmontés chacun d'une valve et d'un diffuseur qui lui sont propres, les deux récipients peuvent être libres l'un par rapport à l'autre, c'est-à-dire non solidarisés.

10

En variante, les deux récipients peuvent être solidarisés, par exemple au moyen d'une enveloppe externe recouvrant en partie des récipients (notamment film thermoformé, enveloppe rigide métallique ou plastifiée), ou bien encore au moyen d'encoches réalisées dans la paroi externe de chaque récipient permettant leur accrochage.

15

Lorsque le dispositif comprend un unique diffuseur qui coiffe les deux valves, celui-ci permet de solidariser les deux récipients. On peut en outre prévoir également dans ce cas une enveloppe externe recouvrant en partie les récipients.

Conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, le dispositif comprend deux récipients solidarisés, le dispositif permettant de délivrer les compositions de manière concomitante, par l'intermédiaire d'un ou de préférence deux orifices de distribution.

20

De préférence, selon ce mode de réalisation, les deux récipients sont à parois rigides, une valve de distribution surmontant chacun des récipients, un unique diffuseur coiffant les deux valves.

25

Bien évidemment, les dispositifs sont conçus de telle manière que les compositions colorante et oxydante soient mises en contact au moment de l'application du mélange obtenu.

30

Mélange

Avantageusement, le mélange de la composition colorante et de la composition oxydante, mis en œuvre dans le procédé selon l'invention, et qui est appliqué sur les fibres, se trouve sous forme d'une mousse qui est donc produite juste avant son application.

35

Plus particulièrement, la composition colorante qui est délivrée (obtenue) à partir d'un compartiment pressurisé se trouve sous forme d'une crème, d'un gel, d'une mousse, de préférence sous forme d'une mousse.

Par ailleurs, la composition oxydante qui est délivrée (obtenue) à partir d'un compartiment pressurisé se trouve sous forme d'une crème, d'un gel, d'une mousse, de préférence sous forme d'une mousse.

5 Le pH du mélange des compositions colorante et oxydante est avantageusement compris entre 3 et 12, de préférence entre 5 et 11, préférentiellement entre 7 et 11 bornes comprises.

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

Dans la pratique le rapport pondéral composition colorante/composition oxydante dans le mélange distribué varie de 0.25 à 4 et de préférence de 0.5 à 2.

15 Encore plus préférentiellement, ce rapport est de 1.

Le procédé de coloration selon l'invention consiste à appliquer le mélange ainsi obtenu, sur les fibres kératiniques humaines, sèches ou humides pendant un temps suffisant pour développer la coloration souhaitée.

20 De préférence, le mélange obtenu selon le procédé selon l'invention est appliqué sur les fibres kératiniques sous la forme d'une mousse.

Le procédé de coloration est généralement mis en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C) et jusqu'à des températures pouvant atteindre 60°C à 80°C.

25 Après un temps de pause d'une minute à une heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes, les fibres kératiniques sont rincées à l'eau, subissent éventuellement un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau.

L'exemple suivant sert à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

30

EXEMPLE

35 Les compositions suivantes sont préparées.

Composition colorante (teneurs exprimées en g% en l'état):

Nom chimique	Concentration
acide laurique	3
alcool laurique oxyéthyléné (12 OE) ¹⁾	7
alcool cetylstearylique (C16/C18 50/50) ²⁾	11,5
distearate de glycol	2
alcool oléocétylique oxyéthyléné (30 OE) ³⁾	4
alcool décylrique oxyéthyléné (3 OE) 90% ⁴⁾	10
silice pyrogénée a caractère hydrophobe ⁵⁾	1,2
monoéthanolamine pure	1,2
poly[dichlorure de (diméthyliminio)-1,3-propanediyl(diméthyliminio)-1,6-hexanediyl] en solution aqueuse à 60 %. ⁶⁾	5
copolymere chlorure de dimethyl diallyl ammonium / acide acrylique (80/20) en solution aqueuse ⁷⁾	3,7
propylène glycol	10
polymere carboxyvinylique synthetise dans le mélange acétate d'éthyle/cyclohexane 98% ⁸⁾	0,4
acide diéthylène triamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40 %	2
vitamine C en poudre fine	0,25
oxyde de titane (anatase non traité) enrobé de poly dimethylsiloxane (98/2)	0,15
parfum	0,75
métabisulfite de sodium en poudre	0,71
1,4-diamino-benzène	0,45
1-hydroxy-4-amino-benzène	0,7
1,3-dihydroxybenzène	0,15
1-hydroxy-3-amino-benzène	0,2
2-amino-3-hydroxypiridine	0,1
1-methyl-2-hydroxy-4-beta-hydroxyethylamino-benzène	0,1
2-methyl-1,3-dihydroxybenzène	0,7
ammoniaque (concentration 20% en ammoniac)	11,1
eau désionisée	QSP

¹⁾ vendu sous la dénomination commerciale REWOPAL 12 par la société EVONIK

5 ²⁾ vendu sous la dénomination commerciale LANETTE O OR par la société COGNIS

³⁾ vendu sous la dénomination commerciale EUMULGIN O 30 par la société COGNIS

⁴⁾ vendu sous la dénomination commerciale EUMULGIN BL 309 par la société COGNIS

⁵⁾ vendue sous la dénomination commerciale AEROSIL R 972 par la société EVONIK

5 ⁶⁾ vendu sous la dénomination commerciale MEXOMERE PO par la société CHIMEX

⁷⁾ vendu sous la dénomination commerciale MERQUAT 280 par la société NALCO

⁸⁾ vendu sous la dénomination CARBOPOL 980 POLYMER par la société LUBRIZOL

Composition oxydante (teneurs exprimées en g% en l'état) :

10

Nom chimique	Concentration
MONOETHANOLAMIDE D'ACIDE ALKYL (C13/C15 70/30 50 % LINEAIRE) ETHER CARBOXYLIQUE (2 OE) ⁹⁾	1,3
GLYCEROL	0,5
PYROPHOSPHATE TETRA-SODIQUE, 10 H ₂ O	0,04
SALICYLATE DE SODIUM	0,035
ACIDE ETIDRONIQUE, SEL TETRASODIQUE EN SOLUTION AQUEUSE A 30 %	0,6
PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION A 50 % (EAU OXYGENEE 200 VOL.)	12
ACIDE PHOSPHORIQUE	0
EAU DESIONISEE	QSP
ALCOOL CETYLSTEARYLIQUE (C16/C18 30/70) ¹⁰⁾	8
ALCOOL CETYLSTEARYLIQUE OXYETHYLENE (33 OE) ¹¹⁾	1,4

⁹⁾ vendu sous la dénomination commerciale AMIDET A15/LAO 55 par la société KAO

¹⁰⁾ vendu sous la dénomination commerciale NAFOL 1618 S par la société SASOL

¹¹⁾ vendu sous la dénomination commerciale SIMULSOL CS ECAILLES par la société SEPIC

15

Chacune des compositions ci-dessus est conditionnée dans un récipient aérosol en présence des gaz propulseurs suivants, dans le ratio pondéral composition/gaz propulseurs de 94/6.

20

- Composition colorante : 50% propane, 35% n-butane, 15% i-butane
- Composition oxydante : 25% propane, 40% n-butane, 35% i-butane

Les deux aérosols sont solidarisés via une tête de distribution incorporant les deux canaux de distribution issus des deux récipients pressurisés, le mélange des deux compositions dans un rapport pondéral de 1/1 ne s'effectuant qu'immédiatement après la sortie de la tête de distribution.

5

Le mélange résultant est laissé sur les fibres pendant 30 minutes à température ambiante (25°C). On obtient une nuance naturelle, claire couvrant bien les cheveux blancs.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de coloration de fibres kératiniques dans lequel on applique sur
lesdites fibres un mélange obtenu à partir :
 - d'une composition colorante comprenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation, et
 - d'une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant chimique,
 - au moins l'une des compositions étant délivrée à partir d'un récipient pressurisé,
 - le mélange des deux compositions comprenant un ou plusieurs polymères épaississants non-associatifs anioniques.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère épaississant non-associatif anionique est choisi parmi les polymères anioniques à motifs sucres.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère épaississant non-associatif anionique est choisi parmi les gommes naturelles anioniques telles que la gomme arabique; la gomme ghatti; la gomme karaya; la gomme tragacanthé; les alginates ; les carraghénanes et les furcelleranes ; la gomme de xanthane; la gomme de gellane.
4. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère épaississant non-associatif anionique est choisi parmi les dérivés de celluloses anioniques et en particulier les carboxyalkylcelluloses.
5. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère épaississant non-associatif anionique est choisi parmi les dérivés anioniques d'amidons et en particulier les phosphates d'amidons et les carboxyalkylamidons.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère épaississant non-associatif anionique est choisi parmi les polymères anioniques sans motifs sucres.

- 5 7. Procédé selon les revendications 1 ou 6, caractérisé en ce que le polymère épaississant non-associatif anionique est choisi parmi les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères réticulés d'acide acrylique ou méthacrylique avec des esters d'acide (meth)acrylique et d'alcools en C₁-C₄, ou avec l'acrylamide, les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide, ou leurs mélanges.
- 10 8. Procédé selon les revendications 1 ou 6 ou 7, caractérisé en ce que le polymère épaississant non-associatif anionique est choisi parmi les homopolymères ou copolymères réticulés d'acide acrylique ou méthacrylique.
- 15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le ou les polymères épaississants non-associatifs anioniques représentent de 0,01 à 40% en poids, mieux de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total du mélange.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les précurseurs de colorant d'oxydation sont choisis parmi les bases d'oxydation et les coupleurs.
- 25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les récipients comprennent au moins un gaz propulseur choisi parmi les hydrocarbures volatiles, éventuellement halogénés, par exemples le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane et leurs dérivés halogénés ; le dioxyde de carbone, l'oxyde nitreux, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé, seuls ou en mélanges de préférence parmi les alcanes, encore plus préférentiellement parmi le n-butane, le propane, l'isobutane et leurs mélanges.
- 30 12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le ou les gaz propulseurs représentent une teneur allant de 1 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 2 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition.
- 35

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que la composition colorante et la composition oxydante comprennent chacune au moins un gaz propulseur identique ou différent.
- 5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés et les peracides et leurs précurseurs ; et de préférence le peroxyde d'hydrogène.
- 10 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition colorante comprend au moins un agent alcalin, plus particulièrement choisi parmi l'ammoniaque, les alcanolamines et les acides aminés, ou leurs mélanges ; de préférence l'ammoniaque, les alcanolamines et leurs mélanges.
- 15 16. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le ou les agents alcalins représentent une teneur allant de 0,01 à 30 % en poids, de préférence de 0,1 à 20 % en poids, plus particulièrement de 1 à 10% en poids, par rapport au poids de la composition colorante.
- 20 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition colorante et/ou la composition oxydante comprend au moins un tensioactif, choisi parmi les tensioactifs. anioniques, amphotères, zwitterioniques, cationiques ou non ioniques, et préférentiellement non ioniques.
- 25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition colorante et la composition oxydante se trouvent chacune dans un récipient différent, constituant un dispositif pressurisé unique, permettant de délivrer les deux compositions.
- 30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la composition colorante et la composition oxydante se trouvent chacune dans un récipient pressurisé différent, les récipients étant éventuellement solidarisés et permettant de délivrer les compositions de manière concomitante, par l'intermédiaire d'un ou deux orifices de distribution.
- 35

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange de la composition colorante et de la composition oxydante a lieu après l'orifice de distribution.
- 5 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange de la composition colorante et de la composition oxydante, qui est appliqué sur les fibres, se trouve sous la forme d'une mousse.
- 10 22. Dispositif approprié pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend :
- un premier récipient renfermant une composition colorante comprenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation, et
 - 15 • un second récipient renfermant une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant chimique,
 - l'un au moins des deux récipients étant pressurisé, de préférence les deux récipients étant pressurisés,
 - un moyen permettant de délivrer les compositions;
 - 20 • le mélange des deux compositions comprenant un ou plusieurs polymères épaississants non-associatifs anioniques.
23. Dispositif selon la revendication 22, dans lequel chaque récipient est surmonté d'un moyen permettant de délivrer chaque composition.
- 25 24. Dispositif selon les revendications 22 ou 23, dans lequel les récipients sont solidarisés, le dispositif permettant de délivrer les compositions de manière concomitante, par l'intermédiaire d'un ou de préférence deux orifices de distribution.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 766261
FR 1253752

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	GB 1 125 528 A (HANS SCHWARZKOPF) 28 août 1968 (1968-08-28) * page 2, colonne 1, ligne 13 - ligne 30 * * exemples I-IV * * revendication 1 * -----	1-24	A61K8/72 A61Q5/10 A61K8/04F A61K8/73 A61K8/81K A61Q5/10
X	EP 1 645 264 A1 (KPSS KAO GMBH [DE]) 12 avril 2006 (2006-04-12) * revendications 1-10 * * alinéa [0065] * -----	1-24	
X	DE 10 2007 056935 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 28 mai 2009 (2009-05-28) * alinéas [0001], [0332] * * revendications 1-12 * -----	1-24	
A	US 2010/236570 A1 (FUJINUMA HIROYUKI [JP] ET AL) 23 septembre 2010 (2010-09-23) * le document en entier * -----	1-24	
A	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; mars 2012 (2012-03), "Mousse Hair Color", XP002692660, Database accession no. 1765617 * le document en entier * -----	1-24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 février 2013		Briand, Benoit	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1253752 FA 766261

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-02-2013**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1125528	A	28-08-1968	AT 301439 B	11-09-1972
			BE 694898 A	14-08-1967
			CH 480066 A	31-10-1969
			DE 1617825 A1	05-01-1972
			DK 120652 B	28-06-1971
			FR 1516379 A	08-03-1968
			GB 1125528 A	28-08-1968
			NL 6703438 A	04-09-1967
			SE 353460 B	05-02-1973

EP 1645264	A1	12-04-2006	AT 486562 T	15-11-2010
			EP 1645264 A1	12-04-2006

DE 102007056935	A1	28-05-2009	DE 102007056935 A1	28-05-2009
			EP 2062616 A1	27-05-2009

US 2010236570	A1	23-09-2010	AUCUN	
