

⑤④ PROCÉDE DE COLORATION DE FIBRES KERATINIQUES AVEC TROIS COMPOSITIONS
DISTINCTES.

②② Date de dépôt : 30.06.17.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 04.01.19 Bulletin 19/01.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 06.11.20 Bulletin 20/45.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : LAHAYE AGATHE, LEPTAZ
DOMINIQUE et AGACH MICKAEL.

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

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL Société anonyme.



PROCEDE DE COLORATION DE FIBRES KERATINIQUES AVEC TROIS COMPOSITIONS DISTINCTES.

- 5 La présente invention a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques consistant à appliquer sur les fibres un mélange : d'une composition (A) comprenant un polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène particulier et un polymère cationique, d'une composition (B) comprenant un agent alcalinisant et un colorant d'oxydation et d'une composition C oxydante.
- 10 Cette invention a également pour objet dispositif à plusieurs compartiments comprenant les compositions (A), (B) et (C) telles que définies précédemment.

Depuis longtemps, de nombreuses personnes cherchent à modifier la couleur de leurs cheveux et en particulier à masquer leurs cheveux blancs.

- 15 L'un des modes de coloration est la coloration dite permanente ou d'oxydation qui met en œuvre des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation
- 20 oxydative à des composés colorés.

- Les procédés de coloration permanente consistent donc à employer avec la composition tinctoriale, une composition aqueuse comprenant au moins un agent oxydant, en condition de pH alcalin dans la grande majorité des cas. Cet agent oxydant a pour rôle, au moins en partie, de dégrader la mélanine des cheveux, ce
- 25 qui, en fonction de la nature de l'agent oxydant présent, conduit à un éclaircissement plus ou moins prononcé des fibres. L'agent oxydant employé est généralement le peroxyde d'hydrogène.

- La coloration d'oxydation, doit satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir
- 30 des nuances dans l'intensité souhaitée et présentant une bonne tenue face aux agressions extérieures telles que la lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les frottements.

- Les colorations doivent également être puissantes et permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectives possibles, c'est-à-dire permettre
- 35 d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui comporte en général des zones différemment sensibilisées (c'est-à-dire abîmées) de sa pointe à sa racine.

Les compositions obtenues doivent, en outre, présenter de bonnes propriétés de mélange et d'application, et notamment de bonnes propriétés rhéologiques pour ne pas couler, lors de leur application, sur le visage, le cuir chevelu, ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre.

- 5 Enfin les colorations doivent respecter autant que possible l'intégrité des fibres kératiniques et conférer aux dites fibres les propriétés cosmétiques les meilleures possibles.

De nombreuses tentatives ont été faites dans le domaine de la coloration capillaire afin d'améliorer les propriétés tinctoriales, à l'aide, par exemple, d'adjuvants.

- 10 Cependant, le choix de ces adjuvants est délicat dans la mesure où ils doivent améliorer les propriétés tinctoriales des compositions tinctoriales sans nuire aux autres propriétés de ces compositions. En particulier, ces adjuvants ne doivent pas nuire à la stabilité des compositions, aux propriétés d'application de la coloration, notamment et aux propriétés cosmétiques des fibres colorées.

- 15 On cherche donc à améliorer les qualités d'usage de ces compositions, notamment d'application et de répartition sur les fibres kératiniques, en particulier au niveau du caractère mouillant, de l'adhérence aux racines et de la facilité d'allongement du mélange le long des mèches de cheveux, ainsi que les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques, en particulier en termes de démélage et de
20 toucher .

On cherche également à obtenir des compositions de coloration performantes d'un point de vue des propriétés tinctoriales.

- La présente invention a pour but de pallier aux inconvénients de l'art antérieur et donc de proposer des compositions colorantes qui présentent de bonnes
25 qualité d'usage, en particulier de bonnes propriétés d'application et de répartition et de bonnes propriétés tinctoriales.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux consistant à :

- 30 a) mélanger de façon extemporanée au moment de l'emploi au moins trois compositions distinctes (A), (B) et (C) puis
b) à appliquer ledit mélange sur les fibres kératiniques ;
- la composition (A) comprenant au moins un polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène de structure suivante

- 35
$$\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_a-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_b-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_a-\text{OH},$$

dans laquelle a, a' vont de 2 à 150, et b va de 1 à 100, et au moins un polymère cationique

-la composition (B) comprenant au moins un agent alcalinisant et au moins un colorant d'oxydation et

- la composition (C) comprenant au moins un agent oxydant chimique,

la composition (B) et/ou la composition (C) comprenant au moins un corps gras,

- 5 en une teneur totale en corps gras d'au moins 20% en poids par rapport au poids total de la composition (B) et/ou (C) et/ ou le mélange des trois compositions (A) + (B) + (C) comprenant au moins un corps gras en une teneur totale en corps gras d'au moins 20 % en poids par rapport au poids total dudit mélange .

- 10 Le mélange des compositions issu du procédé selon l'invention présente de bonnes qualité d'usage, notamment d'application et de répartition sur les fibres kératiniques, en particulier les cheveux, notamment il est facile à utiliser, ne coule pas et permet un étalement et une répartition faciles et homogènes le long des cheveux.

- 15 Le procédé selon l'invention permet de plus d'obtenir des couleurs colorations puissantes, intenses, chromatiques et/ou peu sélectives, c'est-à-dire des colorations qui sont homogènes le long de la fibre.

En outre les fibres kératiniques sont plus lisses au toucher, plus douces, plus souples et se démêlent plus facilement.

- 20 L'invention a de même pour objet un dispositif comprenant au moins trois compartiments contenant dans un premier compartiment la composition **(A)** telle que définie précédemment, dans un deuxième compartiment la composition **(B)** telle que définie précédemment et dans un troisième compartiment la composition **(C)** telle que définie précédemment.

- 25 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.

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

L'expression, « *au moins un(e)* » est équivalente à « *un(e) ou plusieurs* ».

- 35 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 moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants

organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane. Les corps gras de l'invention ne sont ni
 5 polyoxyalkylénés ni polyglycérólés.

Par « *agent oxydant* » ou « *agent oxydant chimique* » selon l'invention, on entend un agent oxydant autre que l'oxygène de l'air.

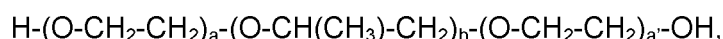
Procédé de coloration de l'invention

10

Le procédé de coloration selon l'invention consiste à :

- a) mélanger de façon extemporanée au moment de l'emploi au moins trois compositions distinctes (A), (B) et (C) puis
- b) à appliquer, de préférence immédiatement après sa préparation, ledit mélange sur
 15 les fibres kératiniques, sèches ou humides ;

- la **composition (A)** comprenant au moins un polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène de structure suivante :



dans laquelle a, a' vont de 2 à 150, et b va de 1 à 100, et au moins un polymère
 20 cationique

- la **composition (B)** comprenant au moins un agent alcalinisant et au moins un colorant d'oxydation et

- la **composition C** comprenant au moins un agent oxydant chimique,
 la composition (B) et/ou la composition (C) comprenant au moins un corps gras,
 25 en une teneur totale en corps gras d'au moins 20% en poids par rapport au poids total de la composition (B) et/ou (C), et/ou le mélange des trois compositions (A) + (B) + (C) comprenant au moins un corps gras, en une teneur totale en corps gras d'au moins 20 % en poids par rapport au poids total dudit mélange .

30 Par « mélanger de façon extemporanée au moment de l'emploi », on entend que les compositions distinctes (A), (B) et (C) sont mélangées ensemble immédiatement avant utilisation, par exemple entre 1 seconde et 15 minutes, préférentiellement entre 5 secondes et 7 minutes avant utilisation sur les fibres kératiniques.

35 Selon un mode de réalisation, les compositions (A), (B) et (C) sont mélangées simultanément immédiatement avant utilisation. La composition issue du mélange des compositions (A), (B) et (C) selon l'invention est ensuite laissée en place pendant une durée allant habituellement d'une minute à une heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

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

A l'issue du traitement, les fibres kératiniques humaines sont éventuellement
5 rincées à l'eau, subissent éventuellement un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées sécher.

Préférentiellement la composition (A) ne contient pas de colorant d'oxydation.

Polycondensat tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol /
10 **polyéthylène glycol.**

Comme indiqué précédemment, la composition (A) selon l'invention comprend au moins un polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène de formule H-(O-CH₂-CH₂)_a-(O-CH(CH₃)-CH₂)_b-(O-CH₂-CH₂)_a-OH,
15 dans laquelle a, a' vont de 2 à 150, et b va de 1 à 100, et au moins un polymère cationique

[

De manière avantageuse, le polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène correspond à un polycondensat tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol.
20

De préférence, dans la structure décrite ci-dessus, a et a' vont de 5 à 130 et b va de 10 à 80. Conformément à un mode de réalisation encore plus particulier, a et a' vont de 10 à 130 et b va de 20 à 80, et de préférence, a et a' vont de 10 à 50 et b va de 20 à 50. Selon un mode de réalisation particulier, a et a' sont identiques.

25 Le polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène utile dans la composition de l'invention a de préférence un poids moléculaire moyen en poids allant de 250 à 19000, et mieux allant de 1200 à 15000, et en particulier allant de 1500 à 10000, et encore mieux allant de 1500 à 5000.

Avantageusement, ledit polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène a une température de trouble, à 10 g/l en eau distillée, supérieure ou égale à 20 °C, de préférence supérieure ou égale à 50 °C. La température de trouble est mesurée selon la norme ISO 1065. Comme polycondensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène utilisables selon l'invention, on peut citer les polycondensats tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol vendus sous
30 les dénominations "SYNPERONIC" comme les « SYNPERONIC® PE/F32 » (nom INCI : POLOXAMER 108), « SYNPERONIC® PE/F108 » (nom INCI : POLOXAMER 338), "SYNPERONIC® PE/ L44" (nom INCI : POLOXAMER 124), « SYNPERONIC® PE/L42 (nom INCI : POLOXAMER 122), "SYNPERONIC®

PE/F127 " (nom INCI : POLOXAMER 407), « SYNPERONIC® PE/F88 » (nom INCI : POLOXAMER 238), « SYNPERONIC® PE/L64 » (nom INCI : POLOXAMER 184), « SYNPERONIC® PE/F88 » (nom INCI : POLOXAMER 238), « SYNPERONIC® PE/F87 » (nom INCI : POLOXAMER 237) par la société CRODA, ou encore
 5 « LUTROL® F68 » (nom INCI : POLOXAMER 188) par la société BASF.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la quantité totale de polycondensat(s) d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène varie de préférence de 0,1 à 30% en poids, encore plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux de
 10 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition (A).

Polymère cationique

Il est rappelé qu'au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique"
 15 désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

De préférence, le polymère cationique présent dans la composition (A) selon l'invention est un homopolymère ou copolymère, linéaire, statistique, greffé ou à blocs, et comprend au moins un groupement cationique et/ou ionisable en groupement
 20 cationique choisi parmi les groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires faisant partie de la chaîne principale du polymère ou être porté par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

De préférence, la densité de charge cationique des polymères cationique selon l'invention est supérieure à 1 meq/g, plus préférentiellement supérieure ou égale à 3
 25 meq/g, mieux supérieure ou égale à 4 meq/g.

Cette densité de charge est déterminée par la méthode de Kjeldahl. Elle peut aussi se calculer à partir de la nature chimique du polymère.

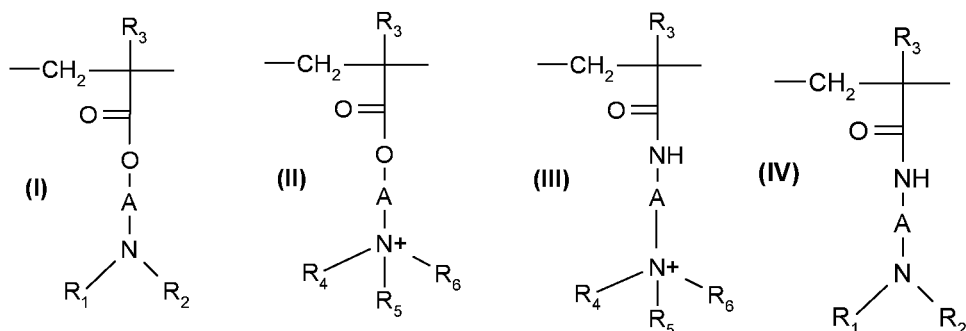
Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise
 30 entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus et sont notamment décrits dans les brevets FR 2505348 ou FR 2542997.

35 Parmi les polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention, on peut citer les polymères suivants, seuls ou en mélange :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



5 dans lesquelles

R₃, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH₃ ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₆, de préférence en C₂-C₃ ou un groupe hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

10 R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou un radical benzyle, et de préférence un groupe alkyle en C₁-C₆ ;

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₆, et de préférence méthyle ou éthyle ;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

15 Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C₁-C₄), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthyl-amino-éthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hologénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination Hercofloc par la société Hercules,

25 - les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthyl-ammonium décrits par exemple dans EP 80976 et vendus sous la dénomination Bina Quat P 100 par la société Ciba Geigy,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyl-triméthyl-ammonium vendu sous la dénomination Reten par la société Hercules,

30 - les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "Gafquat" par la société ISP comme par exemple "Gafquat 734" ou "Gafquat 755" ou bien les

produits dénommés "Copolymer 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits dans FR 2077143 et FR 2393573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination Gaffix VC 713 par la société ISP,
- les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination Styleze CC 10 par ISP,
- les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthyl-amino-propyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "Gafquat HS 100" par la société ISP.
- les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄) ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « Salcare® SC 92 » par la Société Ciba. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de « Salcare® SC 95 » et « Salcare® SC 96 » par la Société Ciba.

(2) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans US 4131576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthyl-ammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(3) Les gommes de guar cationiques décrits plus particulièrement dans US 3589578 et US 4031307 tel que les gommes de guar contenant des groupements

cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par exemple chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de Jaguar C13S, Jaguar C15, Jaguar C17 ou Jaguar C162 par la
5 société Meyhall.

(4) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de
10 quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2162025 et FR 2280361.

(5) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un
15 dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent
20 réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2252840 et FR 2368508 ;

Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de
25 polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylamino-hydroxyalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle est en C₁-C₄ et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 1583363.

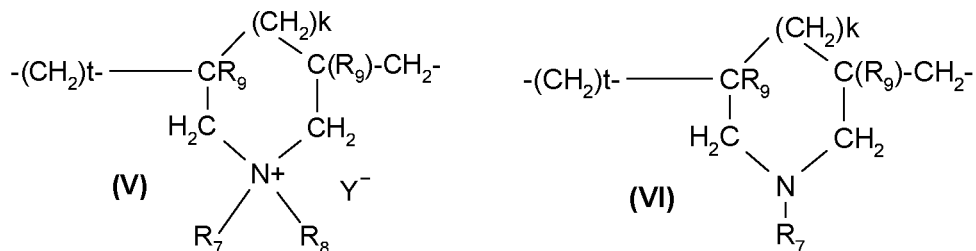
30 Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(6) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine
35 secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés en C₃-C₈. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un

rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits US 3227615 et US 2961347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la
 5 dénomination "Hercosett 57", "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules.

(7) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



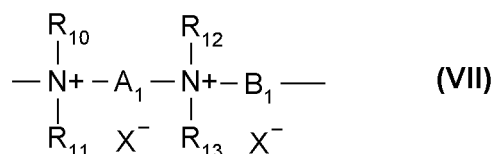
10 formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;
 R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₇ et R₈, indépendamment
 l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C₁-C₈, un groupement
 hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle est en C₁-C₅, un groupement
 amidoalkyle dont l'alkyle est en C₁-C₄ ; R₇ et R₈ peuvent encore désigner
 15 conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement
 hétérocyclique, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R₇ et R₈ indépendamment l'un
 de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle en C₁-C₄ ; Y⁻ est un anion
 organique ou minéral tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate,
 bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans
 20 FR 2080759 et FR 2190406.

Les cyclopolymères comprennent de préférence au moins un motif de formule
 (V).

En ce qui concerne les copolymères, ils comprennent en outre un monomère
 acrylamide.

25 Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement
 l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination
 « Merquat 100 » par la société Nalco (et ses homologues de faible masse
 moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de
 diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination
 30 « Merquat 550 ».

(8) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents
 répondant à la formule :



formule dans laquelle :

- R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques en C₁-C₂₀ ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques dont le radical alkyle est en C₁-C₄, ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R₁₄-D ou -CO-NH- R₁₄-D où R₁₄ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;
- A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques en C₂-C₂₀, linéaires ou ramifiés, saturés ou non, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et
- X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;
- A₁, R₁₀ et R₁₂ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ;
- en outre si A₁ désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₁ peut également désigner un groupement -(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence entre 1 et 50, et D désigne :

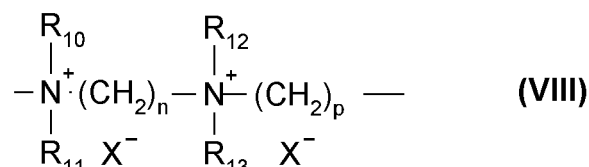
- a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes : -(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-CH₂- ; -[CH₂-CH(CH₃)-O]_y-CH₂-CH(CH₃)- où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;
- b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
- c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical -CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂- ;
- d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH-.

De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

- Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

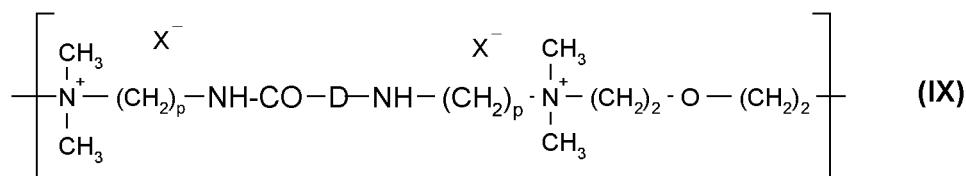
Des polymères de ce type sont notamment décrits dans FR 2320330, FR 2270846, FR 2316271, FR 2336434, FR 2413907, US 2273780, US 2375853, US 2388614, US 2454547, US 3206462, US 2261002, US 2271378, US 3874870, US 4001432, US 3929990, US 3966904, US 4005193, US 4025617, US 4025627, US 4025653, US 4026945 et US 4027020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante :



dans laquelle R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $\text{C}_{1-\text{C}4}$, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(9) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X^- est un anion.

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans US 4157388, US 4702906, US 4719282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP 122324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits « Mirapol A 15 », « Mirapol AD1 », « Mirapol AZ1 » et « Mirapol 175 » vendus par la société Miranol.

(10) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société BASF.

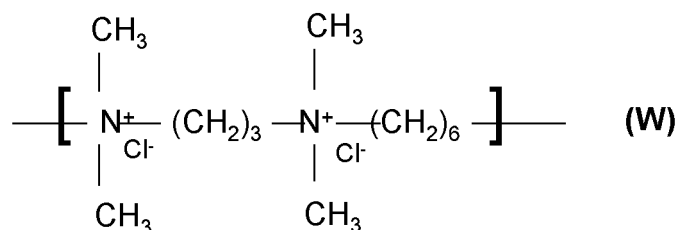
(11) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par Cognis, référencé sous le nom de « polyéthylenglycol (15) tallow polyamine » dans le dictionnaire CTFA.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant

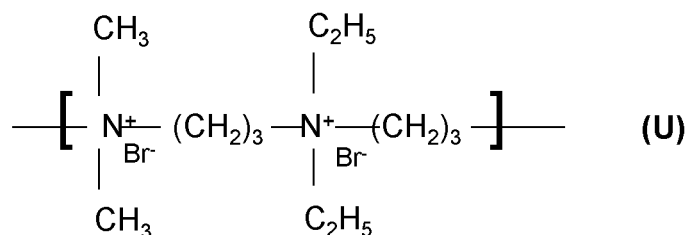
des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en œuvre, seuls ou en mélanges, les polymères des familles (1), (7), (8) et (9). Conformément à un mode de réalisation plus particulier de l'invention, on préfère utiliser les polymères des familles (7), (8) et (9).

Selon un mode encore plus avantageux de réalisation de l'invention, on utilise les polymères des familles (7) et (8) seuls ou en mélanges, et encore plus préférentiellement les polymères de la famille (7) et les polymères de la famille (8) aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



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



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

De préférence, le polymère cationique présent dans la composition (A) selon l'invention est choisi parmi les polymères des familles (7) et (8).

Mieux encore le polymère cationique présent dans la composition (A) selon l'invention est choisi parmi les polymères de la famille (7), de préférence les homopolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium, les polymères de formules (VIII) ci-dessus, en particulier les polymères de formule (U) ou (W), et leurs mélanges.

La composition (A) selon l'invention peut comprendre avantageusement une quantité totale de polymère(s) cationique(s) allant de 0,1 à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,5 à 15% en poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 10% en poids par rapport à son poids total de la composition (A). Selon un mode de

réalisation, la composition (B) et/ou la composition (C) comprend au moins un polymère cationique, de préférence choisi parmi ceux indiqués ci-dessus, de préférence dans les quantités indiquées plus haut.

Selon un mode de réalisation la composition (C) comprend au moins un polymère cationique, de préférence choisi parmi ceux indiqués ci-dessus, de préférence dans une quantité totale allant de 0,01 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 6% en poids, mieux de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition (B) et/ou (C) le(les) contenant.

10 **Colorants d'oxydation**

Les colorants d'oxydation utiles dans la composition (B) de l'invention sont en général choisis parmi les bases d'oxydation et les coupleurs.

A titre d'exemple de bases d'oxydation, on peut citer les
15 paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-
20 diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl
25 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)
30 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.

35 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.

5 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
10 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-
15 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
20 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-
25 (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
30 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-ylamine ; 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)-
35 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 ; le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthanol, 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.

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 préférera 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 le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthanol et/ou un de leurs sels.

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

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

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

Selon un mode de réalisation, la composition (B) comprend au moins une base d'oxydation et éventuellement un coupleur.

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

La teneur en coupleur(s), s'il(s) est(sont) présent(s), représentent chacun avantageusement 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 (B).

Agents alcalinisants

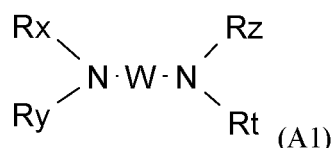
La composition (B) selon l'invention comprend un ou plusieurs agents alcalinisants .

L'agent alcalinisant peut être minéral ou organique ou hybride.

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

Le ou les, agents alcalinisants 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.

Le ou les agents alcalinisants organiques sont par exemple choisis parmi les alcanolamines, les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule (A1) suivante :



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.

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 fonctions amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en C₁-C₈ porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxyle.

Convienent en particulier à la réalisation de l'invention les alcanolamines telles que

- 5 les mono-, di- ou tri- alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C₁-C₄.

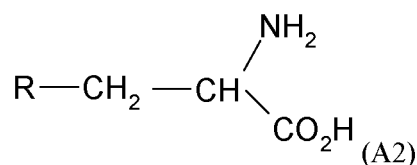
Parmi des composés de ce type, on peut citer la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N-diméthylaminoéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol,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

- 15 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.

- 20 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.

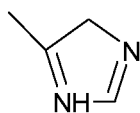
- 25 De manière avantageuse, les acides aminés sont des acides aminés basiques comprenant une fonction amine supplémentaire éventuellement incluse dans un cycle ou dans une fonction uréido.

De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (A2) suivante :



30

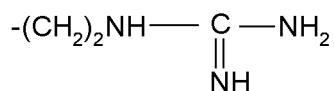
où R désigne un groupe choisi parmi :



-(CH₂)₂NH₂

-(CH₂)₃NH₂ ;

-(CH₂)₂NHCONH₂



Les composés correspondants à la formule (A2) sont l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.

- 5 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.
- 10 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 balénine. (idem autres projets).
- 15 L'amine organique peut aussi être choisie parmi les composés comportant une fonction guanidine. A titre d'amines 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 glycyamine, la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidinopropionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-
- 20 [(amino(imino)méthyl)amino]ethane-1-sulfonique.

De préférence l'amine organique présente dans la composition (B) de l'invention est une alcanolamine.

Encore plus préférentiellement l'amine organique est la monoéthanolamine.

25

A titre de composés hybrides on peut mentionner les sels des amines citées précédemment avec des acides comme l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique. On peut en particulier utiliser le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine.

30

De manière avantageuse, la teneur en agent(s) alcalinisant(s) varie de 0,01 à 30 % en poids, de préférence de 0,1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition (B).

35

La composition (B) de l'invention contient de préférence une ou plusieurs alcanolamines, et/ou un ou plusieurs acides aminés basiques.

Dans une première variante de l'invention, si la composition (B) comprend de l'ammoniaque ou un de ses sels et d'autres agents alcalinisants, alors la quantité d'agent(s) alcalinisant(s) autres que l'ammoniaque est supérieure à celle d'ammoniaque (exprimée en NH_3).

Dans une seconde variante de l'invention, la composition (B) ne comprend pas d'ammoniaque.

Agents oxydants

La composition (C) selon l'invention comprend un ou plusieurs agents oxydants. Plus particulièrement, le ou les agents oxydants sont 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 et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et les peracides et leurs précurseurs.

De préférence, l'agent oxydant n'est pas choisi parmi les sels peroxygénés.

Avantageusement, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

De préférence, la composition oxydante (C) comprend du peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent oxydant, en solution aqueuse, dont la concentration varie, plus particulièrement de 0,1 à 50%, plus particulièrement entre 0,5 et 20%, et encore plus préférentiellement entre 1 et 15% en poids par rapport au poids de la composition oxydante (C).

La composition oxydante (C) est de préférence une composition aqueuse. En particulier, elle comprend plus de 5 % en poids d'eau, de préférence plus de 10 % en poids d'eau, et de manière encore plus avantageuse plus de 20 % en poids d'eau.

La composition (C) peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques.

Les solvants organiques peuvent être choisis parmi les monoalcools inférieurs, les polyols, et les éthers de polyols, en particulier parmi l'éthanol, le propylène glycol, l'hexylène glycol, la glycérine.

Lorsqu'il(s) est(sont) présent(s)ce(s) dernier(s) représente(nt) plus particulièrement, de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids de la composition oxydante (C), et de préférence de 0,1 à 10 % en poids.

La composition oxydante (C) 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.

Habituellement, le pH de la composition oxydante, lorsqu'elle est aqueuse, est inférieur à 7, de préférence le pH va de 1 à 5, mieux de 1,5 à 3.

5

Corps gras

Comme indiqué auparavant, la composition (B) et/ou la composition (C) selon l'invention comprend un ou plusieurs corps gras, la teneur totale en corps gras étant d'au moins 20% en poids par rapport au poids total de la composition (B) et/ou (C)

10 le(s) comprenant, de préférence d'au moins 30% en poids, de préférence d'au moins 40% en poids, mieux d'au moins 50% en poids par rapport au poids total de la composition (B) et/ou (C) et/ou

le mélange des trois compositions (A) + (B) + (C) comprend au moins un corps gras, en une teneur totale en corps gras d'au moins 20 % en poids, de préférence d'au
15 moins 25% en poids, plus préférentiellement d'au moins 30% en poids par rapport au poids total dudit mélange.

Avantageusement, la composition (B) comprend au moins un corps gras, de préférence liquide, avec une teneur totale en corps gras d'au moins 20% en poids, de
20 préférence d'au moins 25% en poids, mieux d'au moins 30% en poids, de préférence encore d'au moins 40% en poids, mieux d'au moins 50% en poids par rapport au poids total de la composition (B).

Avantageusement, la composition (C) comprend au moins un corps gras avec une
25 teneur totale en corps gras d'au moins 20% en poids, de préférence d'au moins 25% rapport au poids total de la composition (C).

La teneur totale en corps gras dans le mélange des trois compositions (A) + (B) + (C) peut aller de 20 à 60%, de préférence de 25 à 55%, mieux de 30 à 45 % en poids par rapport au poids total du mélange des trois compositions (A) + (B) + (C)

30

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
35 comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de

pression, comme par exemple le chloroforme, l'éthanol le benzène, l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.

Par « *huile* » on entend un « corps gras » qui est liquide à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou $1,013 \cdot 10^5$ Pa).

- 5 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.

- 10 Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les hydrocarbures en C_6 - C_{16} , les hydrocarbures à plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, les huiles fluorées, les alcools gras, les acides gras non salifiés, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, des cires non siliconées, différentes des alcools gras solides et des esters synthétiques solides, les silicones, et leurs mélanges.

- 15 Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant 6 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
20 carbone-carbone, conjuguées ou non.

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 ou de vaseline, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®, et leurs mélanges

- 25 En ce qui concerne les alcanes inférieurs en C_6 - C_{16} , ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques.

A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le cyclohexane, l'undécane, le dodécane, le tridécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane, l'isododécane et leurs mélanges.

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

- 35 Les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, sont choisis 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, plus particulièrement parmi ceux présents dans les huiles végétales telles que 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, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ou les triglycérides synthétiques 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
 5 société Dynamit Nobel, et leurs mélanges.

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-
 10 diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®" et "PF 5060®" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination "FORALKYL®" par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-
 15 trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la 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 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique l'alcool linoléique, l'alcool ricinoléique, l'alcool undécylénique ou l'alcool linoléique et leurs mélanges.

25 Les acides gras utilisables dans le cadre de l'invention, sont plus particulièrement choisis parmi les acides carboxyliques, saturés ou insaturés, comportant de 6 à 30 atomes de carbone, en particulier de 9 à 30 atomes de carbone. Ils sont avantageusement choisis parmi l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et l'acide isostéarique, Ces acides gras sont dans la composition non salifiés par des bases organiques ou minérales pour ne pas donner naissance à des savons.

35 En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés auparavant et des cires végétales; on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C₁-C₂₆, ou ramifiés en C₃-C₂₆ et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou

insaturés, linéaires en C_1 - C_{26} , ou ramifiés en C_3 - C_{26} , 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
 5 d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en C_{12} - C_{15} ; 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 ;
 10 l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le 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
 15 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 et leurs mélanges.
 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
 20 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 dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate
 25 de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le 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 diisanonate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol et leurs mélanges.
 Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'éthyle, d'isopropyle, de myristyle, de cétyle, de stéaryle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle,
 35 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 et leurs mélanges.

La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C₆-C₃₀, de préférence en C₁₂-C₂₂. Il est rappelé que l'on entend par « sucre », des composés hydrocarbonés oxygénés qui possèdent plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonction aldéhyde ou cétone, et qui

5 comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des 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

10 dérivés méthylés comme le méthylglucose.

Les esters de sucres et d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits auparavant et d'acides gras en C₆-C₃₀, de préférence en C₁₂-C₂₂, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons

15 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.

Ces esters peuvent être par exemple des oléate, laurate, palmitate, myristate, béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linolénate, caprate, arachidonates, ou leurs

20 mélanges comme notamment les esters mixtes oléo-palmitate, oléo-stéarate, palmito-stéarate.

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.

25 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.

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

30 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;

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

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

La cire ou les cires non siliconées différentes des alcools gras solides et des esters synthétiques solides, sont choisies notamment parmi la cire de Carnauba, la cire de Candelilla, 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.

Les silicones utilisables dans les compositions cosmétiques de la présente invention, sont des silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de $5 \cdot 10^{-6}$ à $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C et de préférence $1 \cdot 10^{-5}$ à $1 \text{ m}^2/\text{s}$.

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

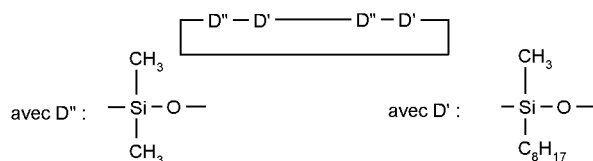
De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polysiloxanes organo-modifiés comportant au moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements poly(oxyalkylène), les groupements aminés et les groupements alcoxy.

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

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

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

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



- 5 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 ;
- 10 (ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C . Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and
- 15 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.

- 20 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 :

- 25 - 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
- 30 viscosité $60\,000 \text{ mm}^2/\text{s}$;
- 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 dimethiconol (CTFA), tels que les huiles de la

35 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 (C_1 - C_{20}) siloxanes.

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

$R_2SiO_{2/2}$, $R_3SiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$ et $SiO_{4/2}$

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 C_1 - C_4 , 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.

5 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.

10 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 $1 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C .

15 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 ;
- 20 . 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.

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

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C_{12})-méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

30 - 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 $\text{C}_1\text{-C}_4$;

- 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.

- 5 Le ou les corps gras ne comprennent pas de motif oxyalkyléné en C2-C3 . De préférence ils ne contiennent pas de motif glycérolé. Plus particulièrement, les corps gras sont différents des acides gras.

10 Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les composés liquides ou pâteux à température ambiante et à pression atmosphérique.

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

Selon une variante préférée, les corps gras ne sont pas siliconés.

- 15 Les corps gras sont de préférence choisis parmi les hydrocarbures en C₆-C₁₆, les hydrocarbures à plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, ou leurs mélanges.

- 20 De préférence, le corps gras est choisi parmi les huiles de vaseline ou de paraffine, les polydécènes, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras liquides à température ambiante et à pression atmosphérique, les alcools gras liquides à température ambiante et à pression atmosphérique ou leurs mélanges.

25 Les autres adjuvants :

- 30 Les compositions (A), (B) et/ou (C) utilisées dans le procédé de l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration des cheveux, tels que les polymères anioniques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges ; les agents antioxydants ; les agents de pénétration ; des agents séquestrants ; les parfums ; les agents dispersants ; les agents filmogènes ; les agents conservateurs ; les agents opacifiants et les agents épaississants.

- 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.

Les compositions (A), (B) et/ou (C) du procédé selon l'invention peuvent également comprendre un ou plusieurs agents épaississants minéraux, tels que les

argiles organophiles, les silices pyrogénées, ou agents épaississants organiques comme les amides d'acides gras (diéthanol- ou monoéthanol-amide de coprah, monoéthanolamide d'acide alkyl éther carboxylique oxyéthyléné), les épaississants polymériques tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane), les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs (polymères comprenant des zones hydrophiles, et des zones hydrophobes à chaîne grasse (alkyle, alcényle comprenant au moins 10 atomes de carbone) capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules).

Selon un mode de réalisation particulier, l'épaississant organique est choisi parmi les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane), les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique, et de préférence parmi les épaississants cellulosiques avec en particulier l'hydroxyéthylcellulose.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition (B) comprend au moins un agent épaississant organique choisi parmi les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane), les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique.

La teneur en agent(s) épaississant(s) organique(s), s'ils sont présents, varie habituellement de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids des compositions (A), (B) et/ou (C) de préférence de 0,1 à 5 % en poids.

Les compositions (A), (B) et/ou (C) du procédé selon l'invention sont des milieux comprenant de préférence au moins de l'eau et éventuellement un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.

A titre de solvant organique cosmétiquement acceptable, on peut 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'hexylène glycol (2-méthyl 2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol ; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; le glycérol ; les polyols ou éthers de polyol tels que, par exemple,

les éthers monométhylque, monoéthylque et monobutylque d'éthylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C₁-C₄, comme par exemple, le

5 monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

Les solvants, quand ils sont présents, représentent généralement entre 0,01 et 40 % en poids par rapport au poids total de la compositionles contenant, et de préférence entre 0,1 et 30 % en poids par rapport au poids total de la ou des compositions les contenant.

10 De préférence les compositions (A), (B) et/ou (C) du procédé de l'invention contiennent de l'eau à une teneur allant de 5 à 95 %, mieux de 10 à 85 % du poids total de la composition.

Les compositions (A), (B) et/ou (C) du procédé selon l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de

15 gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Avantageusement, les compositions (A), (B) et/ou (C) et la composition prête à l'emploi du procédé selon l'invention selon l'invention se présentent sous la forme

20 galénique la plus appropriée (gel, crème, etc ...).

De préférence la composition prête à l'emploi résultant du mélange des compositions **(A)**, **(B)** et/ou (C) se présente sous forme d'une émulsion directe.

25 Le pH de la composition après mélange des compositions (A), (B) et (C) du procédé selon l'invention est avantageusement 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 alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore

30 à l'aide de systèmes tampons classiques.

Les agents alcalins sont par exemple ceux décrits précédemment.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide ortho-phosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou

35 des acides sulfoniques.

Les compositions (A), (B) et (C) peuvent être mélangées dans les proportions suivantes :

(A) / (B) + (C) allant de 0,005 à 1, de préférence de 0,01 à 0,5, mieux de 0,02 à 0,1 et/ou

(B)/(C) allant de 0,1 à 10, de préférence de 0,5 à 2, mieux de 0,6 à 1,5.

- 5 L'invention a de même pour objet un dispositif comprenant au moins trois compartiments contenant dans un premier compartiment la composition **(A)** telle que définie précédemment, dans un deuxième compartiment la composition **(B)** telle que définie précédemment et dans un troisième compartiment la composition **(C)** telle que définie précédemment.

10

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

EXEMPLE**Exemple 1**

- 5 On prépare les compositions suivantes (sauf indication contraire, les quantités sont exprimées en poids i.e. en g % de matière première)

Compositions (A)

10

Composition	A1	A2
Condensat d'oxyde d'éthylène/oxyde de propylène/oxyde d'éthylène (PM = 2900 g/mol) (13 OE/30OP/13OE) ou POLOXAMER 184	7,5	7,5
Polycondensat tétraméthyl hexaméthylènediamine / dichloro 1,3-propylène (solution aqueuse à 60% ; Hexadimethrine chloride) (Mexomère PO de Chimex)	2,4 MA	2,4 MA
Chlorure de polydiméthyl diallyl ammonium (solution aqueuse à 33 % non stabilisé, Polyquaternium-6) (Merquat 106 de Nalco)	6,2 MA	6,2 MA
conservateurs	-	qs
Glycérine	4	4
Eau	Qs 100	Qs 100
Agent de pH	Qs pH10	6

Composition colorante (B)

Monoethanolamine	4,26
Toluène-2,5-diamine	0,066
Chlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol	0,014
2-méthyl-5-hydroxyethylaminophénol	0,02
Sulfate de N,N-Bis (2-Hydroxyethyl)-p-phenylenediamine	0,015
Résorcinol	0,038
m-aminophénol	0,023
Mélange d'alcools gras linéaires en C18-24	4,6

Huile de vaseline	60
Palmitate de cétyle	2
Carbomer (CARBOPOL 980)	0,1
Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (60 OE) éther de myristyl glycol (Elfacos GT282 S d'Akzo Nobel)	0,01
Deceth-5 (EUMULGIN BL 589 de Cognis)	1,2
Oleth-10 (BRIJ 96V de Croda)	1
Oleth-20 (BRIJ 98V de Croda)	4
Glycérine	5
séquestrant, réducteur, antioxydant	qs
Eau	Qsp 100

Composition oxydante (C)

Peroxyde d'hydrogène (solution aqueuse à 50 %)	3 MA
Huile de vaseline	15
Polycondensat tétraméthyl hexaméthylènediamine / dichloro 1,3-propylène (solution aqueuse à 60% ; Hexadimethrine chloride) (Mexomère PO de Chimex)	0,15 MA
Chlorure de polydiméthyl diallyl ammonium (solution aqueuse à 33 % non stabilisé, Polyquaternium-6) (Merquat 106 de Nalco)	0,2 MA
Alcool cétylstéarylique (C16/C18 30/70 – NAFOL 1618F)	6
Alcool stéarylique oxyéthyléné (20 OE)	5
Amide d'acides de colza oxyethylene (4 OE)	1,3
séquestrants, stabilisants, conservateurs	qs
Acide phosphorique	Qs pH 2,2
eau	Qsp 100

5 Les compositions obtenues sont stables

On mélange dans un bol les compositions (A), (B) et (C) dans les proportions suivantes :

- 4 g de composition A1 ou A2
- 10 60 g de composition (B)
- 60 g de composition (C)

Le mélange est appliqué sur les cheveux immédiatement après sa préparation.

La composition issue du mélange est facile à appliquer sur toute la longueur des cheveux, présente un bon caractère mouillant et une bonne adhérence aux racines.

- 5 Après 30 min de pause, les cheveux sont rincés, lavés avec un shampoing standard et séchés. On obtient une coloration puissante, peu sélective et intense sur les cheveux.

Exemple 2

10

Composition (A)

	Fle
Condensat d'oxyde d'éthylène/oxyde de propylène/oxyde d'éthylène (PM = 2900 g/mol) (13 OE/30OP/13OE) ou POLOXAMER 184	7,5
Polycondensat tétraméthyl hexaméthylènediamine / dichloro 1,3-propylène (solution aqueuse à 60% ; Hexadimethrine chloride) (Mexomère PO de Chimex)	2,4 MA
Chlorure de polydiméthyl diallyl ammonium (solution aqueuse à 33 % non stabilisé, Polyquaternium-6) (Merquat 106 de Nalco)	6,2 MA
Glycérine	4
Eau	Qs 100
Agent de pH	Qs pH 10

15

Composition colorante (B)

	B1	B2
Monoethanolamine	4,28	4,28
1-méthyl-2,5-diaminobenzène	0,77	0,77
1-BETA-HYDROXYETHYLOXY-2,4-DIAMINO-BENZENE DICHLORHYDRATE	0,02	0,02
1-hydroxy-3-aminobenzène	0,12	0,12
6-HYDROXY BENZOMORPHOLINE	0,033	0,033
Résorcinol	0,67	0,67

Mélange d'alcools gras linéaires en C18-24	4,6	4,6
Huile de vaseline	60	60
Palmitate de cétyle	2	2
Carbomer (CARBOPOL 980)	0,1	0,1
Condensat d'oxyde d'éthylène/oxyde de propylène/oxyde d'éthylène (PM = 2900 g/mol) (13 OE/30OP/13OE) ou POLOXAMER 184	-	0,5
Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (60 OE) éther de myristyl glycol (Elfacos GT282 S d'Akzo Nobel)	0,01	0,01
Deceth-5 (EUMULGIN BL 589 de Cognis)	1,2	1,2
Oleth-10 (BRIJ 96V de Croda)	1	1
Oleth-20 (BRIJ 98V de Croda)	4	4
Glycérine	5	5
séquestrant, réducteur, antioxydant	qs	qs
Eau	Qsp 100	Qsp 100

Composition oxydante (C)

Peroxyde d'hydrogène (solution aqueuse à 50 %)	6 MA
Huile de vaseline	20
Polycondensat tétraméthyl hexaméthylènediamine / dichloro 1,3-propylène (solution aqueuse à 60% ; Hexadimethrine chloride) (Mexomère PO de Chimex)	0,15 MA
Chlorure de polydiméthyl diallyl ammonium (solution aqueuse à 33 % non stabilisé, Polyquaternium-6) (Merquat 106 de Nalco)	0,2 MA
Alcool cétylstéarylique (C16/C18 30/70 – NAFOL 1618F)	6
Alcool stéarylique oxyéthyléné (20 OE)	5
Amide d'acides de colza oxyethylene (4 OE)	1,3
séquestrants, stabilisants conservateurs	qs
Acide phosphorique	Qs pH 2,2
eau	Qsp 100

On réalise dans un bol les mélanges suivant :

	M1	M2	M3
Compo A	-	-	2 gr
Compo B1	30gr	-	30gr
Compo B2	-	30gr	-
Compo C	30gr	30gr	30gr

Chaque mélange est appliqué sur $\frac{1}{4}$ de tête de cheveux malléable immédiatement après sa préparation (l'évaluation est faite sur 2 têtes), à raison de 30 gr de mélange par $\frac{1}{4}$ de tête .

Le mélange M3 selon l'invention est plus facile à appliquer (facilité d'allongement) et présente un meilleur caractère mouillant et une meilleure adhérence aux racines que les mélanges M1 et M2.

On obtient une coloration intense, puissante peu sélective et homogène sur les cheveux.

EXAMPLE 3

15 Composition (A)

Condensat d'oxyde d'éthylène/oxyde de propylène/oxyde d'éthylène (PM = 2900 g/mol) (13 OE/30OP/13OE) ou POLOXAMER 184	7,5
Polycondensat tétraméthyl hexaméthylènediamine / dichloro 1,3-propylène (solution aqueuse à 60% ; Hexadimethrine chloride) (Mexomère PO de Chimex)	2,4 MA
Chlorure de polydiméthyl diallyl ammonium (solution aqueuse à 33 % non stabilisé, Polyquaternium-6) (Merquat 106 de Nalco)	6,2 MA
Glycérine	4
Eau	Qs 100
pH	10

Composition colorante (B)

20

Monoethanolamine	4,28
------------------	------

1-méthyl-2,5-diaminobenzène	0,77
1-BETA-HYDROXYETHYLOXY-2,4-DIAMINO-BENZENE DICHLORHYDRATE	0,02
1-hydroxy-3-aminobenzène	0,12
6-HYDROXY BENZOMORPHOLINE	0,033
Résorcinol	0,67
Mélange d'alcools gras linéaires en C18-24	4,6
Huile de vaseline	60
Palmitate de cétyle	2
Carbomer (CARBOPOL 980)	0,1
Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (60 OE) éther de myristyl glycol (Elfacos GT282 S d'Akzo Nobel)	0,01
Deceth-5 (EUMULGIN BL 589 de Cognis)	1,2
Oleth-10 (BRIJ 96V de Croda)	1
Oleth-20 (BRIJ 98V de Croda)	4
Glycérine	5
séquestrant, réducteur, antioxydant	qs
Eau	Qsp 100

Composition oxydante (C)

	C1	C2	C3	C4
Peroxyde d'hydrogène (solution aqueuse à 50 %)	6 MA	6 MA	6 MA	6 MA
Huile de vaseline	20	20	20	20
Polycondensat tétraméthyl hexaméthylènediamine / dichloro 1,3- propylène (solution aqueuse à 60% ; Hexadimethrine chloride) (Mexomère PO de Chimex)	0,15 MA	0,15 MA	0,33 MA	0,33 MA
Chlorure de polydiméthyl diallyl ammonium (solution aqueuse à 40 % non stabilisé, Polyquaternium-6) (Merquat 106 de Nalco)	0,2 MA	0,2 MA	0,6 MA	0,6 MA
Condensat d'oxyde d'éthylène/oxyde de	-	0,5	-	0,5

propylène/oxyde d'éthylène (PM = 2900 g/mol) (13 OE/30OP/13OE) ou POLOXAMER 184				
Alcool cétylstéarylique (C16/C18 30/70 – NAFOL 1618F)	6	6	6	6
Alcool stéarylique oxyéthyléné (20 OE)	5	5	5	5
Amide d'acides de colza oxyethylene (4 OE)	1,3	1,3	1,3	1,3
séquestrants, stabilisants conservateurs	qs	qs	qs	qs
Acide phosphorique	Qs pH 2,2	Qs pH 2,2	Qs pH 2,2	Qs pH 2,2
eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

On réalise dans un bol les mélanges suivant :

	M4	M5	M6	M7
Compo A	2 gr	-	-	-
Compo B	30 gr	30 gr	30 gr	30 gr
Compo C1	30 gr	-	-	-
Compo C2	-	30 gr	-	-
Compo C3	-	-	30 gr	-
Compo C4	-	-	-	30 gr

- 5 Chaque mélange est appliqué sur $\frac{1}{4}$ de tête de cheveux malléable immédiatement après sa préparation (l'évaluation est faite sur 2 têtes), à raison de 30 gr de mélange par $\frac{1}{4}$ de tête .

Le mélange M4 selon l'invention présente un meilleur caractère mouillant que les mélanges M5, M6 et M7.

REVENDICATIONS

1. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à :

5 a) mélanger de façon extemporanée au moment de l'emploi au moins trois compositions distinctes (A), (B) et (C) puis

b) à appliquer ledit mélange sur les fibres kératiniques ;

- la composition (A) comprenant au moins un polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène de structure suivante

10
$$\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_a-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_b-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{a'}-\text{OH},$$

dans laquelle a, a' vont de 2 à 150, et b va de 1 à 100, et au moins un polymère cationique

- la composition (B) comprenant au moins un agent alcalinisant et au moins un colorant d'oxydation et

15 - la composition (C) comprenant au moins un agent oxydant chimique, la composition (B) et/ou la composition (C) comprenant au moins un corps gras, en une teneur totale en corps gras d'au moins 20% en poids par rapport au poids total de la composition (B) et/ou (C), et/ou le mélange des trois compositions (A) + (B) + (C) comprenant au moins un corps gras, en une teneur totale en corps gras
20 d'au moins 20 % en poids par rapport au poids total dudit mélange .

2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les compositions sont mélangées ensemble immédiatement avant application sur les fibres kératiniques, de préférence entre 1 seconde et 15 minutes,
25 préférentiellement entre 5 secondes et 7 minutes avant application sur les fibres kératiniques.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène est tel que a et a' vont de 5 à 130 et b va de 10 à 80, de préférence a et a' vont de 10 à 130 et b va de 20 à 80, mieux a et a' vont de 10 à 50 et b va de 20 à 50.
30

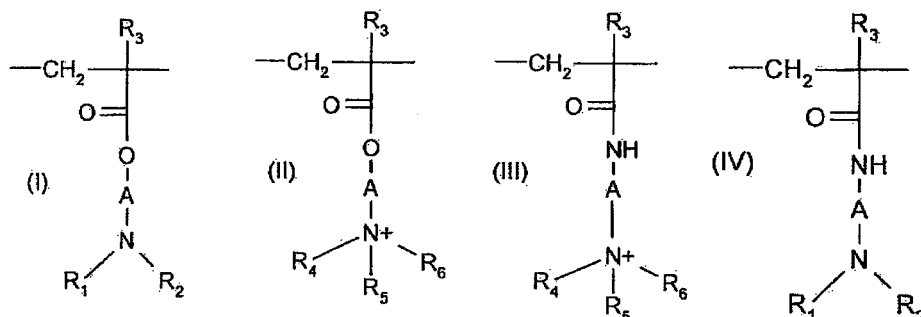
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène est tel que a et a' sont identiques.
35

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de polycondensat(s) d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène

varie de 0,1 à 30% en poids, encore plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition (A).

- 5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les polymères cationiques sont choisis parmi les polymères suivants, seuls ou en mélanges :

10 (1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

R₃, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH₃;

15 A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₆, ou un groupe hydroxyalkyle dont l'alkyle est en C₁-C₄ ;

R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou un radical benzyle ;

20 R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₆ ;

(2) Les dérivés de cellulose cationiques ;

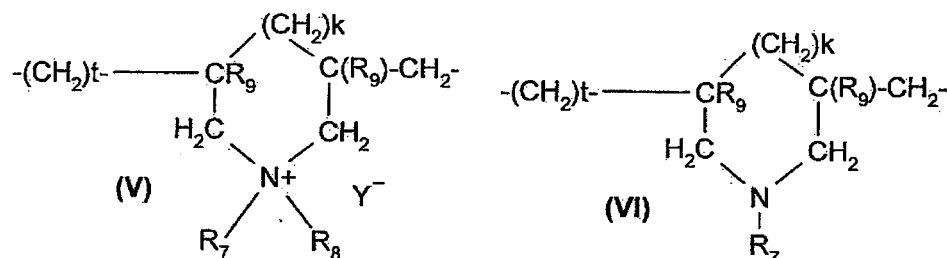
(3) Les gommes de guar cationiques ;

25 (4) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkyle ou hydroxyalkyle linéaires ou ramifiés, éventuellement interrompus par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères ;

(5) Les polyaminoamides solubles dans l'eau, éventuellement réticulés ;

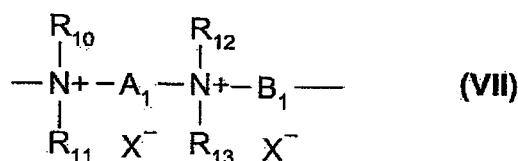
30 (6) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amines primaires et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique ;

(7) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, sous forme d'homopolymères ou de copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI):



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme $k + t$ étant égale à 1 ; R_9 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R_7 et R_8 , indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C_1-C_8 , un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle est en C_1-C_5 , un groupement amidoalkyle dont l'alkyle est en C_1-C_4 ; R_7 et R_8 peuvent encore désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement hétérocyclique ; Y^- est un anion organique ou minéral ;

(8) Les polymères de diammonium quaternaires contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés, insaturés ou aromatiques, en C_1-C_{20} , des radicaux hydroxyalkyl linéaires ou ramifiés, dont la partie alkyle est en C_1-C_4 , des radicaux alkyle en C_1-C_8 linéaires ou ramifiés, substitués par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou $-\text{CO-O-R}_{14}\text{-D}$ ou $-\text{CO-NH-R}_{14}\text{-D}$ avec R_{14} représentant un radical alkyle et D un groupement ammonium quaternaire, ou forment ensemble ou séparément, avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ;

A_1 et B_1 représentent des groupements polyméthyléniques en C_2-C_{20} , linéaires ou ramifiés, saturés ou non, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles

aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

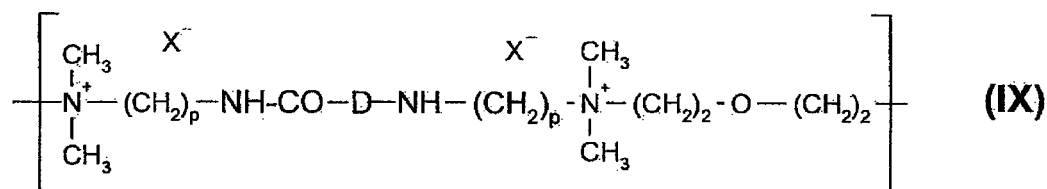
5

A₁, R₁₀ et R₁₂ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A₁ désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₁ peut également désigner un groupement -(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- dans lequel n est

10

compris entre 1 et 100, et D désigne un reste glycol, diamine bis-secondaire, diamine bis-primaire, uréylène ;

(9) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



15

dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6, D peut être nul ou peut représenter un groupement -(CH₂)_r-CO- dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X⁻ est un anion organique ou minéral ;

(10) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole ;

(11) Les polyamines,

20

et leurs mélanges.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le ou les polymères cationiques sont choisis parmi les polymères (1), (7), (8), (9), de préférence (7), (8), (9) seuls ou en mélanges.

25

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les polymère(s) cationique(s) présente(nt) une densité de charge supérieure à 1 meq/g, de préférence supérieure ou égale à 3 meq/g, mieux supérieure ou égale à 4 meq/g.

30

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en polymère(s) cationique(s) représente de 0,1 à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,5 à 15% en poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 10% en poids par rapport au poids de la composition (A).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition (B) comprend à titre de colorants d'oxydation, une ou plusieurs bases d'oxydation choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition, et éventuellement un coupleur.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent alcalinisant est choisi parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins, les hydroxydes de sodium ou de potassium et 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.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent alcalinisant est choisi parmi les amines organiques, en particulier une alcanolamine, de préférence la monoéthanolamine.
13. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent oxydant chimique est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et les peracides et leurs précurseurs ; préférentiellement le peroxyde d'hydrogène.
14. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition (C) comprend au moins un corps gras, la teneur totale en corps gras étant d'au moins 20% en poids, de préférence d'au moins 25% rapport au poids total de la composition (C).
15. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition (B) comprend au moins un corps gras, de préférence liquide, la teneur totale en corps gras étant d'au moins 20% en poids, de préférence d'au moins 25% en poids, mieux d'au moins 30% en poids, de préférence encore d'au moins 40% en poids, mieux d'au moins 50% en poids par rapport au poids total de la composition (B).

- 5 16. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le mélange des trois compositions (A) + (B) + (C) comprend au moins un corps gras, en une teneur totale en corps gras d'au moins 20% en poids, de préférence d'au moins 25% en poids, d'au moins 30% en poids par rapport au poids total dudit mélange.
17. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les corps gras sont choisis parmi les corps gras non siliconés.
- 10 18. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les corps gras sont choisis parmi les composés liquides ou pâteux à température ambiante et à pression atmosphérique, de préférence liquides à température ambiante et à pression atmosphérique.
- 15 19. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou 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 triglycérides d'origine végétale ou synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, ou leurs mélanges
- 20 20. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les corps gras sont choisis parmi les huiles de vaseline ou de paraffine, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras à température ambiante et à pression atmosphérique, les alcools gras liquides à
- 25 21. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les compositions distinctes (A), (B) et (C) sont mélangées dans les proportions suivantes :
- 30 (A) / (B) + (C) allant de 0,005 à 1, de préférence de 0,01 à 0,5, mieux de 0,02 à 0,1 et/ou
(B)/(C) allant de 0,1 à 10, de préférence de 0,5 à 2, mieux de 0,6 à 1,5.
- 35 22. Dispositif comprenant au moins trois compartiments contenant :
- dans un premier compartiment, une composition (A) telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes,
 - dans un deuxième compartiment, une composition (B) telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes,

- dans un troisième compartiment, une composition (C) telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

FR 2 968 202 A1 (OREAL [FR]) 8 juin 2012 (2012-06-08)

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

NEANT

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

NEANT