

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

3 015 231

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

②① N° d'enregistrement national :

13 63395

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/02** (2013.01), A 61 K 8/11, A 61 Q 5/08, 5/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.12.13.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.06.15 Bulletin 15/26.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : AUBERT FABIEN et GUERIN FREDE-
RIC.

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

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

⑤④ **ARTICLE DE CONDITIONNEMENT COMPORTANT UN ENVELOPPE UNE COMPOSITION COLORANTE ANHYDRE COMPRENANT UN COLORANT DIRECT, UTILISATION ET PROCEDE POUR COLORER LES FIBRES KERATINIQUES.**

⑤⑦ La présente invention concerne un article de condi-
tionnement comprenant:

i) une enveloppe définissant au moins une cavité, l'enve-
loppe comprenant des fibres hydrosolubles et/ou
liposolubles;

ii) au moins une composition colorante anhydre conte-
nant au moins un colorant direct; et

iii) éventuellement au moins un agent oxydant anhydre;
étant entendu que la composition colorante ii) et l'agent
oxydant anhydre lorsqu'il est présent iii), se trouve(nt) dans
une des cavités définie par l'enveloppe i).

Un autre objet de l'invention est l'utilisation dudit article
pour colorer les fibres kératiniques et un procédé de colora-
tion des fibres kératiniques mettant en oeuvre ledit article.

L'utilisation de l'article de conditionnement permet d'ob-
tenir des compositions colorantes de consistances
agréables à l'emploi, faciles à appliquer et qui permettent
d'obtenir une coloration des cheveux puissantes.

FR 3 015 231 - A1



**Article de conditionnement comportant un enveloppe une composition
colorante anhydre comprenant un colorant direct, utilisation et procédé pour
colorer les fibres kératiniques**

5

La présente invention concerne un article de conditionnement comprenant un colorant direct pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier les cheveux humains.

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

Il est connu d'obtenir des colorations dites « *permanentes* » ou d'oxydation avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement des bases d'oxydation, tels que des ortho- ou paraphénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des composés
15 hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés initialement incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

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

20 Il est également connu de colorer les fibres kératiniques de façon temporaire avec des colorants directs, qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres. Les colorants directs généralement employés sont choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, méthiniques, azométhiniques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou
25 triarylméthaniques. La présence de tels composés permet d'enrichir encore la coloration obtenue, en reflets ou bien d'augmenter la chromaticité de la coloration obtenue. Cette coloration directe peut être effectuée à pH acide, neutre ou alcalin et en présence ou non d'un agent oxydant.

La coloration qu'elle soit directe ou d'oxydation doit par ailleurs satisfaire un
30 certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir les nuances souhaitées et présenter une bonne tenue face aux agressions extérieures telles que la lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les frottements.

Le procédé de coloration doit également permettre d'obtenir les nuances les
35 moins sélectives possibles, c'est-à-dire permettre 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 utilisées dans le procédé de coloration doivent, en outre, présenter de bonnes propriétés de mélange et d'application sur les fibres kératiniques, et
40 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.

La coloration directe est habituellement mise en œuvre dans un procédé de coloration éclaircissante employant au moins une composition tinctoriale comprenant un colorant direct et au moins une composition oxydante, qui sont mélangées extemporanément juste avant l'application sur les fibres. Il n'est en effet pas possible de stocker dans une même composition tous les ingrédients excepté l'eau, afin d'éviter la dégradation du peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux alcalin ou neutre, et une dénaturation des colorants directs par contact prolongé en milieu oxydant et par conséquent une diminution du pouvoir coloriel desdits colorants sur les fibres kératiniques.

Ainsi, selon la pratique habituelle, on stocke séparément, d'une part la ou les compositions tinctoriales, et d'autre part la composition aqueuse oxydante, qui présente un pH acide pour garantir la stabilité du peroxyde d'hydrogène, et on ne les met en contact qu'au moment de l'utilisation.

L'obligation de mettre en œuvre plusieurs compositions entraîne tout d'abord des inconvénients inhérents au stockage de plusieurs compositions, avec une surface de stockage plus importante.

Cela entraîne par ailleurs la nécessité de doser les compositions avant de les mettre en contact. On peut proposer, pour pallier cet inconvénient, l'emploi de kits (ou dispositifs à plusieurs compartiments) mais cela complique malgré tout l'utilisation des compositions et augmente les coûts. De plus, dans certains cas, les compositions tinctoriales et oxydantes, se présentent sous des formes galéniques différentes, comme par exemple des poudres, des granules, des pâtes ou des crèmes par exemple, ce qui peut compliquer le mélange et l'obtention d'une composition finale homogène (voir par exemple US 20070006, US20080263786, US20090056039, US2010064449, EP23601604, WO2012015034, WO11059027, US2011203604, FR 0756173, EP2011474). En outre, il apparaît que les compositions issues de ces poudres, granules, pâtes et crèmes ne donnent pas toujours des compositions de textures faciles à appliquer. De plus les mélanges obtenus ne confèrent pas toujours des couleurs satisfaisantes aux fibres kératiniques notamment en termes d'intensité, de puissance de coloration, de chromaticité et/ou de colorations peu sélectives i.e. colorations peu homogènes entre la racine et la pointe. Par ailleurs ils ne conduisent pas toujours à une facilité d'application avec une consistance convenable.

De plus lors de l'utilisation de compositions tinctoriale pulvérulente il peut y avoir un risque de contact entre les colorants et les agents alcalins avec l'utilisateur.

La présente invention a donc pour but de proposer une composition à mettre en œuvre dans un procédé de coloration directe qui permet à la fois de régler le problème de la surface de stockage, de la stabilité au stockage, qui évite tout contact direct des

colorants et autres ingrédients utilisés dans la coloration directe tels que les agents alcalins et les agents oxydants chimiques avec l'utilisateur et qui soit facile d'emploi par mélange avec une composition oxydante préalablement à son utilisation, ou simplement avec une solution aqueuse telle que l'eau, ou avec un corps gras liquide tel que l'huile de vaseline. Le mélange est agréable à manipuler avec une rhéologie de composition permettant d'éviter que la composition colorante ne coule en dehors des zones que l'on souhaite colorer. La présente invention a également pour but que les couleurs obtenues sur les fibres kératiniques traitées avec l'article de conditionnement soient peu sélectives, intenses, puissantes, chromatiques et rémanentes notamment aux shampoings et à la lumière.

Ce(s) but (s) est(sont) atteint(s) par la présente invention qui a pour objet un article de conditionnement comprenant :

- i) une enveloppe définissant au moins une cavité, l'enveloppe comprenant des fibres hydrosolubles et/ou liposolubles ; de préférence des fibres polymères hydrosolubles ;
 - ii) au moins une composition colorante anhydre, de préférence sous forme de pâte ou de poudre, contenant au moins un colorant direct ; et
 - iii) éventuellement au moins un agent oxydant anhydre, de préférence sous forme de pâte ou de poudre ;
- étant entendu que la composition colorante ii) et l'agent oxydant lorsqu'il est présent iii), se trouve(nt) dans une des cavités définie par l'enveloppe i).

Un autre objet de l'invention est un procédé pour colorer les fibres kératiniques notamment humaines telles que les cheveux comprenant les étapes suivantes : i) mélanger l'article de conditionnement de l'invention à une composition apte à solubiliser l'article de conditionnement, ii) appliquer la composition résultante sur les fibres kératiniques, iii) laisser pauser, iv) rincer lesdites fibres, v) éventuellement shampooiner les fibres, les rincer et les sécher, la composition apte à dissoudre l'article de conditionnement pouvant contenir un agent oxydant.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de l'article de conditionnement tel que défini précédemment pour colorer les fibres kératiniques, de préférence les cheveux.

L'utilisation de l'article de conditionnement permet d'obtenir des compositions de coloration des fibres kératiniques de consistances agréables à l'emploi, faciles à appliquer et qui ne coulent pas en dehors des zones à traiter. Les colorations obtenues sur les fibres kératiniques sont d'excellentes propriétés tinctoriales notamment en termes de chromaticité, de sélectivité, d'intensité ou de rémanence identiques comparables voire meilleures à celles des compositions des packagings classiques i.e. sous forme séparée liquide. En outre l'article de conditionnement de l'invention permet de ne plus avoir de contact direct entre l'utilisateur et les ingrédients en poudre.

Par ailleurs, l'article de conditionnement présente une taille réduite à son strict

minimum, très compact, sans packaging volumineux.

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

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

Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

- les radicaux « *aryles* » ou « *hétéroaryles* » ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un radical peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :
 - 10 • un radical alkyle en C_1-C_{16} , de préférence en C_1-C_8 , éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxyle, alcoxy en C_1-C_2 , (poly)-hydroxyalcoxy en C_2-C_4 , acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C_1-C_4 , éventuellement porteurs d'au moins un groupe hydroxyle ou, les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;
 - 15 • un atome d'halogène tel que chlore, fluor ou brome ;
 - 20 • un groupe hydroxyle ;
 - un radical alcoxy en C_1-C_2 ;
 - un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;
 - un radical amino ;
 - 25 • nitro ;
 - un radical hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;
 - un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C_1-C_4) alkyle, préférentiellement méthyle ;
 - 30 • un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C_1-C_6 éventuellement porteurs d'au moins :
 - i) un groupe hydroxyle,
 - ii) un groupe amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_3 éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle
 - 35 pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un

hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote,

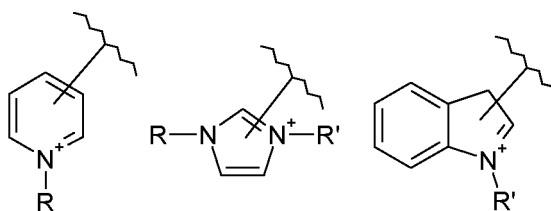
- 5
 - un radical acylamino ($-\text{NR}-\text{C}(\text{O})\text{R}'$) dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C_1-C_2 ;
 - un radical carbamoyle ($(\text{R})_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-$) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle ;
- 10
 - un radical acide carboxylique ou ester, ($-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}'$) ou ($-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$), dans lesquels le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C_1-C_2 ;
 - le radical carboxylique pouvant se trouver sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- 15
 - un radical alkylsulfonylamino ($\text{R}'\text{SO}_2-\text{NR}-$) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' représente un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical phényle ;
- 20
 - un radical aminosulfonyle ($(\text{R})_2\text{N}-\text{SO}_2-$) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle,
 - un groupe cyano (CN) ;
 - un groupe (poly)halogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle (CF_3) ;
- 25

-la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être substituée par au moins un substituant porté par un atome de carbone choisi parmi les groupes :

 - hydroxyle,
 - alcoxy en C_1-C_4 , (poly)hydroxyalcoxy en C_2-C_4 ,
- 30
 - alkylcarbonylamino ($(\text{RC}(\text{O})-\text{NR}'-)$) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R est un radical alkyle en C_1-C_2 , amino substitué par deux groupes alkyle identiques ou différents en C_1-C_4 éventuellement porteurs d'au moins un groupe hydroxyle, lesdits radicaux alkyle pouvant former
- 35

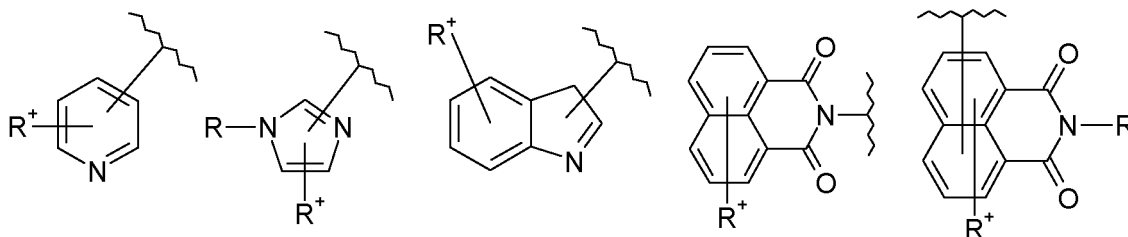
avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5

- à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- alkylcarbonyloxy ((RC(O)-O-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué par deux groupes alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ éventuellement porteurs d'au moins un groupe hydroxyle, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
 - alkoxycarbonyle ((RO-C(O)-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué par deux groupes alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ éventuellement porteurs d'au moins un groupe hydroxyle, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- un radical cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un radical aryle ou hétéroaryle, peut également être substitué par un ou plusieurs groupes oxo ;
 - un « *radical hétérocycloalkyle* » est un radical hétérocyclique saturé ;
 - un « *radical hétéroaryle cationique* » est un groupement hétéroaryle tel que défini précédemment qui comporte un groupement cationique endocyclique ou exocyclique,
 - lorsque la charge est endocyclique, elle est prise dans la délocalisation électronique par effet mésomère, par exemple il s'agit de groupement pyridinium, imidazolium ou indolinium :



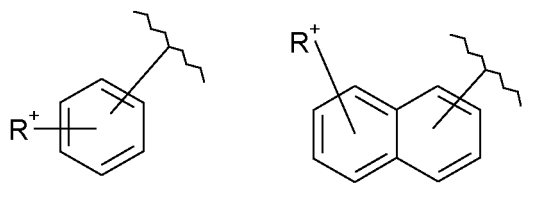
- avec R et R' étant un substituant d'hétéroaryle tel que défini précédemment et particulièrement un groupement (hydroxy)(C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;
- lorsque la charge est exocyclique, elle n'est pas prise dans la délocalisation électronique par effet mésomère, par exemple il s'agit de substituant R⁺ ammonium, phosphonium tel que triméthylammonium, se trouvant à l'extérieur

de l'hétéroaryle tel que pyridinyle, indolyle, imidazolyle, ou naphthalimidyle en question :



- 5 avec R un substituant d'hétéroaryle tel que défini précédemment et R⁺ un groupement ammonium R_aR_bR_cN⁺-, phosphonium R_aR_bR_cP⁺- ou ammonium R_aR_bR_cN⁺-(C₁-C₆)alkylamino avec R_a, R_b et R_c identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;

- 10 - un « *aryle cationique à charge exocyclique* » on entend un cycle aryle dont le groupement cationique se trouve à l'extérieur dudit cycle, il s'agit notamment de substituant R⁺ ammonium, ou phosphonium tel que triméthylammonium, se trouvant à l'extérieur de l'aryle tel que phényle, ou naphthyle :



15

-un radical « *aryle* » représente un groupe mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 6 à 22 atomes de carbones, et dont au moins un cycle est aromatique ; particulièrement le radical aryle est un phényle, biphényle, naphthyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydronaphthyle et plus préférentiellement phényle ;

20

-un radical « *hétéroaryle* » représente un groupe mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryle est choisi parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tetrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle,

25

pyrazoyltriazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrlyle, triazolyle, xanthyle et son sel d'ammonium ;

- 5 -un radical « *cyclique* » est un radical « *cycloalkyle* » i.e un radical non aromatique, mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 22 atomes de carbone, pouvant comporter de une à plusieurs insaturations tel que cyclohexyle ou cyclopentyle;
- 10 -un radical « *hétérocyclique* » est un radical non aromatique mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 22 chaînons, comportant de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium morpholinyle, thiomorpholine, pipéridinyle, pipérazinyle, pyrrolidinyle, tétrahydrofuranyle, tétrahydrothophényle, azépanyle, thioazépanyle ; préférentiellement pirrolidinyle et morpholino ;
- 15 -un radical « *alkyle* » est un radical hydrocarboné en C₁-C₁₆, linéaire ou ramifié, de préférence en C₁-C₈ ; particulièrement en C₁-C₄ tel que méthyle ou éthyle ;
- un radical « *alcényle* » est un radical hydrocarboné en C₂-C₂₀, linéaire ou ramifié, comprenant un ou plusieurs doubles liaisons, conjuguées ou non, en particulier en C₄-C₁₀ comprenant une deux ou trois doubles liaisons, préférentiellement une seule double liaison ;
- 20 -l'expression « *éventuellement substitué* » attribué au radical alkyle sous entend que ledit radical alkyle peut être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxyle, ii) alcoxy en C₁-C₄, iii) acylamino, iv) amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle
- 25 comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- un radical « *alcoxy* » est un radical alkyl-oxy ou alkyl-O- pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₆ préférentiellement en C₁-C₈ ; particulièrement en C₁-C₄ tel que méthoxy ou éthoxy, et lorsque le groupe
- 30 alcoxy est éventuellement substitué, cela sous-entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra ;
- un radical « *(poly)halogénoalkyle* » est un radical « *alkyle* » tel que défini précédemment dans lequel un ou plusieurs atome d'hydrogènes sont substitués ou remplacés par un ou plusieurs atomes d'halogène tels que l'atome de fluor, de
- 35 chlore ou de brome, comme polyhalogénoalkyle on peut citer le groupe

trifluorométhyle ;

- un radical « *alkylthio* » est un radical alkyl-S- pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₆ préférentiellement en C₁-C₈ ; particulièrement en C₁-C₄ tel que methylthio ou éthylthio, et lorsque le groupe alkylthio est éventuellement substitué, cela sous-entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra ;
- un contre-ion cationique est organique ou minéral préférentiellement choisi parmi les cations minéraux alcalins, ou alcalinoterreux tels que le Na, Mg, K et Ca, et les cations organiques tels que l'ammonium NH₄⁺ ;
- lorsqu'est employé l'expression « *au moins un* » cela sous-entend « *un ou plusieurs* ».

Selon la présente invention, on entend par « *colorant direct* » un composé ayant la capacité de colorer et se présentant comme un composé coloré observable à l'œil *i.e.* absorbant la lumière à une longueur d'onde comprise visible, à une longueur d'onde λ_{abs} comprise dans le spectre du visible entre 400 et 700 nm.

Une composition est dite « *anhydre* » quand elle comprend une teneur en eau d'au plus 3 %, de préférence d'au plus 1 % en poids par rapport au poids de la composition. De préférence, cette teneur en eau est d'au plus 0,5 % en poids par rapport au poids de la composition ou poudre. Plus particulièrement, la teneur en eau varie de 0 à 1 % en poids et de préférence de 0 à 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition ou poudre.

Par l'expression « *pâte anhydre* », on entend une composition anhydre présentant une viscosité supérieure à 5 poises et de préférence supérieure à 10 poises, mesurée à 25 °C et à un taux de cisaillement de 1 s⁻¹ ; cette viscosité pouvant être déterminée au moyen d'un rhéomètre Coneplan.

Par l'expression sous forme de « *poudre anhydre* » on entend une composition ou un ingrédient anhydre et sous forme pulvérulente, de préférence essentiellement dépourvue de poussière (ou particules fines). Autrement dit, la distribution granulométrique des particules est telle que le taux pondéral des particules qui ont une taille inférieure ou égale à 100 micromètres (taux de fines) de préférence inférieure ou égale à 65 micromètres (taux de fines) est avantageusement inférieur ou égal à 5%, de préférence inférieur à 2% et plus particulièrement inférieur à 1% (taille des particules évaluées au moyen d'un granulomètre RETSCH AS 200 DIGIT ; Hauteur d'oscillation : 1,25 mm / temps de tamisage : 5 minutes). De manière avantageuse, la taille des particules est comprise entre 100 µm et 3 mm plus particulièrement entre 65 µm et 2 mm.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition colorante comprenant le ou les colorants directs et éventuellement l'agent oxydant chimique sont

anhydre sous forme de pâte ou poudre et sont introduits dans une ou plusieurs cavités formées par l'enveloppe.

L'enveloppe peut être constituée d'une nappe constituée de fibres hydrosolubles et/ou liposolubles et qui est repliée sur elle-même ou alors l'enveloppe peut être constituée d'une première nappe qui est recouverte par une deuxième nappe également constituée de fibres hydrosolubles et/ou liposolubles. La nappe repliée sur elle-même ou les deux nappes sont ensuite assemblée(s) hermétiquement de façon à ce que les pâtes ou poudres ne puissent pas diffuser à l'extérieur, les pâtes ou poudres se retrouvant ainsi enveloppées par l'enveloppe i) de façon hermétique.

Par « *hydrosoluble* » on entend soluble dans l'eau, en particulier à raison d'au moins 10 grammes par litre d'eau, de préférence au moins 20 g/l mieux au moins 50 g/l, à une température inférieure ou égale à 35°C.

Par « *liposoluble* » on entend soluble dans un corps gras liquide tel que défini ci-après, en particulier à raison d'au moins 10 grammes par litre de corps gras liquide en particulier dans une huile végétale ou minérale telle que l'huile de vaseline, de préférence au moins 20 g/l dans un corps gras liquide, mieux au moins 50 g/l dans un corps gras, à une température inférieure ou égale à 35°C.

On entend par « *température inférieure ou égale à 35°C* », une température ne dépassant pas 35 °C et de préférence supérieure ou égale à 0 °C, par exemple allant de plus de 1,0 °C à 35 °C, mieux de 5 °C à 30 °C et encore mieux de 10 °C à 30 °C ou 10 °C à 20 °C. Il est entendu que toutes les températures sont données à pression atmosphérique

L'article de conditionnement selon l'invention est de préférence hydrosoluble ou liposoluble à une température inférieure ou égale à 35 °C.

25

i) une enveloppe comprenant des fibres hydrosolubles et/ou liposolubles

L'article de conditionnement selon l'invention comprend une enveloppe qui définit au moins une cavité, la ou les cavités contenant au moins une composition colorante anhydre contenant au moins un colorant direct, l'article de conditionnement contenant éventuellement au moins un agent oxydant chimique dans une de ses cavités. L'article de conditionnement comprend de préférence une seule cavité.

L'enveloppe de la présente invention comprend une ou plusieurs nappes de fibres hydrosolubles et/ou liposolubles et une ou plusieurs cavités contenant la composition colorante anhydre, la composition colorante étant distincte de la nappe ou de l'enveloppe. Une telle enveloppe est différente des films fins hydrosolubles ou liposolubles dans lesquels la composition colorante serait incorporée dans la ou les nappes formant l'enveloppe. Par rapport à ces films fins hydrosolubles ou liposolubles.,

35

l'enveloppe selon l'invention présente l'avantage de permettre l'incorporation de constituants incompatibles avec celle ci, d'être plus simple à mettre œuvre car elle ne nécessite pas de prémélange ni de mise en solution dans un solvant des constituants, ni de chauffage pour évaporer le solvant. Le procédé de fabrication de l'article de conditionnement de l'invention est également plus rapide et moins coûteux que le procédé de fabrication des films fins.

De plus lorsque les actifs, ici en particulier les colorants, sont mis en œuvre en dispersion pour former un film fin cela peut occasionner des problèmes de compatibilités, des problèmes mécaniques (rupture du film) et imposer des limites de concentration en actifs. En outre, l'enveloppe et les nappes utile pour l'invention ont l'avantage de permettre une plus grande diversité dans le choix de la forme et de l'aspect de l'article car la ou les nappes hydrosolubles et/ou liposolubles peuvent avoir une épaisseur et une densité variables donnant accès à une grande variété de forme et de taille, alors que le film fin est difficile à sécher si l'épaisseur est trop grande, et il est fragile et difficile à manipuler si la taille est trop grande.

Avantageusement, l'enveloppe ou les nappes sont « *déformables au toucher* », c'est-à-dire notamment que l'enveloppe et les nappes se déforment lorsqu'elles sont saisies et pincées entre les doigts d'un utilisateur.

De préférence la composition colorante anhydre sous forme de poudre ou de pâte et éventuellement le ou les agents oxydants anhydre, sous forme de poudre ou de pâte, sont présents dans une cavité générée par au moins deux nappes constituant l'enveloppe et définissant entre elles une cavité, lesdites nappes comprenant de préférence des fibres hydrosolubles.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, au moins une des nappes de l'article de conditionnement est constituée exclusivement de fibres hydrosolubles, plus préférentiellement toutes les nappes de l'article de conditionnement de l'invention sont constituées exclusivement de fibres hydrosolubles, de préférence à une température inférieure ou égale à 30 °C.

Par « *fibre* » on entend tout objet dont la longueur est supérieure à sa section. En d'autres termes, il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D tel que L soit supérieur et de préférence très supérieur (i.e. au moins 3 fois plus) à D, D étant le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre. En particulier, le rapport L/D (ou facteur de forme) est choisi dans la gamme allant de 3,5 à 2500, de préférence de 5 à 500, et mieux de 5 à 150. La section d'une fibre peut être de toute forme, ronde, dentelée ou cannelée, ou encore en forme de haricot, mais aussi multilobée, en particulier trilobée ou pentalobée, en forme de X, de ruban, carrée, triangulaire, elliptique, ou autre. Les fibres de l'invention peuvent être creuses ou non creuses. Les fibres mises en œuvre selon la présente invention peuvent être d'origine naturelle, synthétique ou encore artificielle. Avantageusement, lesdites fibres sont d'origine synthétique.

Une « *fibre naturelle* » est par définition une fibre naturellement présente dans la nature, directement ou après traitement mécanique et/ou physique. On regroupe dans cette catégorie les fibres d'origine animale comme les fibres de cellulose, notamment extraite du bois, des légumes ou des algues, de rayonne.

5 Les « *fibres artificielles* » sont soit totalement synthétiques soit issues de fibres naturelles auxquelles on a fait subir un ou plusieurs traitements chimiques afin d'en améliorer notamment les propriétés mécaniques et/ou physico-chimiques.

Les « *fibres synthétiques* » regroupent les fibres obtenues par synthèse chimique et sont en général des fibres constituées d'un ou plusieurs polymères et/ou copolymères, 10 mono- ou multi-composants, composite ou non, qui sont généralement extrudés et/ou étirés jusqu'au diamètre désiré de la fibre.

De préférence, les fibres de l'invention sont constituées d'un ou plusieurs polymères hydrosolubles.

Le ou les polymères hydrosolubles de l'invention contiennent dans leurs squelettes 15 des motifs hydrosolubles. Les motifs hydrosolubles sont obtenus à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles.

Par « *monomère hydrosoluble* » on entend un monomère dont la solubilité dans l'eau est supérieure ou égale à 1% de préférence supérieure ou égale à 5 % à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mm Hg).

20 Le ou lesdits polymères hydrosolubles synthétiques utilisés dans le cadre de la présente invention sont avantageusement obtenus à partir de monomères hydrosolubles comportant au moins une double liaison. Ces derniers peuvent être choisis parmi des monomères cationiques, anioniques, non-ioniques et leurs mélanges.

Comme monomères hydrosolubles susceptibles d'être employés comme 25 précurseurs des motifs hydrosolubles, seuls ou en mélange, on peut citer à titre d'exemples, les monomères suivants qui peuvent être sous forme libre ou salifié:

- l'acide (méth)acrylique,
- l'acide styrène sulfonique,
- l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
- 30 - l'acide vinyl phosphonique,
- la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,
- 35 - l'anhydride maléique,
- l'acide itaconique,
- l'alcool vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOH}$,
- les vinyléthers de formule $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones,

- les halogénures (chlorure) de diméthylallyl ammonium,
- le méthacrylate de diméthylaminoéthyl quaternisé (MADAME),
- les halogénures (chlorure) de (méth)acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC et MAPTAC),
- 5 - les halogénures (chlorure) de méthylvinylimidazolium,
- la 2-vinylpyridine et la 4-vinylpyridine,
- l'acrylonitrile,
- le (méth)acrylate de glycidyle,
- les halogénures (chlorure) de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- 10 - les monomères vinyliques de formule **(I)** suivante :

$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{X} \text{ (I)}$$

Formule **(I)** dans laquelle :

- R est choisi parmi H, (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle, éthyle et propyle ;
- X est choisi parmi :
- 15 - les alkoxy de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique (-SO₃⁻), sulfate (-SO₄⁻), phosphate (-PO₄H₂); hydroxy (-OH); amine primaire (-NH₂); amine secondaire (-NHR₆), tertiaire (-NR₆R₇) ou quaternaire (-N⁺R₆R₇R₈) avec R₆, R₇ et R₈ étant, indépendamment
- 20 l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R₆ + R₇ + R₈ ne dépasse pas 6 ;
- les groupements -NH₂, -NHR' et -NR'R'' dans lesquels R' et R'' sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés
- 25 ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R' + R'' ne dépasse pas 6, lesdits R' et R'' étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH); sulfonique (-SO₃⁻); sulfate (-SO₄⁻); phosphate (-PO₄H₂); amine primaire (-NH₂); amine secondaire (-NHR₆), tertiaire (-NR₆R₇) et/ou quaternaire (-N⁺R₆R₇R₈) avec R₆, R₇ et R₈ étant,
- 30 indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R'' + R₆ + R₇ + R₈ ne dépasse pas 6. Comme composés répondant à cette formule, on peut citer par exemple la N,N-diméthylacrylamide, et la N,N-diéthylacrylamide.
- 35 - et leurs mélanges.

A titre de monomères anioniques, on peut notamment citer l'acide (méth)acrylique, l'acide acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, l'acide itaconique et leurs sels d'un métal alcalin, d'alcalinoterreux ou d'ammonium ou ceux issus d'une amine organique telle que l'alcanolamine.

A titre de monomères non-ioniques, on peut notamment citer parmi le (méth)acrylamide, le N-vinylformamide, le N-vinylacétoamide et le (méth)acrylate d'hydroxypropyle, l'alcool vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOH}$.

Les monomères cationiques sont, de préférence, choisis parmi les sels d'ammonium quaternaire dérivés d'une diallylamine, et ceux répondant à la formule suivante (II) :



Formule (II) dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,
- 10 • R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié,
- R_4 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié ou un groupe aryle,
- D représente le motif divalent suivant: $-(\text{Y})_n-(\text{A})-$ dans lequel :
 - 15 - Y représente une fonction amide, un ester ($\text{O}-\text{C}(\text{O})$ ou $\text{C}(\text{O})-\text{O}$), un uréthane ou une urée,
 - A représente un groupement alkylène en C_1 - C_{10} linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, pouvant être substitué ou interrompu par un groupement aromatique ou hétéroaromatique divalent. Les groupements alkylènes peuvent être interrompus
 - 20 par un atome d'oxygène, un atome d'azote, un atome de soufre ou un atome de phosphore ; l'alkylène pouvant être interrompu par une fonction cétone, un amide, un ester ($\text{O}-\text{C}(\text{O})$ ou $\text{C}(\text{O})-\text{O}$), un uréthane, ou une urée,
 - n est un nombre entier variant de 0 à 1,
 - X^- représente un contre ion anionique, comme par exemple un chlorure ou un sulfate.

A titre d'exemples de monomères cationiques hydrosolubles, on peut notamment citer les composés suivants ainsi que leur sels: (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, de (méth)acryloyl-oxyéthyltriméthylammonium, de (méth)acryloyloxyéthyl-diméthylbenzylammonium, de N-[diméthylaminopropyl](méth)-acrylamide, de (méth)acrylamidopropyltriméthylammonium, de (méth)acrylamido-propyldiméthylbenzylammonium, du (méth)acrylate de diméthylaminohydroxypropyle, de (méth)acryloyloxyhydroxypropyl-triméthylammonium, de (méth)acryloyloxyhydroxypropyl-diméthylbenzylammonium et de diméthyldiallylammonium.

De préférence, le polymère selon l'invention est polymérisé à partir d'au moins un monomère cationique tel que défini ci-dessus.

De préférence, les polymères sont polymérisés à partir des monomères comportant au moins une double liaison suivants :

- 0 à 30% en moles d'acide acrylique,
- 0 à 95,5% en moles d'acrylamide et,

-0,5 à 100% en moles d'au moins un monomère cationique représenté dans la formule (II) telle que définie ci-dessus.

Comme polymères particulièrement préférés dans l'invention, on peut notamment citer ceux polymérisés à partir de

- 5 -10% de chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthylbenzyl-ammonium et de 90% d'acrylamide,
- 30% de chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthylammonium, 50% de chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthylbenzylammonium, et de 20 % d'acrylamide,
- 10% de chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthylammonium et de 90% d'acrylamide
- 10 -30% de chlorure de diallyldiméthylammonium et de 70% d'acrylamide
- 30% d'acide acrylique et de 70% d'acrylamide.

Selon un mode de réalisation particulier, les polymères sont polymérisés à partir d'un monomère cationique et d'acide acrylique, le nombre de moles du monomère cationique étant supérieur au nombre de moles d'acide acrylique.

- 15 A titre de polymères hydrosolubles issus de produits naturels on peut citer les polysaccharides i.e. des polymères à motifs sucres.

- Par « *motif sucre* » on entend un motif issu d'un carbohydrate de formule $C_n(H_2O)_{n-1}$ ou $(CH_2O)_n$ pouvant être éventuellement modifié par substitution et/ou par oxydation et/ou par déshydratation. Les motifs sucres susceptibles d'entrer dans la composition des
- 20 polymères de l'invention sont de préférence issus des sucres suivants : glucose, galactose, arabinose, rhamnose, mannose, xylose, fucose, fructose, anhydrogalactose, acide galacturonique, acide glucuronique, acide mannuronique, galactose sulfate, anhydrogalactose sulfate.

- Les polymères à motif(s) sucre(s) selon l'invention peuvent être d'origine naturelle
- 25 ou synthétique. Ils peuvent être non ioniques, anioniques, amphotères ou cationiques. Les unités de base des polymères à motif sucre de l'invention peuvent être des mono- ou disaccharides.

On peut notamment citer comme polymères susceptibles d'être employés, les gommes natives suivantes, ainsi que leurs dérivés :

- 30 a) les exsudats d'arbres ou d'arbustes dont :
 - la gomme arabique (polymère ramifié de galactose, d'arabinose, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme ghatti (polymère issu d'arabinose, de galactose, de mannose, de xylose et d'acide glucuronique) ;
 - 35 - la gomme karaya (polymère issu d'acide galacturonique, de galactose, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme tragacanth (ou adragante) (polymère d'acide galacturonique, de galactose, de fucose, de xylose et d'arabinose) ;
- b) les gommes issues d'algues dont :

- l'agar (polymère issu de galactose et d'anhydrogalactose) ;
- les alginates (polymères d'acide mannuronique et d'acide glucuronique) ;
- les carraghénanes et les furcelleranes (polymères de galactose sulfate et d'anhydrogalactose sulfate) ;
- 5 c) les gommages issues de semences ou tubercules dont :
 - la gomme de guar (polymère de mannose et de galactose) ;
 - la gomme de caroube (polymère de mannose et de galactose) ;
 - la gomme de fenugrec (polymère de mannose et de galactose) ;
 - la gomme de tamarin (polymère de galactose, de xylose et de glucose) ;
- 10 - la gomme de konjac (polymère de glucose et mannose) dont le principal constituant est le glucomannane est un polysaccharide de poids moléculaire élevé ($500\ 000 < M_{\text{glucomannane}} < 2\ 000\ 000$) composé d'unités de D-mannose et de D-glucose avec une ramification toutes les 50 ou 60 unités environ ;
- d) les gommages microbiennes dont :
 - 15 - la gomme de xanthane (polymère de glucose, de mannose acétate, de mannose/acide pyruvique et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme de gellane (polymère de glucose partiellement acylé, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme de sclérogucane (polymère du glucose) ;
- 20 - la gomme de biosaccharides (polymère d'acide galacturonique, de fucose et de D-galactose) par exemple celui commercialisé sous le nom de FUCOGEL 1.5P de SOLABIA (POLYSACCHARIDE RICHE EN FUCOSE (20 %) A 1.1 % DANS L'EAU STABILISE (PHENOXYETHANOL 1.5 %)),
- e) les extraits de plantes dont :
 - 25 - la cellulose (polymère du glucose) ;
 - l'amidon (polymère du glucose) ;
 - l'inuline (polymère de fructose et de glucose).

30 Ces polymères peuvent être modifiés par voie physique ou chimique. A titre de traitement physique, on peut citer notamment la température. A titre de traitements chimiques, on peut citer les réactions d'estérification, d'étherification, d'amidification, d'oxydation. Ces traitements permettent de conduire à des polymères qui peuvent être non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères.

De préférence ces traitements chimiques ou physiques sont appliqués sur les gommages de guar, les gommages de caroube, les amidons et les celluloses.

35 Les gommages de guar non ioniques utilisables selon l'invention peuvent être modifiées par des groupements hydroxylalkyle en C_1-C_6 . Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

Ces gommages de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent par

exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants tels que par exemple des oxydes de propylène avec la gomme de guar, de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

5 Le taux d'hydroxyalkylation varie de préférence de 0,4 à 1,2 et correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommé par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar.

De telles gommes de guar non ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120 par la société RHODIA
10 CHIMIE.

Les gommes de guar modifiées par des groupements cationiques plus particulièrement utilisables selon l'invention sont des gommes de guar comportant des groupements cationiques trialkylammonium. De préférence, 2 à 30% en nombre des fonctions hydroxyle de ces gommes de guar portent des groupements cationiques
15 trialkyammonium. Encore plus préférentiellement, 5 à 20% du nombre des fonctions hydroxyle de ces gommes de guar sont branchés par des groupements cationiques trialkyammonium. Parmi ces groupements trialkylammonium, on peut tout particulièrement citer les groupements triméthylammonium et triéthylammonium. Encore plus préférentiellement, ces groupements représentent de 5 à 20% en poids par rapport
20 au poids total de la gomme de guar modifiée.

Selon l'invention, on peut utiliser des gommes de guar modifiée par du chlorure de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

Ces gommes de guar modifiées par des groupements cationiques sont des produits déjà connus en eux-mêmes et sont par exemple décrits dans les brevets US 3 589 578 et
25 US 4 0131 307. De tels produits sont par ailleurs vendus notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 par la société RHODIA CHIMIE.

Comme gomme de caroube modifiée, on peut utiliser la gomme de caroube cationique contenant des groupements hydroxypropyltrimmonium telle que le Catinal
30 CLB 200 proposé par la société TOHO.

Les molécules d'amidons utilisés dans la présente invention peuvent avoir comme origine toutes les sources végétales d'amidon, notamment les céréales et les tubercules; plus particulièrement il peut s'agir d'amidons de maïs, de riz, de manioc, d'orge, de pomme de terre, de blé, de sorgho, de pois, d'avoine, de tapioca. On peut également
35 utiliser les hydrolysats des amidons cités ci-dessus. L'amidon est de préférence issu de la pomme de terre.

Les amidons peuvent être modifiés par voie chimique ou physique, notamment par une ou plusieurs des réactions suivantes : prégélatinisation, oxydation, réticulation, estérification, éthérification, amidification, traitements thermiques.

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

- prégélatinisation en faisant éclater les granules d'amidon (par exemple séchage et cuisson dans un tambour sécheur) ;
- 5 - oxydation par des oxydants forts conduisant à l'introduction de groupes carboxyle dans la molécule d'amidon et à la dépolymérisation de la molécule d'amidon (par exemple en traitant une solution aqueuse d'amidon par l'hypochlorite de sodium) ;
- réticulation par des agents fonctionnels capables de réagir avec les groupes hydroxyle des molécules d'amidon qui vont ainsi être liées entre elles (par exemple avec
- 10 des groupes glyceryl et/ou phosphate) ;
- estérification en milieu alcalin pour le greffage de groupes fonctionnels, notamment acyl en C_1-C_6 (acétyl), hydroxyalkylés en C_1-C_6 (hydroxyéthyl, hydroxypropyl), carboxyméthyl, octénysuccinique.

On peut notamment obtenir par réticulation avec des composés phosphorés des

15 phosphates de monoamidon (du type $Am-O-PO-(OX)_2$), des phosphates de diamidon (du type $Am-O-PO-(OX)-O-Am$) ou même de triamidon (du type $Am-O-PO-(O-Am)_2$) ou leurs mélanges; avec Am signifiant amidon et X désignant notamment les métaux alcalins (par exemple sodium ou potassium), les métaux alcalinoterreux (par exemple calcium, magnésium), les sels d'ammoniaque, les sels d'amines comme ceux de la

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

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

25 trimétaphosphate de sodium.

On utilisera préférentiellement des phosphates de diamidon ou des composés riches en phosphate de diamidon comme le produit proposé sous les références PREJEL VA-70-T AGGL (phosphate de diamidon de manioc hydroxypropylé gélatinisé) ou PREJEL TK1 (phosphate de diamidon de manioc gélatinisé) ou PREJEL 200 (phosphate

30 de diamidon de manioc acétylé gélatinisé) par la Société AVEBE ou STRUCTURE ZEA de NATIONAL STARCH (phosphate de diamidon de maïs gélatinisé).

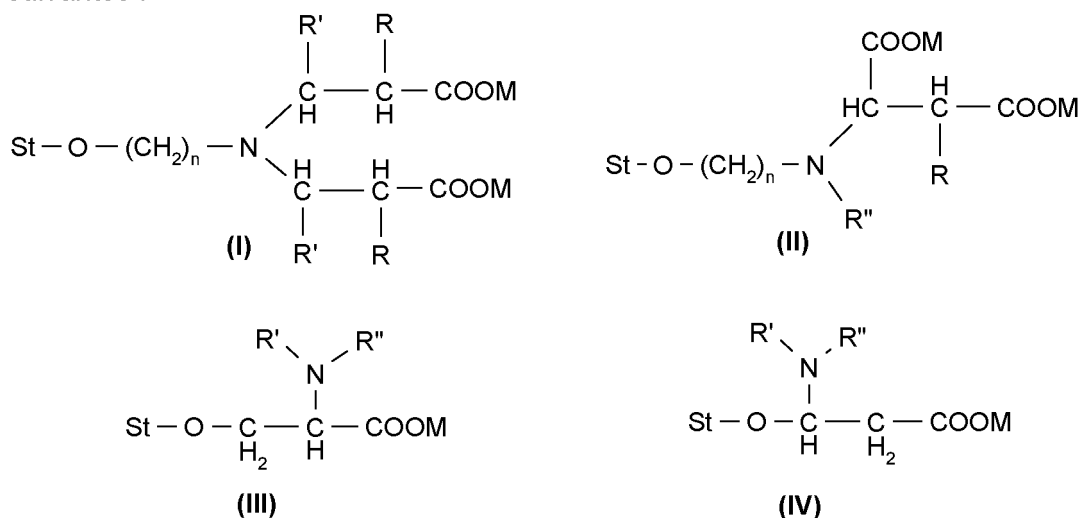
Un amidon préféré est un amidon ayant subi au moins une modification voie chimique telle qu'au moins une estérification.

Selon l'invention, on peut aussi utiliser des amidons amphotères, comprenant un ou

35 plusieurs groupements anioniques et un ou plusieurs groupements cationiques. Les groupements anioniques et cationiques peuvent être liés au même site réactif de la molécule d'amidon ou à des sites réactifs différents; de préférence ils sont liés au même site réactif. Les groupements anioniques peuvent être de type carboxylique, phosphate ou sulfate, et de préférence carboxylique. Les groupements cationiques peuvent être de

type amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire.

Les amidons amphotères sont notamment choisis parmi les composés de formules suivantes :



5 Formules (I) à (IV) dans lesquelles :

- St-O représente une molécule d'amidon ;
- R, identique ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R', identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un groupement -C(O)-OH ;
- n est un entier égal à 2 ou 3 ;
- M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinoterreux tels que Na, K, Li, un ammonium quaternaire NH₄, ou une amine organique ;
- R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₈.

15 Ces composés sont notamment décrits dans US5455340 et US4017460.

On utilise particulièrement les amidons de formules (II) ou (III); et préférentiellement les amidons modifiés par de l'acide 2-chloroéthylaminodipropionique, c'est-à-dire les amidons de formule (II) ou (III) dans lesquelles R, R', R'' et M représentent un atome d'hydrogène et n est égal à 2. L'amidon amphotère préféré est un chloroéthylamido dipropionate d'amidon.

20 Les celluloses et dérivés de celluloses peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques.

Parmi ces dérivés, on distingue les éthers de celluloses, les esters de celluloses et les esters éthers de celluloses.

25 Parmi les esters de celluloses, on peut citer les esters inorganiques de cellulose (nitrates, sulfates ou phosphates de cellulose), les esters organiques de cellulose (monoacétates, triacétates, amidopropionates, acétatebutyrates, acétatepropionates ou acétatetrimellitates de cellulose) et les esters mixtes organique/inorganique de cellulose

tels que les acétatebutyratesulfates et les acétatepropionatesulfates de cellulose.

Parmi les esters éthers de celluloses, on peut citer les phtalates d'hydroxypropyl méthylcellulose et les sulfates d'éthylcellulose.

Parmi les éthers de cellulose non ioniques, on peut citer les alkylcelluloses telles que les méthylcelluloses et les éthylcelluloses (par exemple l'Ethocel standard 100 Premium de DOW CHEMICAL); les hydroxyalkylcelluloses telles que les hydroxyméthylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses (par exemple Natrosol 250 HHR proposé par AQUALON) et les hydroxypropylcelluloses (par exemple Klucel EF d'AQUALON); les celluloses mixtes hydroxyalkyl-alkylcelluloses telles que les hydroxypropyl-méthylcelluloses (par exemple Methocel E4M de DOW CHEMICAL), les hydroxyéthyl-méthylcelluloses, les hydroxyéthyl-éthylcelluloses (par exemple Bermocoll E 481 FQ d'AKZO NOBEL) et les hydroxybutyl-méthylcelluloses.

Parmi les éthers de cellulose anioniques, on peut citer les carboxyalkylcelluloses et leurs sels. Comme exemple, on peut citer les carboxyméthylcelluloses, les carboxyméthylméthylcelluloses (par exemple Blanose 7M de la société AQUALON) et les carboxyméthylhydroxyéthylcelluloses, ainsi que leurs sels de sodium.

Parmi les éthers de cellulose cationiques, on peut citer les hydroxyéthylcelluloses quaternisées réticulées ou non. L'agent quaternisant peut être notamment le chlorure de diallyldiméthylammonium (par exemple Celquat L200 de NATIONAL STARCH). Comme autre éther de cellulose cationique, on peut citer l'hydroxyéthyl cellulose hydroxypropyltriméthylammonium (par exemple Ucare polymer JR 400 d'AMERCHOL).

Parmi les polymères associatifs à motif(s) sucre(s), on peut citer les celluloses ou leurs dérivés, modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyls, arylalkyls, alkylaryl ou leurs mélanges où les groupes alkyls sont en C8-C22; les alkylhydroxyéthylcelluloses non-ioniques telles que les produits NATROSOL PLUS GRADE 330 CS et POLYSURF 67 (alkyle en C₁₆) vendus par la société AQUALON ; les alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées (cationiques) telles que les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18-B (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C₁₈) vendus par la société AMERCHOL, les produits CRODACEL QM , CRODACEL QL (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS (alkyle en C₁₈) vendus par la société CRODA et le produit SOFTCAT SL 100 vendu par la société AMERCHOL; les nonoxynylhydroxyéthylcelluloses non-ioniques tels que le produit AMERCELL HM-1500 vendu par la société AMERCHOL ; les alkylcelluloses non-ioniques telles que le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL.

Comme polymères à motif(s) sucre(s) dérivés de guar associatifs, on peut citer les hydroxypropylguars modifiés par une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (modifié par une chaîne alkyle en C₂₂) vendu par la société LAMBERTI ; le produit MIRACARE XC 95-3 (modifié par une chaîne alkyle en C₁₄) et le produit RE 205-146

(modifié par une chaîne alkyle en C₂₀) vendus par RHODIA CHIMIE.

Le ou les polymères à motif(s) sucre(s) de l'invention sont choisis de préférence parmi les gommes de guar, les gommes de caroube, les gommes de xanthane, les amidons et les celluloses, dans leur forme modifiée (dérivés) ou non modifiée.

5 De préférence, les polymères à motif(s) sucre(s) selon l'invention sont non ioniques.

De préférence encore, le ou les polymères à motif(s) sucre(s) de l'invention sont choisis parmi les gommes de guar non-ioniques modifiées, notamment modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C₁-C₆.

10 Les polymères décrits ci-dessus ont plus particulièrement un poids moléculaire en poids supérieur à 1 000 000 et de préférence entre 1 000 000 et 50 000 000. Le poids moléculaire est déterminé par la méthode RSV (Reduced Specific Viscosity) tel que définie dans "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaca, NY 1953 Chapter VII "Determination of molecular Weight" pp 266-316.

15 Les fibres peuvent être filées, cardées ou torsadées. Avantageusement, les fibres mises en œuvre dans le cadre de la présente invention sont filées. Le diamètre moyen des fibres mises en œuvre selon la présente invention, identique ou différent, est inférieur à 500 µm. Avantageusement un tel diamètre est inférieur à 200 µm, de préférence inférieur à 100 µm, voire inférieure à 50 µm.

20 On peut plus particulièrement citer les fibres hydrosolubles qui incluent les fibres à bases de PolyVinylAlcool PVA, les fibres de polysaccharides comme les glucomannanes, les amidons, les celluloses telles que les carboxyméthylcelluloses, les fibres d'acide polyalginiques, les fibres d'acide polylactique, et les fibres polyalkyleneoxyde, ainsi que leurs mélanges. Plus préférentiellement la ou les fibres hydrosolubles utilisées dans
25 l'invention sont choisies parmi les fibres à base de PVA.

Les fibres de l'enveloppe ou des nappes sont généralement enchevêtrées. Comme indiqué plus haut, on entend par « *enveloppe* ou *nappe comprenant des fibres solubles dans l'eau* », une enveloppe ou des nappes pouvant être entièrement constituée de fibres solubles dans l'eau ou une nappe pouvant comporter à la fois des fibres solubles
30 dans l'eau et des fibres insolubles dans l'eau à une température inférieure ou égale à 35 °C, les fibres solubles devant être en plus grande quantité que les fibres insolubles. La nappe de fibres doit comporter au moins 60 % en poids de fibres solubles, de préférence au moins 70 % et mieux au moins 80 % en poids par rapport au poids total des fibres. Elle peut ainsi comporter, par exemple, plus de 95 % en poids, voire plus de 99 % en
35 poids et même 100 % en poids de fibres hydrosolubles par rapport au poids total des fibres de l'enveloppe ou des nappes.

Quand la nappe de fibres contient des fibres insolubles, celles-ci peuvent être en toute matière habituellement utilisée comme fibres insolubles ; ce peut être par exemple des fibres de soie, de coton, de laine, de lin, de polyamide (Nylon®), d'acide polylactique,

de cellulose modifiée (rayonne, viscose, d'acétate de rayonne), de poly-p-phénylène téréphtalamide notamment de Kevlar®, de polyoléfine et notamment de polyéthylène ou de polypropylène, de verre, de silice, d'aramide, de carbone notamment sous forme graphite, de Téflon®, de collagène insoluble, de polyesters, de polychlorure de vinyle ou
5 de vinylidène, de polyéthylène téréphtalate, de fibres formées d'un mélange des composés mentionnés ci-dessus, comme des fibres de polyamide/polyester ou de viscose/polester.

En outre l'enveloppe et les nappes de l'invention peuvent être tissés ou non tissés.

Selon un mode de réalisation particulier l'enveloppe et les nappes de l'invention
10 sont tissés. Dans le cadre de la présente invention, un matériau « tissé » résulte d'un assemblage organisé de fibres, en particulier de fibres hydrosolubles polymériques, et plus particulièrement d'un entrecroisement, dans un même plan, desdites fibres, disposées dans le sens de la chaîne et de fibres disposées, perpendiculairement aux fibres de chaîne, dans le sens de la trame. Le liage obtenu entre ces fibres de chaîne et
15 trame se définit par une armure.

Un tel matériau tissé résulte d'une opération visant à assembler les fibres de manière organisée telles que le tissage à proprement parler, mais peut également résulter du tricotage.

Plus particulièrement, les deux couches ou nappes comportant les fibres
20 hydrosolubles polymériques tissées qui constituent l'enveloppe de l'article de conditionnement de l'invention ne comprennent aucune autre couche additionnelle qui leur soit superposée.

Selon un autre mode particulièrement avantageux de l'invention l'enveloppe et les
25 nappes sont non tissés.

Par « non tissé » on entend au sens de la présente invention un substrat comprenant des fibres, en particulier de fibres hydrosolubles polymériques, dans lequel les fibres individuelles sont disposées de manière désordonnée dans une structure en
30 forme de nappe et qui ne sont ni tissées, ni tricotées. Les fibres du non tissé sont généralement liées entre elles, soit sous l'effet d'une action mécanique (par exemple aiguilletage, jet d'air, jet d'eau, etc.), soit sous l'effet d'une action thermique, ou par l'ajout d'un liant.

Un tel non tissé est par exemple défini par la norme ISO 9092 comme un voile ou
35 une nappe de fibres orientées directionnellement ou au hasard, liées par friction et/ou cohésion et/ou adhésion, à l'exclusion du papier et des produits obtenus par tissage, tricotage, tufetage ou couture incorporant des fils ou des filaments de liage.

Un non-tissé diffère d'un papier par la longueur des fibres utilisées. Dans le papier, les fibres sont plus courtes. Cependant il existe des non-tissés à base de fibre

cellulosique qui sont fabriqués par voie humide et ayant des fibres courtes comme dans le papier. La différence entre un non-tissé et un papier est généralement l'absence de liaison hydrogène entre les fibres dans un non-tissé.

5 Très préférentiellement, les fibres mises en œuvre dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi les fibres synthétiques telles que les fibres de PVA. Particulièrement l'enveloppe et nappes de l'invention sont non tissés, et préférentiellement en fibres de PVA non-tissées.

10 Pour réaliser la ou les nappes hydrosolubles non tissées de l'enveloppe de l'article de conditionnement, on utilise de préférence des fibres de PVA solubles dans l'eau à une température inférieure ou égale à 35°C, comme par exemple les fibres vendues par la société japonaise Kuraray sous la dénomination KURALON K-II, et particulièrement le grade WN2 soluble à partir de 20°C. Ces fibres sont décrites dans le document EP-A-636716 qui enseigne la fabrication de fibres PVA solubles dans l'eau à des températures n'excédant pas 100°C, par filage et étirement du polymère d'alcool polyvinylique à l'état
15 sec ou humide en présence de solvants intervenant dans la solubilisation et la solidification de la fibre. La fibre ainsi obtenue peut conduire à la réalisation de substrats tissés ou non-tissés. Selon un mode particulier de l'invention, on utilise les fibres de PVA des exemples de EP-A-636716, notamment l'exemple 2 et comparatif 1 : produit commercial SOLVRON SS.

20 On peut également préparer ces fibres à partir d'une solution à filer, par dissolution d'un polymère à base de PVA soluble dans l'eau, dans un premier solvant organique, le filage de la solution dans un second solvant organique pour obtenir des filaments solidifiés et l'étirage humide des filaments dont on enlève le premier solvant puis que l'on sèche et que l'on soumet à un traitement thermique. La section de ces fibres peut être
25 sensiblement circulaire. Ces fibres ont une résistance à la traction d'au moins 2,7 g/dtex (3 g/d). La demande EP-A-0 636 716 décrit de telles fibres hydrosolubles à base de PVA et leur procédé de fabrication. Par exemple, les fibres peuvent aussi être formées par extrusion et déposées sur un convoyeur pour former une nappe de fibres qui est ensuite consolidée par une technique classique de liage de fibres, telle que par exemple
30 l'aiguilletage, le liage à chaud, le calandrage ou le liage par jets d'air chaud (en anglais air through bonding), technique dans laquelle la nappe hydrosoluble passe dans un tunnel où est insufflé de l'air chaud, ou l'hydroliage visant à lier les fibres sous l'action de fins jets d'eau sous très haute pression, lesquels ne peuvent pas être appliqués sur des fibres dont la température de dissolution est trop basse pression.

35 Comme nous l'avons vu précédemment, l'invention n'est pas limitée à l'emploi de PVA, et on peut utiliser aussi des fibres réalisées dans d'autres matériaux hydrosolubles sous réserve que ces matériaux se dissolvent dans de l'eau à la température recherchée, par exemple des fibres de polysaccharides commercialisées sous la dénomination LYSORB par la société LYSAC TECHNOLOGIES, INC ou d'autres fibres à base de

polymères polysaccharidiques comme les glucomannanes ou l'amidon.

Les nappes de l'enveloppe peuvent comprendre un mélange de différentes fibres solubles dans l'eau à des températures différentes (jusqu'à 35 °C).

5 Les fibres peuvent être composites, et elles peuvent comporter par exemple un cœur et une gaine n'ayant pas la même nature, par exemple formés de différents grades de PVA.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les nappes de l'enveloppe sont un non-tissé comportant des fibres hydrosolubles, seules ou en mélange avec des fibres insolubles comme indiqué plus haut, avec au plus de 40% en poids de fibres insolubles par rapport au poids total des fibres constituant la nappe. De préférence, le non-tissé est constitué essentiellement de fibres hydrosolubles, c'est-à-dire qu'il ne contient pas de fibres insolubles.

15 L'enveloppe peut avoir toute forme appropriée pour l'utilisation visée, par exemple une forme rectangulaire, ronde ou ovale, et il a de préférence des dimensions permettant sa préhension entre deux doigts au moins. Ainsi, l'enveloppe ou les nappes peuvent avoir par exemple une forme ovoïde d'environ 2 à 10 cm de long et d'environ 0,5 à 4 cm de large, ou une forme de disque circulaire d'environ 2 à 10 cm de diamètre, ou une forme de carré d'environ 5 à 15 cm de côté, ou une forme de rectangle d'une longueur d'environ 5 à 25 cm, étant entendu qu'il peuvent avoir toute autre forme et dimension
20 appropriées pour l'utilisation recherchée.

Avantageusement, l'enveloppe et les nappes présentent une épaisseur faible, les nappes pouvant être constituées de plusieurs couches. De préférence l'épaisseur de l'enveloppe et des nappes va de 3 % à 99,9 % de ses autres dimensions. Cette épaisseur est notamment inférieure à 100 mm. L'enveloppe et les nappes sont ainsi
25 sensiblement planes, des tranches fines.

La surface délimitant la ou les cavités présente une étendue généralement inférieure à 625 cm², et par exemple comprise entre 400 cm² et 0,025 cm².

30 On peut par exemple utiliser une enveloppe et nappes telles que définies dans la demande de brevet français FR 12 611 20 déposé le 22 novembre 2012 par la Demanderesse.

L'article selon la présente invention peut comporter une ou plusieurs nappes et enveloppe hydrosolubles en non tissés.

35 Préférentiellement la quantité de l'enveloppe présente dans l'article selon l'invention est comprise inclusivement entre 0,5 % et 20,0 % en poids par rapport au poids total dudit article ; avantageusement comprise inclusivement entre 1,0 % et 10,0 %, particulièrement comprise inclusivement entre 2,0 % et 5,0 % ; plus particulièrement 3 % en poids par rapport au poids total de l'article de conditionnement.

La figure 1a) représente une coupe transversale d'un mode de réalisation particulier de l'article de conditionnement comprenant l'enveloppe i) constituée de deux

nappes, de préférence hydrosolubles, 11 et 12 réunies entre elles au niveau d'une région périphérique 14. De préférence les deux nappes sont réunies par tout moyen de fixation approprié tel que le collage, le soudage notamment le thermosoudage, en particulier par enchevêtrement. La première nappe 11 présente en outre une région centrale D libre disposée en regard d'une région centrale D libre de la deuxième nappe 12. Ces deux régions centrales délimitent une cavité centrale, ladite cavité contient une composition colorante anhydre telle que définie précédemment 13 comprenant au moins un colorant direct éventuellement mélangée à d'autres ingrédients en poudre .

Les nappes 11 et 12 présentent un pourtour extérieur 15 fermé. La forme du pourtour extérieur 15 est par exemple arrondie, tel que circulaire ou elliptique, ou polygonale, tel que carrée, rectangulaire, triangulaire, de préférence circulaire.

La figure 1b) représente à une vue de dessus de l'article de conditionnement tel que décrit dans la fig. 1a) dans lequel la partie D correspond à la cavité ou « *région centrale* » dans lequel se trouve la composition colorante anhydre 13, et d correspond à la région périphérique qui réunit les deux nappes 11 et 12 de façon hermétique.

La figure 1c) représente une coupe transversale d'un mode de réalisation particulier de l'article de conditionnement comprenant une enveloppe constituée de deux nappes 11 et 12 de préférence hydrosolubles, et comprenant une nappe supplémentaire 16 de préférence hydrosoluble, et éventuellement d'autres nappes supplémentaires 17 de préférence hydrosolubles, qui définissent plusieurs cavités dans lesquelles viennent se loger les ingrédients comme la composition colorante anhydre telle que définie précédemment comprenant au moins un colorant direct 18, des agents oxydants chimiques et/ou d'autres colorants différents des colorants directs 19 ou des persels en poudre 20 tels que définis ci-après.

La première nappe 11 présente une épaisseur inférieure à ses autres dimensions, par exemple inférieure à 10 % de sa dimension transversale maximale $D+2d$.

L'épaisseur de la première nappe 11 est par exemple inférieure à 10 mm et notamment comprise entre 0,1 mm et 3 mm. Sa dimension transversale maximale $D+d$ est par exemple inférieure à 100 mm, et est notamment comprise inclusivement entre 10 mm et 60 mm.

La première nappe 11 forme ainsi une couche par exemple de non-tissé lui-même pouvant être constitué de plusieurs couches de non-tissés consolidés entre eux.

La deuxième nappe 12 présente également un pourtour extérieur 15 fermé. Le pourtour extérieur 15 de la première nappe 11 est de forme sensiblement identique au pourtour extérieur 15 de la deuxième nappe 12.

La deuxième nappe 12 présente une épaisseur inférieure à ses autres dimensions, par exemple inférieure à 10 % de sa dimension transversale maximale $D+2d$.

L'épaisseur de la deuxième nappe 12 de préférence hydrosoluble est par exemple inférieure à 10 mm et notamment comprise entre 0,1 mm et 3 mm. Sa dimension transversale maximale $D+2d$ est inférieure à 100 mm, et est notamment comprise entre 10 mm et 60 mm.

5 L'épaisseur est avantageusement mesurée suivant la norme EDANA WSP 120.1(5).

La deuxième nappe 12 est avantageusement un non-tissé.

10 La première nappe 11 et la deuxième nappe 12, qui peuvent être identiques ou d'épaisseurs, de densités et/ou de compositions différentes, sont de préférence des non-tissés hydrosolubles à une température inférieure ou égale à 35 °C. Les nappes et enveloppe non-tissé sont solubles dans une solution aqueuse, tel que de l'eau. L'enveloppe et nappes non-tissés sont préférentiellement en PVA.

15 En variante la deuxième nappe peut être formée par la première nappe repliée sur elle-même 11' représentée par la figure 1d) en coupe transversale et figure 1e) en vue de dessus. La nappe est repliée sur elle-même selon l'axe de pliage e qui définit une cavité dans laquelle se trouve la composition colorante comprenant au moins un colorant direct 18' et éventuellement au moins un agent oxydant chimique tel que défini ci-après et/ou au moins un autre colorant différent des colorants directs en poudre et/ou des excipients tels que définis ci-après, de préférence en poudre 19' séparés éventuellement
20 par une ou plusieurs nappes 16' hydrosolubles. La nappe 11' une fois remplie des ingrédients 19' et de la ou des nappes hydrosolubles 16', est pliée selon l'axe e, formant une zone de pliage 15' puis réunie au niveau d'une région périphérique 14, partie hachurée de la fig. e), de préférence par tout moyen de fixation approprié tel que le collage, le soudage notamment le thermosoudage, en particulier par enchevêtrement.
25 L'épaisseur de la nappe hydrosoluble 11' et les dimensions transversales répondent aux mêmes critères que ceux définis pour la nappe 11 ou 12 de la figure 1b).

Les fibres formant la première nappe 11, ou 11' et la deuxième nappe 12, et les nappes supplémentaires 16, 16', et 17 sont de préférence hydrosolubles, i.e. constituées de fibres hydrosolubles. Ces fibres sont par exemple des fibres hydrosolubles non
30 tissées, telles que des fibres de PVA, des fibres de polysaccharides tels que les glucomannanes ou les amidons ou tout autre polymère ou composé susceptible de former des fibres ou fils, obtenues par exemple par extrusion, solubles dans l'eau.

Les nappes 11, 11' et 12 et les nappes optionnelles supplémentaires 16, 16' et 17, préférentiellement de non-tissé présentent généralement un grammage inférieur ou
35 égal à 60 g/m², voire inférieur ou égal à 50 g/m², encore mieux inférieur ou égal à 45 g/m². En variante le grammage d'au moins une couche peut être supérieur à 60 g/m².

Les articles de conditionnement comprenant des fibres hydrosolubles selon l'invention sont de préférence solubles dans l'eau ou en dans une composition aqueuse

avec un temps de dissolution de l'article de conditionnement de préférence d'au plus une heure.

Procédé de préparation de l'article de conditionnement :

5

L'enveloppe i) délimite ou définit une cavité qui est remplie par une composition colorante anhydre ii) comprenant au moins un colorant direct, de préférence en poudre ou pâte et éventuellement au moins un agent oxydant chimique anhydre iii), de préférence en poudre ou pâte, l'article est ensuite fermé par pliage de l'enveloppe i) sur elle-même avec son contenu suivi d'un assemblage à sa périphérie par exemple par collage ou soudure de préférence par thermosoudage, ou alors si l'article contient une enveloppe constituée par deux nappes, on dépose sur la première nappe la composition colorante anhydre ii) de préférence en poudre ou pâte et éventuellement au moins un agent oxydant chimique anhydre de préférence en poudre ou en pâte iii) l'article est 15 fermé à l'aide d'une deuxième nappe qui vient couvrir les ingrédients ii) et iii) déposés sur la première nappe et qui est assemblé par exemple par collage ou soudage à sa périphérie, de préférence par thermosoudage à sa périphérie, de façon à obtenir un article hermétique, qui ne laisse pas passer dans l'atmosphère les poudres ou pâtes contenues dans ledit article. Quand l'enveloppe et les nappes comportent plusieurs 20 nappes hydrosolubles de non tissés, celles-ci peuvent être assemblées notamment par thermosoudage à leur périphérie. De préférence le thermosoudage est réalisé avec enchevêtrement des fibres des parties de l'enveloppe à souder.

ii) au moins un colorant direct

25

Comme cela a été indiqué auparavant, la composition colorante anhydre comprenant au moins un colorant direct qui peut se trouver sous forme de pâte ou de poudre, de préférence sous forme de poudre

Par « *colorant direct* », on entend des colorants naturels et/ou de synthèse,. Il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur la fibre. Les colorants directs 30 peuvent être anioniques, non ioniques ou cationiques. Ils sont de préférence cationiques ou non ioniques, soit en mélange soit en tant que seuls colorants.

A titre de colorant direct selon l'invention on peut citer les colorants acridines ; acridones ; anthranthrones ; anthrapyrimidines ; anthraquinones ; azines ; 35 (poly)azoïques, hydrazono ou hydrazones, en particulier arylhydrazones ; azométhines ; benzanthrones ; benzimidazoles ; benzimidazolones ; benzindoles ; benzoxazoles ; benzopyranes ; benzothiazoles ; benzoquinones ; bisazines ; bis isoindolines ; carboxanilides ; coumarines ; cyanines telles que les azacarbocyanines,

diazacarbocyanines, diazahémicyanines, hémicyanines, ou tétraazacarbocyanines ; diazines ; dicétopyrrolopyrroles ; dioxazines ; diphénylaminés ; diphénylméthanés ; dithiazines ; flavonoïdes tels que flavanthrones et flavones ; fluorindines ; formazans ; indamines ; indanthrones ; indigoides et pseudo-indigoïdes ; indophénols ; indoanilines ; isoindolines ; isoindolinones ; isoviolanthrones ; lactones ; (poly)méthines tels que les diméthines de types stilbènes ou styryles ; naphthalimides ; naphthanilides ; naphtholactames ; naphthoquinones ; nitro, notamment les nitro(hétéro)aromatiques ; oxadiazoles ; oxazines ; périlones ; périnones ; pérylènes ; phénazines ; phénoxazine ; phénothiazines ; phthalocyanine ; polyènes/caroténoïdes ; porphyrines ; pyranthrones ; pyrazolanthrones ; pyrazolones ; pyrimidinoanthrones ; pyronines ; quinacridones ; quinolines ; quinophthalones ; squaranes ; tétrazoliures ; thiazines, thioindigo ; thiopyronines ; triarylméthanés, ou xanthènes.

Plus particulièrement les colorants directs de l'invention sont choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants tétraazapentaméthiniques, les colorants quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs azométhiniques et les colorants directs naturels.

Selon une mode de réalisation, les colorants directs de l'invention sont anioniques. Ces derniers sont des colorants communément appelés « *colorants acides* » ou « *acid dyes* » pour leur affinité avec les substances alcalines (voir par exemple « *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Application* », Klaus Hunger Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & CoKGaA, Weinheim 2003). Les colorants acides ou anioniques sont connus dans la littérature (voir par exemple « *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* », Azo Dyes, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a03 245, point 3.2; *ibid*, Textile Auxiliaries, 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a26 227 et « *Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals, Second Edition*, p. 14-p. 39, 2001).

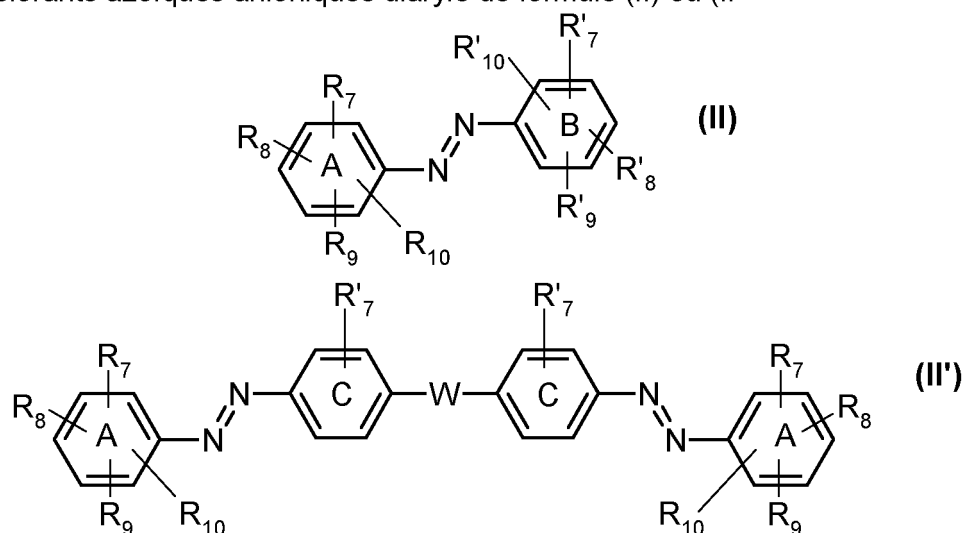
Par colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un groupe sulfonate SO_3^- et/ou au moins un groupe carboxylate $\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ et éventuellement un ou plusieurs groupes anioniques G^- avec G^- , identiques ou différents, représentant un groupe anionique choisi parmi alcoolate O^- , thiolate S^- , carboxylate et thiocarboxylate : $\text{C}(\text{Q})\text{Q}'^-$ avec Q, Q' identiques ou différents représentant un atome d'oxygène ou de soufre ; de préférence G^- représente un carboxylate i.e. Q et Q' représente un atome d'oxygène.

Les colorants anioniques préférés sont choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants

anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides ; chacun de ces colorants ayant au moins un groupe sulfonate ou carboxylate.

A titre de colorants anioniques selon l'invention on peut citer les colorants de formules (II), (II'), (III), (III'), (IV), (IV'), (V), (V'), (VI), (VII), (VIII) et (IX) suivantes :

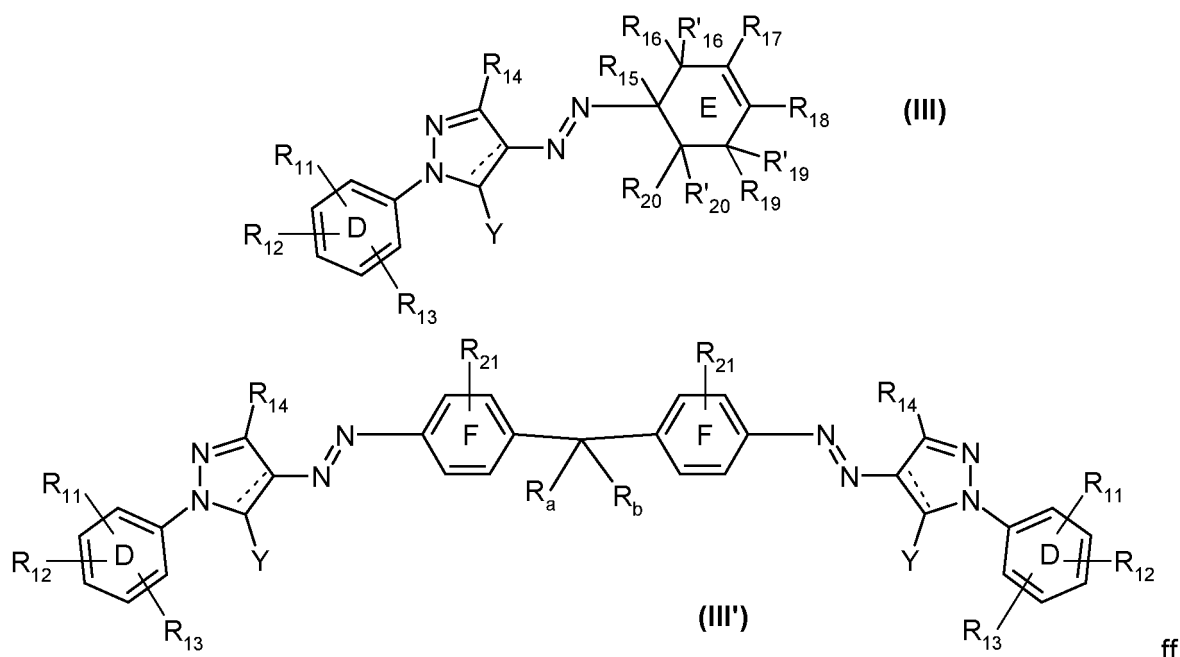
- 5 a) les colorants azoïques anioniques diaryle de formule (II) ou (II')



formule (II) et (II') dans lesquelles :

- 10
 - $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R'_7, R'_8, R'_9$ et R'_{10} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi :
 - alkyle ;
 - alkoxy, alkylthio ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - nitro,
- 15
 - $R^\circ-C(X)-X'-$, $R^\circ-X'-C(X)-$, $R^\circ-X'-C(X)-X''-$ avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle ; X, X' et X'' , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ;
- 20
 - $(O)_2S(O^-)-, M^+$ avec M^+ représentant un contre ion cationique tel que de métal alcalin (Na, K) ou de métal alcalino-terreux (Ca) ;
 - $(O)CO^-, M^+$ avec M^+ tel que défini précédemment ;
 - $R''-S(O)_2-$, avec R'' représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, (di)(alkyl)amino, aryl(alkyl)amino ; préférentiellement un groupe phénylamino ou phényle ;
- 25
 - $R'''-S(O)_2-X'-$ avec R''' représentant un groupe alkyle, aryle éventuellement substitué, X' tel que défini précédemment ;
 - (di)(alkyl)amino ;

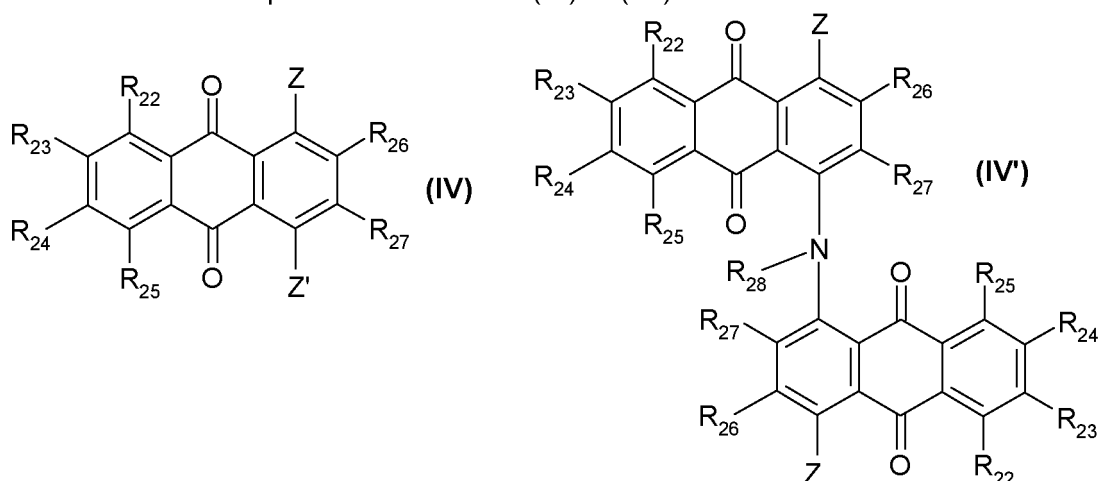
- aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ et iv) alkoxy avec M^+ tel que définis précédemment ;
 - hétéroaryle éventuellement substitué ; préférentiellement un groupe benzothiazolyle ;
 - cycloalkyle ; notamment cyclohexyle,
 - $Ar-N=N-$ avec Ar représentant un groupe aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle, $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ ou phénylamino ;
 - ou alors deux groupes contigus R_7 avec R_8 ou R_8 avec R_9 ou R_9 avec R_{10} forment ensemble un groupe fusionné benzo A' ; et R'_7 avec R'_8 ou R'_8 avec R'_9 ou R'_9 avec R'_{10} forment ensemble un groupe fusionné benzo B' ; avec A' et B' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) $R^\circ-C(X)-X'-$; viii) $R^\circ-X'-C(X)-$; ix) $R^\circ-X'-C(X)-X''-$; x) $Ar-N=N-$ et xi) aryl(alkyl)amino éventuellement substitué ; avec M^+ , R° , X , X' , X'' et Ar tels que définis précédemment ;
 - W représente une liaison sigma σ , un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent i) $-NR-$ avec R tel que défini précédemment, ou ii) méthylène $-C(R_a)(R_b)-$ avec R_a et R_b identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe aryle, ou alors R_a et R_b forment ensemble avec l'atome de carbone qui les porte un cycloalkyle spiro ; préférentiellement W représente un atome de soufre ou R_a et R_b forment ensemble un cyclohexyle ;
- étant entendu que les formules (II) et (II') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ ou carboxylate $(O)C(O^-)$ -, M^+ sur un des cycles A , A' , B , B' ou C avec M^+ tels que définis précédemment ;
- A titres d'exemples de colorants de formule (II) on peut citer Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1, Food Black 2 ;
- et à titre d'exemple de colorants de formule (II') on peut citer Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38 ;
- b) les colorants azo anioniques pyrrazolone de formule (III) et (III') :



formules (III) et (III') dans lesquelles :

- R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe alkyle ou -(O)₂S(O⁻), M⁺ avec M⁺ tel que défini précédemment ;
- R₁₄ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe -C(O)O⁻, M⁺ avec M⁺ tel que défini précédemment ;
- R₁₅ représente un atome d'hydrogène ;
- R₁₆ représente un groupe oxo auquel cas R'₁₆ est absent, ou alors R₁₅ avec R₁₆ forment ensemble une double liaison ;
- R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi :
 - (O)₂S(O⁻)-, M⁺ avec M⁺ tel que défini précédemment ;
 - Ar-O-S(O)₂- avec Ar représentant un groupe aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle ;
- R₁₉ et R₂₀, forment ensemble soit une double liaison, soit un groupe benzo D', éventuellement substitué ;
- R'₁₆, R'₁₉ et R'₂₀, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, ou hydroxy ;
- R₂₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, ou alkoxy ;
- R_a et R_b, identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préférentiellement R_a représente un atome d'hydrogène et R_b représente un groupe aryle ;
- Y représente soit un groupe hydroxy soit un groupe oxo ;

- 5
- --- représente une simple liaison lorsque Y est groupe oxo ; et représente une double liaison lorsque Y représente un groupe hydroxy ;
 étant entendu que les formules (III) et (III') comprennent au moins un groupe sulfonate $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}^-)-$, M^+ sur un des cycles D ou E ou les formules (III) et (III') comprennent au moins un groupe carboxylate $(\text{O})\text{C}(\text{O}^-)-$, M^+ avec M^+ tels que définis précédemment ; ;
 A titre d'exemple de colorants de formule (III) on peut citer Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de colorants de formule (III') on peut citer le sel d'ammonium dérivé de I' : Acid Yellow 17 ;
 c) les colorants anthraquinones de formule (IV) et (IV') :

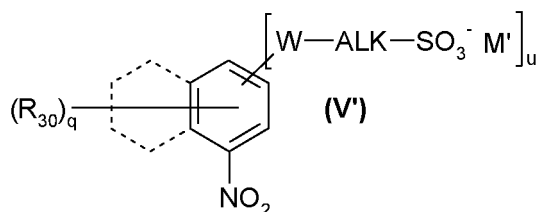
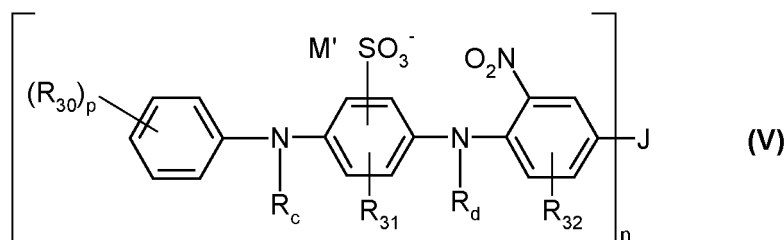


10

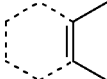
formules (IV) et (IV') dans lesquelles :

- R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} et R_{27} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi :
 - alkyle ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - alkoxy, alkylthio ;
 - aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi alkyle et $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}^-)-$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
 - aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi alkyle et $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}^-)-$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
 - (di)(alkyl)amino ;
 - (di)(hydroxyalkyl)amino
 - $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}^-)-$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
- Z' représente un atome d'hydrogène ou un groupe $\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$ avec R_{28} et R_{29} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi :
 - alkyle ;
 - polyhydroxyalkyle tel que l'hydroxyéthyle ;

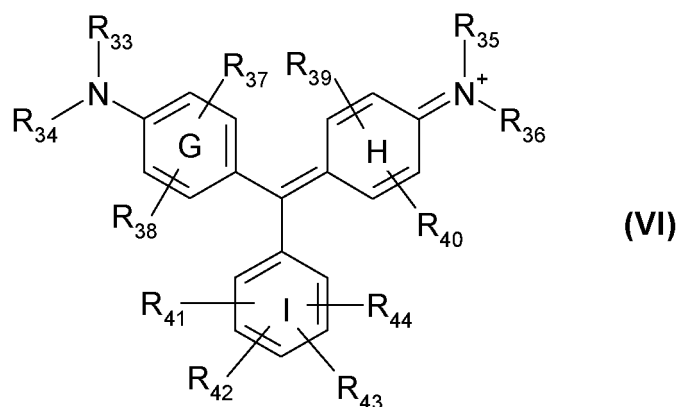
- aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes particulièrement i) alkyle tel que le méthyle, le *n*-dodécyle, le *n*-butyle ; ii) $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ; iii) $R^\circ-C(X)-X'$ -, $R^\circ-X'-C(X)-$ -, $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec R° , X , X' et X'' tels que définis précédemment, préférentiellement R° représente un groupe alkyle ;
 - cycloalkyle ; notamment cyclohexyle ;
 - Z, représente un groupe choisi parmi hydroxy et $NR'_{28}R'_{29}$ avec R'_{28} et R'_{29} , identiques ou différents, représentent les mêmes atomes ou groupes que R_{28} et R_{29} tels que définis précédemment ;
- 10 étant entendu que les formules (IV) et (IV') comprennent au moins un groupe sulfonate $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec tels que définis précédemment ;
- A titre d'exemple de colorants de formule (IV) on peut citer Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43, Mordant Red 3 ;
- 15 et à titre d'exemple de colorants de formule (IV') on peut citer le sel d'ammonium dérivé de l'Acid Black 48 ;



- formules (V) et (V') dans lesquelles :
- 20 ▪ R_{30} , R_{31} et R_{32} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi :
 - alkyle ;
 - alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ;
 - 25 - hydroxy, mercapto ;
 - nitro, nitroso ;
 - (poly)halogénoalkyle ;
 - $R^\circ-C(X)-X'$ -, $R^\circ-X'-C(X)-$ -, $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec R° ; X , X' et X'' tels que définis précédemment ;
 - 30 - $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

- (O)CO⁻, M⁺ avec M⁺ tel que défini précédemment ;
 - (di)(alkyl)amino ;
 - (di)(hydroxyalkyl)amino ;
 - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ;
- 5 particulièrement R₃₀, R₃₁ et R₃₂ représentent un atome d'hydrogène ;
- R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ;
 - W est tel que défini précédemment ; W représente particulièrement un groupe –NH– ;
- 10
- ALK représente un groupe alkylène divalent, linéaire ou ramifié, en C₁-C₆ ; particulièrement ALK représente un groupe –CH₂-CH₂– ;
 - n vaut 1 ou 2 ;
 - p représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;
 - q représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4 ;
- 15
- u vaut 0 ou 1 ;
 - lorsque n vaut 1, J représente un groupe nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro ;
 - lorsque n vaut 2, J représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent –S(O)_m– avec m représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement J représente un radical –SO₂– ;
- 20
- M' est tel que défini précédemment pour M⁺ ;
 -  présent ou absent représente un groupe benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes R₃₀ tel que défini précédemment ;
- étant entendu que les formules (V) et (V') comprennent au moins un groupe sulfonate
- 25 (O)₂S(O⁻), M⁺ ou carboxylate (O)C(O⁻), M⁺ avec M⁺ tels que définis précédemment;
- A titre d'exemple de colorants de formule (V) on peut citer les : Acid Brown 13 ; Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de colorants de formule (V') on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide 2(4'-N,N(2''-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane
- 30 sulfonique, Acide 4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène sulfonique;

d) les colorants triarylméthane de formule (VI):



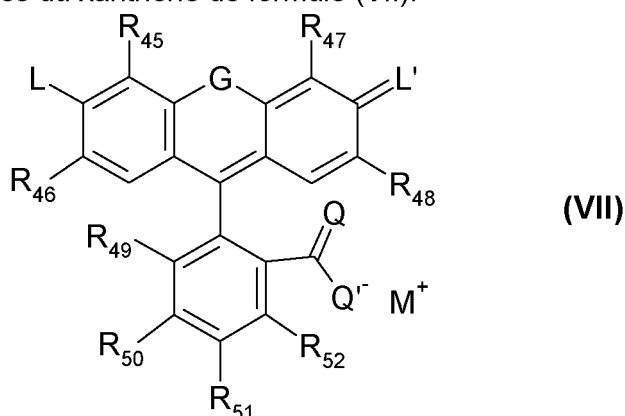
formule (VI) dans laquelle :

- R_{33} , R_{34} , R_{35} et R_{36} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi alkyle, aryle éventuellement substitué et arylalkyle éventuellement substitué ; particulièrement un groupe alkyle et benzyle éventuellement substitué par un groupe $(O)_mS(O^-)$, M^+ avec M^+ et m tels que définis précédemment ;
 - R_{37} , R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} , R_{43} et R_{44} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi :
 - alkyle ;
 - alkoxy, alkylthio ;
 - (di)(alkyl)amino ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - nitro, nitroso ;
 - $R^\circ-C(X)-X'^-$, $R^\circ-X'-C(X)-$, $R^\circ-X'-C(X)-X''-$ avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle ; X , X' et X'' , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ;
 - $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
 - $(O)CO^-$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
 - ou alors deux groupes contigus R_{41} avec R_{42} ou R_{42} avec R_{43} ou R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupe fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisi parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O^-)$, M^+ ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) $R^\circ-C(X)-X'^-$; viii) $R^\circ-X'-C(X)-$; ix) $R^\circ-X'-C(X)-X''-$; avec M^+ , R° , X , X' , X'' tels que définis précédemment ;
- particulièrement R_{37} à R_{40} représentent un atome d'hydrogène, et R_{41} à R_{44} , identiques ou différents représentent un groupe hydroxy ou $(O)_2S(O^-)$, M^+ ; et lorsque R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupe benzo, il est substitué préférentiellement par un groupe $(O)_2S(O^-)$;

étant entendu qu'au moins un des cycle G, H, I ou I' comprennent au moins un groupe sulfonate $(O)_2S(O^-)$, M^+ ou carboxylate $(O)C(O^-)$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

A titre d'exemple de colorants de formule (VI) on peut citer : Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ;
5 Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid Green 50 ;

e) les colorants dérivés du xanthène de formule (VII):



formule (VII) dans laquelle :

- 10
 - R_{45} , R_{46} , R_{47} et R_{48} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène ;
 - R_{49} , R_{50} , R_{51} et R_{52} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi :
 - 15
 - alkyle ;
 - alkoxy, alkylthio ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - nitro, nitroso ;
 - $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
 - $(O)CO^-$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
- 20
 - particulièrement R_{53} , R_{54} , R_{55} et R_{48} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ;
 - G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe NR_e avec R_e tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;
 - L représente un alcoolate O^- , M^+ ; un thioalcoolate S^- , M^+ ou un groupe NR_f , avec R_f représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et M^+ tel que défini précédemment ; M^+ est particulièrement du sodium, ;
 - 25
 - L' représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe ammonium : $N^+R_fR_g$, avec R_f et R_g , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, aryle éventuellement substitué ; L' représente particulièrement un
 - 30
 - atome d'oxygène ou une groupe phénylamino éventuellement substitué par un ou

plusieurs groupes alkyle ou $(O)_mS(O^-)$, M^+ avec m et M^+ tels que défini précédemment ;

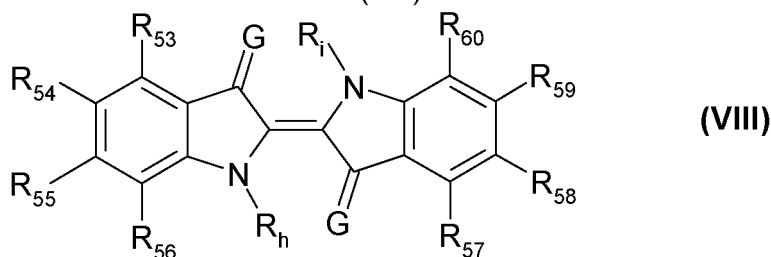
- Q et Q' , identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ; particulièrement Q et Q' représentent un atome d'oxygène ;

5 ▪ M^+ est tel que défini précédemment ;

étant entendu que la formule (VII) comprend au moins un groupe sulfonate $(O)_2S(O^-)$, M^+ ou carboxylate $(O)C(O^-)$, M^+ avec M^+ tels que définis précédemment ;

A titre d'exemple de colorants de formule (VII) on peut citer les: Acid Yellow 73 ; Acid Red 51 ; Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9 ;

10 f) les colorants dérivés d'indole de formule (VIII):



- R_{53} , R_{54} , R_{55} , R_{56} , R_{57} , R_{58} , R_{59} et R_{60} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi :

- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- $R^\circ-C(X)-X'-$, $R^\circ-X'-C(X)-$, $R^\circ-X'-C(X)-X''-$ avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle ; X , X' et X'' , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ;
- $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
- $(O)CO^-$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

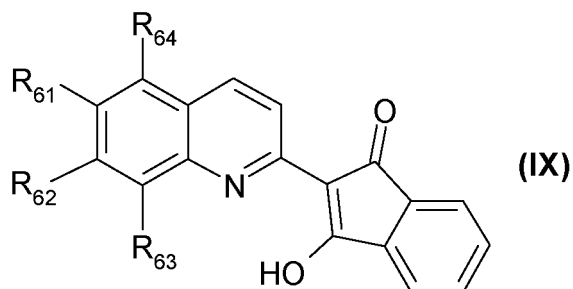
- G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe NR_e avec R_e tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;

- R_i et R_h , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ;

étant entendu que la formule (VIII) comprend au moins un groupe sulfonate $(O)_2S(O^-)$, M^+ ou carboxylate $(O)C(O^-)$, M^+ avec M^+ tels que définis précédemment ;

30 A titre d'exemple de colorants de formule (VIII) on peut citer le sel d'ammonium dérivé de : Acid Blue 74 ;

g) les colorants dérivés de quinoléine de formule (IX):



- 5
- R_{61} représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupe alkyle ;
 - R_{62} , R_{63} , et R_{64} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
 - ou alors R_{61} avec R_{62} , ou R_{61} avec R_{64} , forment ensemble un groupe benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

étant entendu que la formule (IX) comprend au moins un groupe sulfonate $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ tels que définis précédemment ;

- 10 A titre d'exemple de colorants de formule (IX) on peut citer les: Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.

Plus particulièrement les colorants directs anioniques utiles à l'invention peuvent être choisis parmi les colorants suivants :

(C.I. 45380)	Acid Red 87 appartenant à la formule (VII)
(C.I. 10316)	sels de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique appartenant à la formule (V')
(C.I. 10383)	Acid Orange 3 appartenant à la formule (V)
(C.I. 13015)	Acid Yellow 9 / Food Yellow 2 appartenant à la formule (II)
(C.I. 14780)	/ Direct Red 45 / Food Red 13 appartenant à la formule (II)
(C.I. 13711)	Acid Black 52 appartenant à la formule (II)
(C.I. 13065)	Acid Yellow 36 appartenant à la formule (II)
(C.I. 14700)	sel de l'acide 1-hydroxy-2-(2',4'-xylyl-5-sulfonatoazo)-naphtalène-4-sulfonique / Food Red 1 appartenant à la formule (II)
(C.I. 14720)	Acid Red 14 / Food Red 3 / Mordant Blue 79 appartenant à la formule (II)
(C. I. 14805)	sel de l'acide 4-hydroxy-3-[(2-méthoxy-5-nitrophényl)diaza]-6-(phénylamino)naphtalène-2-sulfonique / Acid Brown 4 appartenant à la formule (II)
(C.I. 15510)	Acid Orange 7 / Pigment Orange 17 / Solvent Orange 49 appartenant à la formule (II)
(C.I. 15985)	Food Yellow 3 / Pigment Yellow 104 appartenant à la formule (II)
(C.I. 16185)	Acid Red 27 / Food Red 9 appartenant à la formule (II)
(C.I. 16230)	Acid Orange 10 / Food Orange 4 appartenant à la formule (II)

(C.I. 16250)	Acid Red 44 appartenant à la formule (II)
(C.I. 17200)	Acid Red 33 / Food Red 12 appartenant à la formule (II)
(C.I. 15685)	Acid Red 184 appartenant à la formule (II)
(C.I. 19125)	Acid Violet 3 appartenant à la formule (II)
(C.I. 18055)	sel de l'acide 1-hydroxy-2-(4'-acétamido phénylazo)-8-acétamido-naphtalène-3,6-disulfonique / Acid Violet 7 / Food Red 11 appartenant à la formule (II)
(C.I. 18130)	Acid Red 135 appartenant à la formule (II)
(C.I. 19130)	Acid Yellow 27 appartenant à la formule (III)
(C.I. 19140)	Acid Yellow 23 / Food Yellow 4 appartenant à la formule (III)
(C.I. 20170)	4'-(sulfonato-2'',4''-diméthyl)-bis-(2,6-phénylazo)-1,3-dihydroxy benzène / Acid Orange 24 appartenant à la formule (II)
(C.I. 20470)	sel de l'acide 1-amino-2-(4'-nitrophénylazo)-7-phénylazo-8-hydroxy-naphtalène-3,6-disulfonique / Acid Black 1 (II)
(C.I. 23266)	(4-((4-méthylphényl) sulfonyloxy)-phénylazo)2,2'-diméthyl-4-((2-hydroxy-5,8-disulfonato)naphtylazo)biphényle / Acid Red 111 appartenant à la formule (II')
(C.I. 27755)	Food Black 2 appartenant à la formule (II)
(C.I. 25440)	1-(4'-sulfonatophénylazo)-4-((2''-hydroxy-3''-acétylamino-6'',8''-disulfonato)naphtylazo)-6-sulfonatonaphtalène (sel tétrasodique) / Food Black 1 appartenant à la formule (II)
(C.I. 42090)	Acid Blue 9 appartenant à la formule (VI)
(C.I. 60730)	Acid Violet 43 appartenant à la formule (IV)
(C.I. 61570)	Acid Green 25 appartenant à la formule (IV)
(C.I. 62045)	sel de l'acide 1-amino-4-cyclohexylamino-9,10-anthraquinone 2-sulfonique / Acid Blue 62 appartenant à la formule (IV)
(C.I. 62105)	Acid Blue 78 appartenant à la formule (IV)
(C.I. 14710)	sel de l'acide 4-hydroxy-3((2-méthoxy phényl)-azo)-1-naphtalène sulfonique / Acid Red 4 appartenant à la formule (II)
	Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique appartenant à la formule (V')
	Acide 2(4'-N,N(2''-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique appartenant à la formule (V')
	Acide 4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène Sulfonique appartenant à la formule (V')
(C.I. 42640)	Acid Violet 49 appartenant à la formule (VI)
(C.I. 42080)	Acid Blue 7 appartenant à la formule (VI)
(C.I. 58005)	sels d'ammonium du 1,2-dihydroxy-3-sulfo-anthraquinone / Mordant

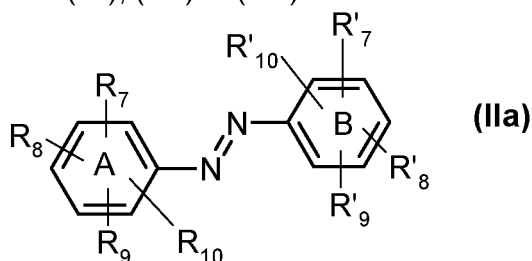
	Red 3 appartenant à la formule (IV)
(C.I. 62055)	sel de l'acide 1-amino-9,10-dihydro-9,10-dioxo-4-(phénylamino) 2-anthracène sulfonique / Acid Blue 25 appartenant à la formule (IV)
(C.I. 14710)	sel de l'acide 4-hydroxy-3-((2-méthoxyphényl)-azo)-1-naphtalène sulfonique / Acid Red 4 appartenant à la formule (II)

La plupart de ces colorants sont décrits en particulier dans le Color Index publié par The Society of Dyers and Colorists, P.O. Box 244, Perkin House, 82 Grattan Road, Bradford, Yorkshire, BD1 2JBN England.

Les colorants anioniques plus particulièrement préférés sont les colorants désignés dans le Color Index sous le code C.I. 58005 (sel monosodique de l'acide 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone-3-sulfonique), C.I. 60730 (sel monosodique de l'acide 2-[(9,10-dihydro-4-hydroxy-9,10-dioxo-1-anthracényle)-amino]-5-méthyl-benzène sulfonique), C.I. 15510 (sel monosodique de l'acide 4-[(2-hydroxy-1-naphtalényle)-azo]-benzène sulfonique), C.I. 15985 (sel disodique de l'acide 6-hydroxy-5-[(4-sulfophényl)-azo]-2-naphtalène sulfonique), C.I. 17200 (sel disodique de l'acide 5-amino-4-hydroxy-3-(phénylazo)-2,7-naphtalène disulfonique), C.I. 20470 (sel disodique de l'acide 1-amino-2-(4'-nitrophénylazo)-7-phénylazo-8-hydroxy-3,6-naphtalène di-sulfonique), C.I. 42090 (sel disodique du N-éthyl-N-[4-[[4-[éthyl[3-sulfophényl]-méthyl]-amino]-phényl](2-sulfophényl)-méthylène]-2,5-cyclohexadien-1-ylidène]-3-sulfobenzène-methanaminium hydroxyde, sel interne), C.I. 61570 (sel disodique de l'acide 2,2'-[(9,10-dihydro-9,10-dioxo-1,4-anthracènediyl)-diimino]-bis-[5-méthyl]-benzène sulfonique. On peut également utiliser des composés correspondant aux formes mésomères, tautomères, des structures (II) à (IX).

Plus préférentiellement les colorants anioniques de formule (I) selon l'invention sont choisis parmi ceux de formule (II), (III) et (IV).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les colorants directs de l'invention sont choisis parmi (IIa), (IIIa) et (IVa) suivantes :

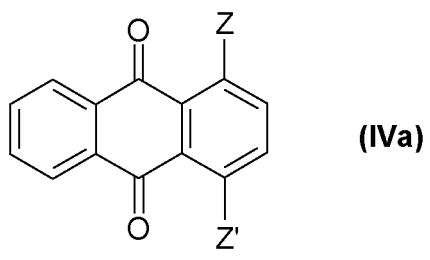


Formule (IIa) dans laquelle :

- 25
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R'_7 , R'_8 , R'_9 et R'_{10} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi :
 - hydroxy,
 - nitro, nitroso ;
 - (di)(alkyl)amino ;

- $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ représentant un atome d'hydrogène, un contre-ion cationique tel que défini précédemment ; et
- $Ar-N=N-$ avec Ar représentant un groupe aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle, $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ ;
- ou alors deux groupes contigus R_7 avec R_8 ou R_8 avec R_9 ou R_9 avec R_{10} forment ensemble un groupe fusionné benzo A' ; et R'_7 avec R'_8 ou R'_8 avec R'_9 ou R'_9 avec R'_{10} forment ensemble un groupe fusionné benzo B' ; avec A' et B' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi a) $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ ; b) hydroxy ; c) $Ar-N=N-$; avec M^+ , et Ar tels que définis précédemment ;

42



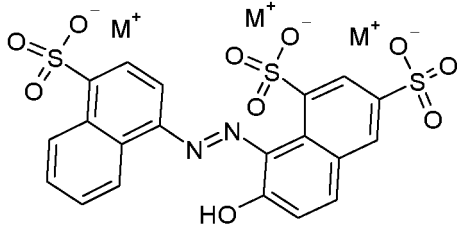
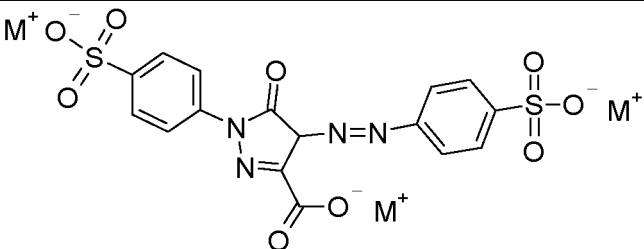
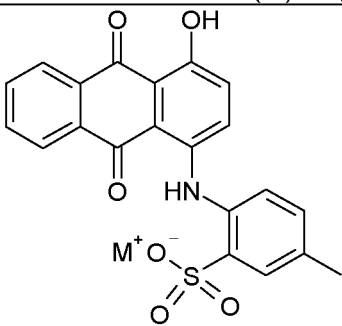
formule (IVa) dans laquelle :

- Z' représente un groupe $\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$ avec R_{28} représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle et R_{29} , représentant un groupe aryle éventuellement substitué particulièrement par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) alkyle tel que le méthyle et ii) $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}^-)^-$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
- Z, représente un groupe choisi parmi hydroxy et $\text{NR}'_{28}\text{R}'_{29}$ avec R'_{28} et R'_{29} , identiques ou différents, représentent les même atomes ou groupes que R_{28} et R_{29} tels que définis précédemment ;

10 étant entendu que la formule (IVa) comprend au moins un groupe sulfonate $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}^-)^-$, M^+ ;

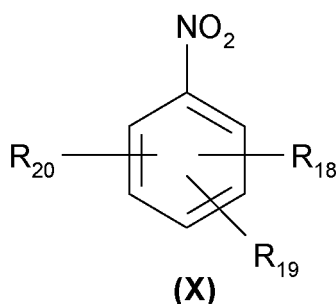
A titre d'exemple on peut citer les colorants anioniques suivants :

Nom commercial	Structure correspondantes
Acid orange 7	(appartient à la formule (II) et (IIa))
Acid black 1	(appartient à la formule (II) et (IIa))

Acid red 18	 (appartient à la formule (II) et (IIa))
Acid yellow 23	 (appartient à la formule (III) et (IIIa))
Acid violet 43	 (appartient à la formule (IV) et (IVa))

Avec M^+ , identique ou différent, contre ion cationique tel que défini précédemment

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les colorants directs sont des colorants benzéniques le plus souvent neutres. Plus préférentiellement les colorants directs benzéniques de l'invention sont choisis parmi les composés de formule (X) suivante :



Formule (X) dans laquelle :

- R_{18} représente un radical amino ; un radical amino monosubstitué ou disubstitué par un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ,

aminoalkyle en C₁-C₄, monoalkyl(C₁-C₄)amino alkyle en C₁-C₄, dialkyl(C₁-C₄)amino alkyle en C₁-C₄, uréidoalkyle en C₁-C₄, aryle, aryle dont le cycle aryle est substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, carboxyle, amino ou dialkyl(C₁-C₄)amino,

- R₁₉ représente un atome d'hydrogène ; un radical amino ; hydroxyle ; alkyle en C₁-C₄ ;
- 5 alcoxy en C₁-C₄ ; monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; monohydroxyalcoxy en C₁-C₄ ; polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄ ; aminoalcoxy en C₁-C₄ ; un radical amino monosubstitué ou disubstitué par un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, monoalkyl(C₁-C₄)amino alkyle en C₁-C₄, dialkyl(C₁-C₄)amino alkyle en C₁-C₄, uréidoalkyle
- 10 en C₁-C₄, aryle, aryle dont le cycle aryle est substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, carboxyle, amino ou dialkyl(C₁-C₄)amino ;
- R₂₀ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, ou un groupement nitro.

- Parmi les colorants nitrés benzéniques de formule (X) ci-dessus, on peut tout
- 15 particulièrement citer : le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 4-N-(β-uréidoéthyl)amino nitrobenzène ; le 4-(N-éthyl N-β-hydroxyéthyl)amino 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-méthyl nitrobenzène ; le 5-chloro 3-N-(éthyl)amino 4-hydroxy nitrobenzène ; le 5-amino 3-chloro 4-hydroxy nitrobenzène ; le 2-N-(γ-hydroxypropyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino
 - 20 nitrobenzène ; le 5-hydroxy 2-N-(γ-hydroxypropyl)amino nitrobenzène ; le 1,3-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 4-chloro 6-nitro benzène ; 2,4-diamino nitrobenzène ; le 3,4-diamino nitrobenzène ; le 2,5-diamino nitrobenzène ; le 3-amino 4-hydroxy nitrobenzène ; le 4-amino 3-hydroxy nitrobenzène ; le 5-amino 2-hydroxy nitrobenzène ; le 2-amino 5-hydroxy nitrobenzène ; le 4-amino 3-hydroxy nitrobenzène ; le 5-amino 2-hydroxy nitrobenzène ;
 - 25 le 2-amino 3-hydroxy nitrobenzène ; le 2-amino 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2,5-N,N'-(β-hydroxyéthyl)-amino nitrobenzène ; le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-amino 5-N-(méthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(méthyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(méthyl)amino 5-(N-méthyl N-β-
 - 30 hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2,5-N,N'-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-hydroxy nitrobenzène ; le 3-méthoxy 4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino nitrobenzène ; le 2-N-(méthyl)amino 4-β-hydroxyéthoxy nitrobenzène ; le 2-amino 3-méthyl nitrobenzène ; le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-amino nitrobenzène ; le 2-amino 4-chloro 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β-hydroxy-
 - 35 éthyl)amino nitrobenzène ; le 2-amino 4-méthyl 5-N-(méthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-méthoxy nitrobenzène ; le 2-amino 5-β-hydroxyéthoxy nitrobenzène ; le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 3-amino 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 3-β-hydroxyéthoxy 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(méthyl)amino 4-β,γ-dihydroxypropyloxy nitrobenzène ; le 2-N-(β-

- hydroxyéthyl)amino 5- β -hydroxyéthoxy nitrobenzène ; le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5- β , γ -dihydroxypropyloxy nitrobenzène ; le 2-hydroxy 4-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(méthyl)amino 4-méthyl 5-amino nitrobenzène ; le 2-amino 4-isopropyl 5-N-(méthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(méthyl)amino 5-(N-méthyl N- β , γ -dihydroxypropyl)-
- 5 amino nitrobenzène ; le 3-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β , γ -dihydroxypropyl)amino nitrobenzène ; le 2-amino 4-méthyl 5-hydroxy nitrobenzène ; le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-N-(β -hydroxyéthyl)-amino nitrobenzène ; le 2-amino 5-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5-méthoxy nitrobenzène ; le 2-N-(méthyl)amino 5-N-(β -
- 10 aminoéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 4-N,N-(diméthyl)amino nitrobenzène ; le 3-amino 4-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 3- β -aminoéthoxy 4-amino nitrobenzène ; le 2-N-(méthyl)amino 5-(N- δ -amino n-butyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(γ -amino n-propyl)amino
- 15 5-N,N-(diméthyl)amino nitrobenzène ; le 3-méthoxy 4-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5-amino nitrobenzène ; le 2-amino 4-chloro 5-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 4-méthoxy nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 4- β -hydroxyéthoxy
- 20 nitrobenzène ; le 3- β -hydroxyéthoxy 4-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène : le 2-amino 5-aminoéthoxy nitrobenzène ; le 3-hydroxy 4-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5- β -hydroxyéthoxy nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 4-hydroxy nitrobenzène ; l' [hydroxy-2 N-(β -hydroxyéthyl)amino-3 nitro-6] benzyloxy]-2 éthylamine, et l' [hydroxy-2 N-(β -hydroxypropyl)amino-3 nitro-6] benzyloxy]-2 éthylamine.
- 25 Parmi les colorants nitrés benzéniques de formule (X) ci-dessus, on préfère tout particulièrement : le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 4-N-(β -uréidoéthyl)amino nitrobenzène ; le 4-(N-éthyl N- β -hydroxyéthyl)amino 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5-méthyl nitrobenzène ; le 5-chloro 3-N-(éthyl)amino 4-hydroxy nitrobenzène ; le 5-amino 3-chloro 4-hydroxy
- 30 nitrobenzène ; le 2-N-(γ -hydroxypropyl)amino 5-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 5-hydroxy 2-N-(γ -hydroxypropyl)amino nitrobenzène ; le 1,3-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 4-chloro 6-nitro benzène : le 3,4-diamino nitrobenzène ; le 2-amino 5-hydroxy nitrobenzène ; le 2-amino 3-hydroxy nitrobenzène ; le 2-amino 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-amino 5-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino
- 35 nitrobenzène ; le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5-hydroxy nitrobenzène ; le 2-N-(β -hydroxyéthyl)-amino 5-amino nitrobenzène ; le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 4-méthoxy nitrobenzène ; et le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5- β -hydroxyéthoxy nitrobenzène.

Selon un mode de réalisation particulier le ou les colorants directs sont choisis parmi les porphyrines ; les phtalocyanines seuls ou en mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier le ou les colorants directs de l'invention sont cationiques.

5 A titre d'exemples de colorants directs convenables, on peut citer les colorants directs azoïques ; les colorants (poly)méthaniques tels que les cyanines, les hémicyanines, et les colorants styryles ; carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-(hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

10 Préférentiellement le ou les colorants directs contiennent au moins un chromophore cationique quaternisé ou au moins un chromophore porteur d'un groupe cationique quaternisé ou quaternisable.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les colorants directs comprennent au moins un chromophore cationique quaternisé.

15 Pour les colorants azoïques cationiques on peut citer particulièrement ceux issus des colorants cationiques décrits dans l'encyclopédie Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Dyes, Azo", J. Wiley & sons, actualisé au 19/04/2010.

Parmi les colorants azoïques utilisables selon l'invention, on peut citer les les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 20 95/01772 et EP-714954.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le ou les colorants directs sont choisis parmi les colorants cationiques appelés « basic dyes ».

On peut citer parmi les colorants azoïques décrits dans le Colour Index International 3e édition, et notamment les composés suivants : Basic Red 22, Basic Red 25 76, Basic Yellow 57, Basic Brown 16, Basic Brown 17.

Parmi les colorants quinoniques cationiques ceux mentionnés dans le Colour Index International précité conviennent, et parmi ceux-ci, on peut citer entre autres, les colorants suivants : Basic Blue 22, Basic Blue 99

Parmi les colorants aziniques qui conviennent on peut citer ceux listés dans le 30 Colour Index International et par exemple les colorants suivants : Basic Blue 17, Basic Red 2.

Parmi les colorants triarylméthaniques cationiques utilisables selon l'invention, on peut citer, outre ceux listés dans le Colour Index, les colorants suivants : Basic Green 1, Basic Violet 3, Basic Violet 14, Basic Blue 7, Basic Blue 26.

35 On peut aussi citer les colorants cationiques dans les documents US 5888252, EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954. On peut aussi citer ceux listés dans l'encyclopédie "The chemistry of synthetic dye" de K. VENKATARAMAN, 1952, Academic press vol 1 à 7, dans l'encyclopédie "Kirk Othmer" "Chemical technology", chapitre "dyes and Dye intermediate", 1993, Wiley and sons, et

dans divers chapitre de l'encyclopédie "ULLMANN's ENCYCLOPEDIA of Industrial chemistry" 7th édition, Wiley and sons.

De préférence, les colorants directs cationiques sont choisis parmi ceux issus de colorants de type azoïque, et hydrazono.

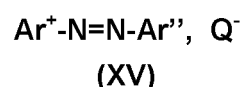
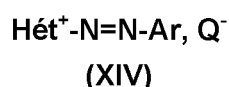
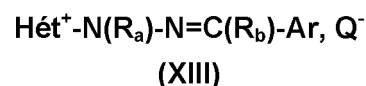
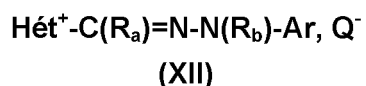
- 5 Selon un mode de réalisation particulier, les colorants directs sont azoïques cationiques, décrit dans EP 850636, FR 2788433, EP 920856, WO 9948465, FR 2757385, EP 850637, EP 918053, WO 9744004, FR 2570946, FR 2285851, DE 2538363, FR 2189006, FR 1560664, FR 1540423, FR 1567219, FR 1516943, FR 1221122, DE 4220388, DE 4137005, WO 0166646, US 5708151, WO 9501772, 10 WO 515144, GB 1195386, US 3524842, US 5879413, EP 1062940, EP 1133976, GB 738585, DE 2527638, FR 2275462, GB 1974-27645, *Acta Histochem.* (1978), 61(1), 48-52 ; *Tsitologiya* (1968), 10(3), 403-5 ; *Zh. Obshch. Khim.* (1970), 40(1), 195-202 ; *Ann. Chim.* (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14 ; *J. Chinese Chem. Soc.* (Taipei) (1998), 45(1), 209-211 ; *Rev. Roum. Chim.* (1988), 33(4), 377-83 ; *Text. Res. J.* (1984), 54(2), 15 105-7 ; *Chim. Ind.* (Milan) (1974), 56(9), 600-3 ; *Khim. Tekhnol.* (1979), 22(5), 548-53 ; *Ger. Monatsh. Chem.* (1975), 106(3), 643-8 ; *MRL Bull. Res. Dev.* (1992), 6(2), 21-7 ; *Lihua Jianyan, Huaxue Fence* (1993), 29(4), 233-4 ; *Dyes Pigm.* (1992), 19(1), 69-79 ; *Dyes Pigm.* (1989), 11(3), 163-72.

- 20 De préférence, le ou les colorants directs cationiques comprennent un groupe ammonium quaternaire, plus préférentiellement la charge cationique est endocyclique.

Ces radicaux cationiques sont par exemple un radical cationique :

- à charge exocyclique (di/tri)(C₁-C₈)alkylammonium, ou
- à charge endocyclique tels que comprenant un groupe hétéroaryle cationique choisi parmi : acridinium, benzimidazolium, benzobistriazolium, benzopyrazolium, 25 benzopyridinium, benzoquinolium, benzothiazolium, benzotriazolium, benzoxazolium, bi-pyridinium, bis-tétrazolium, dihydrothiazolium, imidazopyridinium, imidazolium, indolium, isoquinolium, naphthoimidazolium, naphthooxazolium, naphthopyrazolium, oxadiazolium, oxazolium, oxazolopyridinium, oxonium, phénazinium, phénooxazolium, pyrazinium, pyrazolium, pyrazoyltriazolium, pyridinium, pyridinoimidazolium, pyrrolium, 30 pyrylium, quinolium, tétrazolium, thiadiazolium, thiazolium, thiazolopyridinium, thiazoylimidazolium, thiopyrylium, triazolium ou xanthylum.

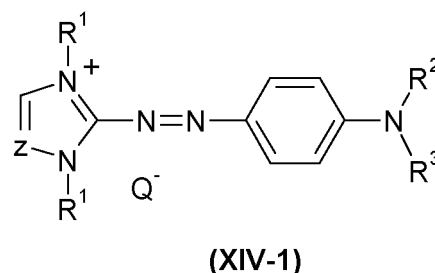
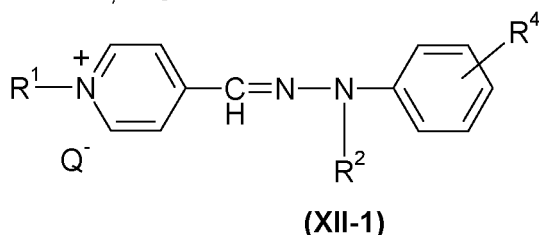
On peut citer les colorants cationiques hydrazono de formule (XII) et (XIII), les azoïques de formules (XIV), et (XV) suivantes :



formules (XII) à (XV) dans lesquelles :

- **Hét⁺** représente un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par au moins un groupe (C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;
- 5 • **Ar⁺** représente un radical aryle, tel que phényle ou naphtyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C₁-C₈)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;
- **Ar** représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) 10 (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, ii) (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) N-(C₁-C₈)alkyl-N-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;
- 15 • **Ar''** représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;
- **R_a** et **R_b**, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un 20 groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ;
- ou alors le substituant R_a avec un substituant de Het⁺ et/ou R_b avec un substituant de Ar forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ; particulièrement R_a et R_b, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement 25 (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;
- **Q⁻** représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.

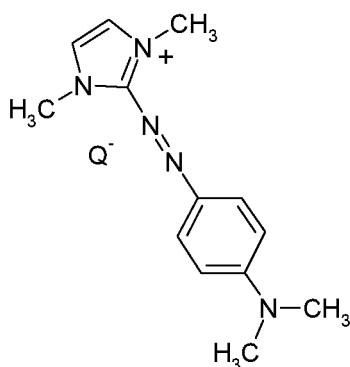
Particulièrement on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (XII) à (XV) tels que définis 30 précédemment. Plus particulièrement les colorants direct cationiques de formule (XII) à (XV) à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954. Préférentiellement les colorants directs suivants :



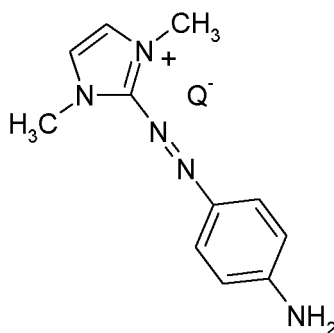
formules (XII-1) et (XIV-1) dans lesquelles :

- R^1 représente un groupement (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle ;
- R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle ; et
- R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C_1-C_8)alkyle éventuellement substitué, (C_1-C_8)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C_1-C_8)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R^4 est un atome d'hydrogène,
- Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,
- Q^- est un contre ion anionique tel que défini précédemment particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésytle.

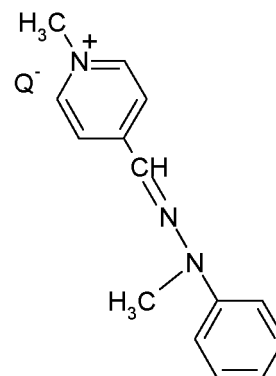
Particulièrement les colorants de formule (XII-1) et (XIV-1) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés :



Basic Red 51



Basic Orange 31



Basic Yellow 87

avec Q^- un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésytle.

- 15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les colorants directs sont fluorescents i.e. ils contiennent au moins un chromophore fluorescent tels que défini précédemment.

- 20 A titre de colorants fluorescents, on peut citer les radicaux issus des colorants acridines, acridones, benzantrones, benzimidazoles, benzimidazolones, benzindoles, benzoxazoles, benzopyranes, benzothiazoles, coumarines, difluoro{2-[(2H-pyrrol-2-ylidène-kN)méthyl]-1H-pyrrolato-kN}bores (BODIPY®), dicétopyrrolo-pyrroles, fluorindines, (poly)méthines (notamment cyanines et styryles/hémicyanines), naphthalimides, naphthanilides, naphthylamine (comme les dansyles), oxadiazoles, oxazines, périlones, périnones, pérylènes, polyènes/caroténoïdes, squaranes, stilbènes,
- 25 xanthènes.

On peut également citer les colorants fluorescents décrits dans les documents EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954 et ceux listés dans l'encyclopédie "The chemistry of synthetic dye" de K. VENKATARAMAN,

1952, Academic press vol 1 à 7, dans l'encyclopédie "Kirk Othmer" "Chemical technology", chapitre "dyes and Dye intermediate", 1993, Wiley and sons, et dans divers chapitres de l'encyclopédie "ULLMANN's ENCYCLOPEDIA of Industrial chemistry" 7th édition, Wiley and sons, dans The Handbook — A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, 10th Ed Molecular Probes/Invitrogen – Oregon 2005 diffusé par Internet ou dans les éditions précédentes imprimées.

Selon une variante préférée de l'invention, le ou les colorants fluorescents sont cationiques et comprennent au moins un radical ammonium quaternaire tels que ceux de formule (XV) suivante :



formule (XV) dans laquelle :

- W^+ représente un groupement hétérocyclique ou hétéroaryle cationique, particulièrement comprenant un ammonium quaternaire éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ alkyle éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupement hydroxyles ;
- Ar représentant un groupement aryle tel que phényle ou naphthyle, éventuellement substitués préférentiellement par i) un ou plusieurs atomes d'halogène, tel que le chlore, fluor ; ii) un ou plusieurs groupements $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ alkyle, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_4$ tel que méthyle; iii) un ou plusieurs groupements hydroxyle ; iv) un ou plusieurs groupements $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ alcoxy tel que méthoxy ; v) un ou plusieurs groupements hydroxy $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ alkyle tel que hydroxyéthyle, vi) un ou plusieurs groupements amino ou (di) $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ alkylamino, de préférence avec la partie alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle tels que (di)hydroxyéthylamino, vii) par un ou plusieurs groupements acylamino ; viii) un ou plusieurs groupements hétérocycloalkyle tels que pypérazinyle, pypéridinyle ou hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons tels que pyrrolidinyle, pyridinyle et imidazolinyle ;
- m' représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4, particulièrement m vaut 1 ou 2 ; plus préférentiellement 1 ;
- R_c , R_d , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ alkyle éventuellement substitué, préférentiellement en $\text{C}_1\text{-C}_4$, ou alors R_c contigu à W^+ et/ou R_d contigu à Ar forment avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle, particulièrement R_c est contigu à W^+ et forment un (hétéro)cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
- Q^- est un contre-ion anionique organique ou minéral tel que défini précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les colorants directs sont naturels.

On peut notamment citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et en particulier les cataplasmes ou extraits à base de henné.

Le ou les colorants directs représentent plus particulièrement de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition ou des compositions contenues dans l'article de conditionnement, et de préférence de 0,005 à 6 % en poids.

L'article de conditionnement peut contenir en outre au moins un colorant d'oxydation choisi parmi les bases d'oxydation éventuellement combinées à au moins un coupleur. Plus particulièrement, les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition

L'article peut aussi contenir un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

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 préféré le ou les colorants directs se trouvent mélangés avec le ou les colorants d'oxydation dans la même cavité.

Selon une autre variante le ou les colorants directs se trouvent dans l'article de conditionnement séparé du ou des colorants d'oxydation par une ou plusieurs nappes telles que définies précédemment définissant une cavité dans laquelle vient se loger le ou lesdits colorants directs. Selon une variante le ou les colorants directs se trouvent mélangé avec les agents d'oxydation chimiques et séparés des colorants d'oxydation par une nappe.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants d'oxydation représentent plus particulièrement de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition ou des compositions contenues dans l'article de conditionnement, et de préférence de 0,005 à 6 % en poids par rapport au poids total.

iii) agent oxydant:

L'article de conditionnement de l'invention peut comprendre un ou plusieurs

agents oxydant anhydre iii), de préférence en poudre ou en pâte.

Plus particulièrement, le ou les agents oxydants chimiques anhydres iii) sont choisis parmi les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs, les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux tel que le peroxyde de carbonate de sodium ou appelé percarbonate de sodium et les peracides et leurs précurseurs ; les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs, les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux tel que le peroxyde de carbonate de sodium ou appelé percarbonate de sodium et les peracides et leurs précurseurs ; les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les agents oxydants chimiques solides générateurs de peroxyde d'hydrogène tels que le peroxyde d'urée et les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène notamment ceux comprenant un monomère hétérocyclique vinylique tels que les complexes polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ en particulier se présentant sous forme de poudres; les oxydases produisant du peroxyde d'hydrogène en présence d'un substrat adéquat (par exemple le glucose dans le cas de glucose oxydase ou l'acide urique avec l'uricase)

Selon un mode de réalisation particulier, l'agent oxydant chimique iii) est choisi parmi les complexes de peroxyde d'hydrogène et de polymère contenant à titre de monomère au moins un monomère hétérocyclique vinylique.

Plus particulièrement, le monomère hétérocyclique vinylique est choisi parmi les monomères comprenant un hétérocycle ayant 4 à 6 chaînons, éventuellement condensé à un cycle benzénique et comporte de 1 à 4 hétéroatomes intracycliques identiques ou non ; le nombre d'hétéroatomes intracycliques étant inférieur à celui des chaînons de l'hétérocycle. De préférence, le nombre d'hétéroatomes intracycliques est de 1 ou 2.

Plus particulièrement, le ou les hétéroatomes sont choisis parmi le soufre, l'oxygène, l'azote, de préférence parmi l'azote et l'oxygène. Conformément à un mode de réalisation encore plus avantageux de l'invention, le monomère comprend au moins un atome d'azote intracyclique.

L'hétérocycle vinylique peut éventuellement être substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C₁-C₄, de préférence en C₁-C₂.

De préférence, le monomère hétérocyclique est choisi parmi les monomères *N*-vinyliques.

Parmi les monomères envisageables, on peut citer les monomères suivants, éventuellement substitués : la *N*-vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, la *N*-vinylpipéridone, la *N* vinyl 3-morpholine, la *N*-vinyl-4-oxazolinone, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, la 2-vinylquinoline, le 1-vinylimidazole, le 1-vinylcarbazole. De préférence, le monomère est la *N*-vinylpyrrolidine éventuellement substituée.

Conformément à un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le polymère est un homopolymère.

Il n'est cependant pas exclu de mettre en œuvre un copolymère. Dans un tel cas, le ou les comonomères sont choisis parmi l'acétate de vinyle, les acides (méth)acryliques, les amides (méth)acryliques, les esters d'alkyle en C₁-C₄ d'acide (méth)acrylique substitués ou non.

Le polymère intervenant dans ce complexe est de préférence soluble dans l'eau. Il peut présenter des poids moléculaires moyens variables, de préférence compris entre 10³ et 3.10⁶ g/mol, de préférence entre 10³ et 2.10⁶ g/mol. Il est également possible d'employer des mélanges de tels polymères.

De manière avantageuse, ledit complexe comprend de 10 à 30% en poids de peroxyde d'hydrogène, plus particulièrement de 13 à 25 % en poids et de préférence de 18 à 22% en poids, par rapport au poids total du complexe.

Selon une variante encore plus avantageuse de l'invention, dans ce complexe, le rapport molaire entre le ou les monomères hétérocycliques vinyliques et le peroxyde d'hydrogène va de 0,5 à 2, de préférence de 0,5 à 1.

Ce complexe se présente avantageusement sous forme d'une poudre substantiellement anhydre,

Des complexes de ce type sont décrits notamment dans US5,008,106, US5,077,047, EP 832846, EP 714919, DE 4344131, DE 19545380 et les autres complexes polymériques décrits dans US 5,008,093 ; US 3,376,110 ; US 5,183,901 .

A titre d'exemples de complexes, on peut citer par exemple les produits du type Peroxydone K-30, Peroxydone K-90, Peroxydone XL-10 ainsi que les complexes formés avec le peroxyde d'hydrogène et l'un des polymères suivants de type Plasdone K-17, Plasdone K-25, Plasdone K-29/32, Plasdone K-90, Polyplasdone INF-10, Polyplasdone XL-10, Polyplasdone XL, Plasdone S-630, Styleze 2000 Terpolymer, série des Ganex copolymers, commercialisés par la société ISP.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention l'article de conditionnement contient un ou plusieurs oxydant(s) chimique(s) solide(s) choisi(s) parmi a) le peroxyde d'urée, b) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène choisis parmi les complexes de polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ ; c) les perborates et d) les percarbonates ; de préférence l'article de conditionnement contient à titre d'agents oxydants chimique un ou plusieurs percarbonates.

L'article de conditionnement selon l'invention contient avantageusement de 0,1 à 70 % en poids d'agent oxydant chimique, de préférence de 1 à 55 % en poids par rapport au poids total de l'article de conditionnement.

Selon une variante, l'article de conditionnement de l'invention ne comprend pas d'agent oxydant.

Selon cette variante, s'il est nécessaire de mettre en œuvre la coloration en présence d'un agent oxydant, alors l'article de conditionnement peut être soit d'abord dissous dans une composition aqueuse à laquelle on ajoute ensuite au moins un agent oxydant chimique, soit directement dissous dans une composition oxydante comportant au moins un agent oxydant chimique. L'agent oxydant chimique peut dans ce cas un agent oxydant chimique tel que le peroxyde d'hydrogène.

L'agent oxydant peut aussi être ajouté à la composition aqueuse sous la forme d'un article de conditionnement tel que défini précédemment mais ne contenant pas de colorants directs.

Autres ingrédients

L'article de conditionnement peut contenir d'autres ingrédients. L'article de conditionnement peut contenir iv) un ou plusieurs agents alcalins. Le ou les agents alcalins peuvent se trouver dans l'article de conditionnement soit associés aux colorants, soit séparés des colorants par une ou plusieurs nappes telles que définies précédemment.

Le ou les agents alcalins sont plus particulièrement choisis parmi les silicates et métasilicates tels que les métasilicates de métaux alcalins, les carbonates ou hydrogénocarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que le lithium, le sodium, le potassium, le magnésium, le calcium, le baryum, et leurs mélanges.

De préférence, le ou les agents alcalins sont choisis parmi les silicates, métasilicates, les carbonates de métaux alcalins, et leurs mélanges.

La concentration en agents alcalins représente avantageusement de 0,01 à 40 % en poids, et de préférence de 0,1 à 30 % en poids du poids total de la ou des compositions contenues dans l'article de conditionnement.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention l'article de conditionnement contient v) un ou plusieurs sel(s) d'ammonium. Le ou les sels d'ammonium pouvant se trouver dans l'article de conditionnement sont soit associés au(x) colorant(s) direct(s), , soit séparés des colorants par une ou plusieurs nappes hydrosolubles telles que définies précédemment définissant une cavité dans laquelle vient se loger le ou lesdits sels.

Selon une variante particulière, l'article de conditionnement comprend un ou plusieurs sels d'ammonium choisis parmi les halogénures d'ammonium tels que le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium ou le nitrate d'ammonium.

Conformément à un mode de réalisation encore plus avantageux de l'invention, le sel d'ammonium est le chlorure d'ammonium ou le sulfate d'ammonium.

La concentration en sel(s) d'ammonium, s'ils sont présents, est avantageusement comprise entre 0,01 et 40 % en poids par rapport au poids total de la ou des compositions contenues dans l'article de conditionnement, de préférence de 0,1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la ou des compositions contenues dans l'article de conditionnement.

Dans le cas où la composition colorante se présente sous forme de pâte, elle comprend en outre vi) un ou plusieurs corps gras liquides.

Par « *liquide* », on entend au sens de la présente invention tout composé capable d'écoulement à température ambiante, généralement entre 15 °C et 40 °C, et à pression atmosphérique, sous l'action de son propre poids.

A titre d'exemples de corps gras liquide, on peut citer les polydécènes de formule $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$ dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7, les esters et en particulier les esters d'alcools gras ou d'acides gras, les esters ou di-esters de sucres d'acides gras en C_{12} - C_{24} , ou les esters cycliques, les éthers cycliques, les huiles de silicone, les huiles minérales, les huiles végétales ou les huiles animales, ou leurs mélanges.

De préférence, le ou les corps gras liquides sont choisis parmi les polydécènes de formule $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$ dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7, les esters d'alcools gras ou d'acides gras, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, et leurs mélanges.

De préférence, une ou plusieurs huile(s) minérale(s) peut(ont) se trouver dans l'article de conditionnement, en particulier associée(s) au(x) colorant(s) direct(s), comme par exemple l'huile de paraffine, la vaseline, de préférence la vaseline.

La teneur en corps gras liquide(s) varie, dans la ou les compositions contenues dans l'article de conditionnement, s'il(s) est(sont) présent(s) avantageusement de 10 à 50 % en poids par rapport au poids de la ou des composition(s) contenue(s) dans l'article de conditionnement, et de préférence de 20 à 50 % en poids par rapport au poids de la ou des compositions contenues dans l'article de conditionnement.

La composition anhydre selon l'invention sous forme de pâte et comprenant un corps gras liquide peut être avantageusement préparée en dispersant, sous action mécanique, l'ensemble des composés se trouvant sous formes de poudre dans le corps gras liquide, dans lequel on a préalablement dispersé ou mélangé les autres composés liquides de la composition.

On peut également préparer la pâte par extrusion, en introduisant les phases liquides et solides de la composition dans un extrudeur, puis en les mélangeant à une température inférieure à 25 °C à l'aide d'un système bi-vis co-rotatives composé d'éléments de transport et de malaxage.

Selon un mode de réalisation particulier l'article de conditionnement de l'invention comprend vii) un ou plusieurs polymère(s) épaississant(s), ce(s) dernier(s) pouvant se trouver dans ledit article soit avec le ou les colorant(s) direct(s) soit séparé(s) des autres

ingrédients par une ou plusieurs nappe(s) hydrosoluble(s) telle(s) que définie(s) précédemment.

Avantageusement les polymères épaississants sont choisis parmi les polymères suivants :

- 5 (a) les polymères amphiphiles non ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;
- (b) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;
- (c) les homopolymères d'acide acrylique réticulés;
- 10 (d) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;
- (e) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
- (f) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- 15 (g) les polysaccharides tels que :
 - (g1) la gomme de scléroglycane (biopolysaccharide d'origine microbienne),
 - (g2) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabique, Ghatti,
 - 20 Karaya et Tragacanth; et
 - (g3) les celluloses et dérivés ;
 - (g4) les gommes de guar et dérivés ; ou
 - (g5) les amidons ou dérivés.

25 Il est à noter que dans le cas de la présente invention, les polymères épaississants ont un rôle sur la viscosité de la composition prête à l'emploi, c'est-à-dire de la composition résultant du mélange de l'article de conditionnement selon l'invention avec une composition aqueuse.

30 Selon l'invention, les polymères amphiphiles sont plus particulièrement des polymères hydrophiles capables, dans le milieu de la composition, et plus particulièrement un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.

35 Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe. Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 8, de préférence au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone. Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool

dodécylique, l'alcool décylque. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Les polymères épaississants sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier de 0,01 à 15% en poids par rapport au poids de la ou des compositions contenues dans l'article de conditionnement, et de préférence de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids de la ou des compositions contenues dans l'article de conditionnement.

Selon un mode de réalisation particulier l'article de conditionnement de l'invention comprend viii) un ou plusieurs tensioactifs. Ces derniers pouvant se trouver dans ledit article soit avec le ou les colorants directs, soit séparés des autres ingrédients par une ou plusieurs nappes hydrosolubles telles que définies précédemment, qui définissent une cavité dans laquelle vient se loger le ou les tensioactifs. De préférence viii) se retrouvent avec les ou les colorants directs dans l'article de conditionnement.

Par « *tensioactif* », on entend au sens de la présente invention, un agent comportant au moins un groupe hydrophile et au moins un groupe lipophile dans sa structure, et qui est de préférence apte à diminuer la tension superficielle de l'eau, et ne comportant dans sa structure, comme motifs répétitifs éventuels, que des motifs oxyde d'alkylène et/ou des motifs sucres et/ou des motifs siloxane. De préférence, le groupement lipophile est une chaîne grasse comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.

Ce ou ces tensioactifs peuvent être choisis parmi les agents tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, cationiques ou leurs mélanges. Plus particulièrement les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non-ioniques et anioniques.

Les tensioactifs convenant à la mise en œuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(a) *Tensioactif(s) anionique(s)* :

On entend par «agent tensioactif anionique», un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements $-C(O)OH$, $-C(O)O^-$, $-SO_3H$, $-S(O)_2O^-$, $-OS(O)_2OH$, $-OS(O)_2O^-$, $-P(O)OH_2$, $-P(O)_2O^-$, $-P(O)O_2^-$, $-P(OH)_2$, $=P(O)OH$, $-P(OH)O^-$, $=P(O)O^-$, $=POH$, $=PO^-$, les parties anioniques comprenant un contre ion cationique tel que ceux issus d'un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou d'une amine ou d'un ammonium.

A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylaryl polyéthersulfates, les monoglycérade-sulfates, les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alpha-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les acylsarcosinates, les acylglutamates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et

les N-acyltaurates, les sels de monoesters d'alkyle et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques, les acyllactylates, les sels d'acides D-galactoside-uroniques, les sels d'acides alkyl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl aryl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl amidoéther-carboxyliques, et les formes non salifiées correspondantes
 5 de tous ces composés, les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant un groupe phényle.

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

Les sels de monoesters d'alkyle en C_6 - C_{24} et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques peuvent être choisis parmi les polyglycoside-citrates d'alkyle en C_6 - C_{24} , les polyglycosides-tartrates d'alkyle en C_6 - C_{24} et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle en C_6 - C_{24} .
 10

Lorsque l'agent ou les agents tensioactifs anioniques sont sous forme de sel, il(s) peu(ven)t être choisi(s) parmi les sels de métaux alcalins tels que le sel de sodium ou de potassium et de préférence de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines et en particulier d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux tel que les sels de magnésium.
 15

A titre d'exemple de sels d'aminoalcools, on peut citer notamment les sels de mono-, di- et triéthanolamine, les sels de mono-, di- ou tri-isopropanolamine, les sels de 2-amino-2-méthyl-1-propanol, 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol et tris(hydroxyméthyl)amino méthane.
 20

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

Parmi les agents tensioactifs anioniques cités, on préfère utiliser les alkyl(C_6 - C_{24})sulfates, les alkyl(C_6 - C_{24})éthersulfates comprenant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.
 25

En particulier, on préfère utiliser les alkyl(C_{12} - C_{20})sulfates, les alkyl(C_{12} - C_{20})éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés. Mieux encore, on préfère utiliser le lauryl éther sulfate de sodium en particulier ceux à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène. Plus préférentiellement les alkyl(C_{12} - C_{20})sulfates tels que le laurylsulfate de métal alcalin tel que de sodium.
 30

35 (b) *Tensioactif(s) amphotère(s)* :

Le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, de l'invention sont de préférence non siliconés, et sont notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éventuellement quaternisées, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits

dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut citer en particulier les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les sulfobétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines et les alkyl(C₈-C₂₀)-amidalkyl(C₆-C₈)sulfobétaines.

- 5 Parmi les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines tel que la cocobétaine, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines tel que la cocamidopropylbétaine, et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi la cocamidopropylbétaine et la cocobétaine.

10 (c) *Tensioactif(s) cationique(s)* :

Le ou les agent(s) tensioactif(s) cationique(s) utilisable(s) dans la composition selon l'invention compren(nen)t par exemple les sels d'amines grasses primaire, secondaire ou tertiaire, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

- 15 Parmi les agents tensioactifs cationiques pouvant être présents dans la composition selon l'invention, on préfère plus particulièrement choisir les sels de cétyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le chlorure de béhényltriméthylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le méthosulfate de
20 dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium, et leurs mélanges.

(d) *Tensioactif(s) non ionique(s)* :

Des exemples d'agents tensioactifs non-ioniques utilisables dans la composition utilisée selon l'invention sont décrits par exemple dans "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178.

- 25 A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques, on peut citer :

- les alkyl(C₈-C₂₄)phénols oxyalkylénés ;
- les alcools en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ou glycérolés ;
- les amides, en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de
30 polyéthylèneglycols ;
- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitan polyoxyéthylénés ;
- les esters d'acides gras et de saccharose
- les alkyl(C₈-C₃₀)polyglycosides, alcényl(C₈-C₃₀)poly-glycosides, éventuellement
35 oxyalkylénés (0 à 10 motifs oxyalkylénés) et comprenant 1 à 15 motifs glucose, les esters d'alkyl (C₈-C₃₀)glucosides,
- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non ;
- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, entre autres, seuls ou en mélanges ;

- les dérivés de N-alkyl(C₈-C₃₀)glucamine et de N-acyl(C₈-C₃₀)-méthylglucamine ;
- les aldobionamides ;
- les oxydes d'amine ;
- Les silicones oxyéthylénées et/ou oxypropylénées ;

5 les tensioactifs présentant un nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène allant avantageusement de 1 à 100, plus particulièrement de 2 à 100 et de préférence de 2 à 50, plus avantageusement de 2 à 30. De manière avantageuse, les tensioactifs non ioniques ne comprennent pas de motifs oxypropylénés.

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

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

En particulier, les alcools en C₈-C₄₀ mono- ou poly- glycérolés correspondent de préférence à la formule (A8) suivante :



Formule (A8) dans laquelle :

- 20 - R₂₉ représente un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C₈-C₄₀, de préférence en C₈-C₃₀ ; et
- m représente un nombre allant de 1 à 30 et de préférence de 1 à 10.

25 A titre d'exemple de composés de formule (A8) convenables dans le cadre de l'invention, on peut citer, l'alcool laurique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), l'alcool laurique à 1,5 moles de glycérol, l'alcool oléique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), l'alcool oléique à 2 moles de glycérol (Nom INCI : POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), l'alcool cétéarylique à 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique à 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique à 6 moles de glycérol, et l'octadécanol à 6 moles de glycérol.

30 L'alcool de formule (A8) peut représenter un mélange d'alcools au même titre que la valeur de m représente une valeur statistique, ce qui signifie que dans un produit commercial peuvent coexister plusieurs espèces d'alcools gras polyglycérolés sous forme d'un mélange.

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

Préférentiellement, le tensioactif non ionique mis en œuvre dans le procédé de l'invention dans la composition est un tensioactif non ionique mono ou poly- oxyalkyléné, particulièrement mono ou poly- oxyéthylénés, mono ou poly- oxypropylénés, ou leur

combinaison, plus particulièrement mono ou poly- oxyéthylénés, les tensioactifs mono- ou polyglycérolés et les alkylpolyglucosides.

Encore plus préférentiellement, les tensioactifs non ioniques sont choisis parmi les esters de sorbitan polyoxyéthylénés, les alcools gras polyoxyéthylénés, les alkylpolyglucosides et leurs mélanges.

Le ou les tensioactif(s) lorsqu'il(s) est(sont) présent(s), représente(nt) plus particulièrement de 0,01 % et 60 % en poids par rapport au poids total de la ou des composition(s) comprise(s) dans l'article de conditionnement, de préférence entre 0,5 % et 30 % en poids et encore plus préférentiellement entre 1 % et 20 % en poids de la ou des composition(s) comprise(s) dans l'article de conditionnement.

Selon un mode de réalisation particulier l'article de conditionnement de l'invention comprend ix) un ou plusieurs polymères substantifs cationiques ou amphotères. Ces derniers pouvant se trouver dans ledit article soit avec le ou les colorants directs, soit séparés des autres ingrédients par une ou plusieurs nappes hydrosolubles telles que définies précédemment, qui définissent une cavité dans laquelle vient se loger le ou les polymères substantifs. De préférence ix) se retrouvent avec le ou les colorants directs dans l'article de conditionnement. Plus particulièrement les polymères substantifs sont choisis parmi les cationiques.

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

Ces polymères substantifs sont notamment décrits dans la littérature dans la demande de brevet EP-A-0557203.

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

- les polymères de chlorure de diallyldiméthylammonium comme les polyquaternium-6
- les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique comme celui de proportions (80/20 en poids) vendu sous la dénomination Merquat 280 Dry par la société Calgon;
- les copolymères du chlorure de diméthylallylammonium et de l'acrylamide.

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

l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC92 par la société Allied Colloids, et en ce qui concerne le "Polyquaternium 35", au méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyltriméthylacétylammonium.

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

- les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (α) suivante : $-(CH_3)_2N^+-(CH_2)_3-(CH_3)_2N^+-(CH_2)_6-$, $2X^-$ avec X^- , identiques ou différents, représentant un contre ion anionique tel que défini précédemment, en particulier halogénure tel que Cl^- , ces polymères sont préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, on préfère les polymères à motifs récurrents de formule (α) dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 ;
- les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (β) suivante : $-(CH_3)_2N^+-(CH_2)_3-(CH_3)_2N^+-(CH_2)_3-$, $2X^-$ avec X^- tel que défini pour (α), ces polymères sont préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, on préfère les polymères à motifs récurrents de formule (β) dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 ;
- les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (γ) suivante : $-(CH_3)_2N^+-(CH_2)_p-N(H)-C(O)-G-N(H)-(CH_2)_p-(CH_3)_2N^+-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $2X^-$ dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, G peut représenter une liaison ou un groupe $-(CH_2)_r-C(O)-$ dans lequel r désigne un nombre entier égal à 4 ou à 7, ces polymères sont préparés et décrits dans les brevets US 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282, on préfère les polymères à motifs récurrents de formule (γ) dont le poids moléculaire ceux dont la masse moléculaire est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000.

L'article de conditionnement de l'invention peut également comprendre d'autres additifs classiquement utilisés en cosmétique

L'article de conditionnement peut ainsi comprendre des charges telles que des argiles ; des liants tels que la vinylpyrrolidone ; des lubrifiants comme les stéarates de polyol ou les stéarates de métaux alcalins ou alcalino-terreux ; des silices hydrophiles ou hydrophobes ; des pigments ; des agents matifiants ou opacifiants comme les oxydes de titane ; des agents antioxydants comme l'acide érythorbique ; des agents réducteurs comme le métabisulfite de sodium ; des agents de pénétration, des agents séquestrants, comme l'éthylènediamine tétraacétique ou ses sels ; des agents absorbants d'humidité comme les silices amorphes, certains polyacrylates réticulés ou modifiés par des groupements hydrophobes comme par exemple les produits Luquasorb 1010 de BASF, Polytrap 6603 Adsorber de AMCOL; des tampons ; des agents dispersants ; des agents filmogènes ; des agents conservateurs ; des vitamines ; des parfums ; des céramides,

des agents de conditionnement autres que les polymères substantifs ix) et les tensioactifs cationiques mentionnés ci-dessus.

La composition conforme à l'invention peut également comprendre des agents de contrôle du dégagement d'oxygène tels que le carbonate ou l'oxyde de magnésium.

- 5 Les additifs et les agents de contrôle du dégagement d'oxygène tels que définis précédemment peuvent être présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 40 % en poids, de préférence entre 0,1 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Procédé de coloration

- Un autre objet de l'invention est un procédé pour colorer les fibres kératiniques notamment humaines telles que les cheveux comprenant les étapes suivantes : i) mélanger l'article de conditionnement tel que défini précédemment dans une composition
15 apte à solubiliser l'enveloppe de l'article de conditionnement, ii) appliquer la composition résultante sur les fibres kératiniques, iii) laisser pauser, iv) rincer lesdites fibres, v) éventuellement shampooiner les fibres, les rincer et les sécher.

- Il est évidemment entendu que selon la nature de l'enveloppe, la composition apte à solubiliser l'enveloppe sera de l'eau ou une composition aqueuse lorsque l'enveloppe
20 contient majoritairement ou uniquement une enveloppe hydrophile, et la composition apte à solubiliser l'enveloppe sera une composition anhydre organique ou une composition aqueuse comprenant au moins un corps gras liquide ou au moins un solvant organique différent des corps gras liquides comme les monoalcools inférieurs, par exemple l'éthanol, ou comme les polyols, par exemple le propylène glycol ou la glycérine, lorsque
25 l'article contient majoritairement ou uniquement des nappes et enveloppe lipophiles.

- Ainsi la composition aqueuse peut être simplement de l'eau. La composition aqueuse peut éventuellement comprendre au moins un solvant polaire. Parmi les solvants polaires utilisables dans cette composition, on peut citer des composés organiques liquides à température ambiante (25°C) et au moins partiellement miscibles à
30 l'eau.

- A titre d'exemple, on peut citer plus particulièrement les alcanols tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou encore des polyols ou éthers de polyols tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol,
35 le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol.

Plus particulièrement, si un ou plusieurs solvants sont présents, leur teneur respective dans la composition aqueuse varie de 0,5 à 20% et de préférence, de 2 à 10% en poids par rapport au poids de ladite composition aqueuse.

Selon une variante avantageuse l'article de conditionnement comprend au moins un agent oxydant chimique iii) tel que défini précédemment. Le procédé de coloration tel que défini précédemment met alors en œuvre lors de la première étape une composition aqueuse qui comprend éventuellement au moins un agent alcalinisant tel que défini précédemment ou éventuellement au moins un ingrédient choisi parmi ; les sels d'ammonium v), de préférence choisis parmi les halogénures d'ammonium tels que le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium et le nitrate d'ammonium ; les corps gras organiques vi) de préférence choisis parmi les huiles minérales en particulier l'huile de vaseline ; les polymères épaississants vii) ; les tensioactifs viii), de préférence non ioniques ou anioniques, en particulier choisis parmi les alkyl(C₁₂-C₂₀)sulfates, les alkyl(C₁₂-C₂₀)éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés ; de préférence les alkyl(C₁₂-C₂₀)sulfates tels que le laurylsulfate de métal alcalin tel que de sodium ; et les polymères substantifs cationiques ou amphotères ix) tels que définis précédemment.

Ces additifs éventuels être présents dans l'article de conditionnement.

Préférentiellement le procédé de coloration tel que défini précédemment est tel que le ratio de dilution d'un ou plusieurs articles de conditionnement tel que défini précédemment / la composition apte à solubiliser le ou les articles ; exprimé en poids est compris inclusivement entre 10/90 et 90/10, de préférence entre 10/90 et 50/50. Préférentiellement ce ratio est de 20/80.

Lorsque la composition apte à solubiliser l'article est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, elle présente de préférence un pH inférieur à 7. Le pH acide garantit la stabilité du peroxyde d'hydrogène dans la composition. Il peut être obtenu à l'aide d'agents acidifiants tels que par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide éthydronique, l'acide phosphorique, l'acide lactique ou l'acide borique, et il peut être ajusté classiquement par ajout soit d'agents alcalinisants, tels que par exemple, l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine, le 1,3-diamino-propane, un (bi)carbonate alcalin ou d'ammonium, un carbonate organique tel que le carbonate de guanidine, ou bien encore un hydroxyde alcalin, tous ces composés pouvant bien entendu être pris seuls ou en mélange.

Le pH du mélange résultant est habituellement compris inclusivement entre 7 et 12. De préférence, le pH dudit est habituellement compris inclusivement entre 7,5 et 11.

Une fois le mélange réalisé pour obtenir la composition prête à l'emploi, celle-ci est appliquée sur les fibres kératiniques humaines, sèches ou humides.

Le temps de pause est en général de l'ordre de 1 minute à 1 heure, de préférence de 10 minutes à 30 minutes. La température de mise en œuvre du 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 rincées à l'eau, lavées au shampoing, rincées à nouveau à l'eau puis séchées ou laissées à sécher.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

l) Les compositions suivantes ont été préparées. Les valeurs sont exprimées en gramme(s) de matière active pour un total de composition de 100 grammes.

Composition A (INCI US)	A1 (référence)	A2 (invention)
2-OLEAMIDO-1,3-OCTADECANEDIOL	0,01	
KAOLIN		44,17
3-METHYLAMINO-4-NITROPHENOXY-ETHANOL	0,1	1,11
2-NITRO-5-GLYCERYL METHYLANILINE	0,6	6,67
HC VIOLET NO. 1	0,2	2,22
HC BLUE NO. 2	1,2	13,33
HC VIOLET NO. 2	0,6	6,67
HC RED NO. 3	0,03	0,33
POLYAMINOPROPYL BIGUANIDE	0,5	
IODOPROPYNYL BUTYLCARBAMATE	0,2	
GLYCOL DISTEARATE	1	
MANGIFERA INDICA (MANGO) SEED OIL	0,1	
PARFUM	0,4	
CELLULOSE GUM	0,3	
XANTHAN GUM	0,5	

ACRYLATES/C ₁₀₋₃₀ ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER		5
HYDROXYETHYL CARBOXYMETHYL COCAMIDOPROPYLAMINE	3,45	
LAURETH-12	9,35	
HYDROXYETHYL OLEYL DIMONIUM CHLORIDE	1,41	
SODIUM LAURYL SULFATE		20
Agent de pH	QSpH6,7	
WATER	Qsp 100	
Non tissé de Fibres de PolyVinylalcool (PVA) de diamètre moyen d'environ 10 microns		0.5

II) Protocole de préparation compositions et de l'article de conditionnement

La composition A1 est préparée de manière classique par mélange des ingrédients.

5

L'article de conditionnement est préparé en deux temps : dans un premier temps on sélectionne les ingrédients en poudre dont les colorants directs. Le mélange des ingrédients en poudre est ensuite homogénéisé. Dans un second temps, on prépare l'enveloppe à partir de fibres de PVA qui se trouvent sous la forme de deux nappes non tissées réunies entre elles à la périphérie mais laissant une partie entrouverte permettant l'introduction d'ingrédients. Cette double nappe se présente sous la forme d'un disque (diamètre 5 cm et épaisseur de 3 mm).

10

Le mélange des ingrédients en poudre est ensuite introduit entre les deux nappes de PVA du disque, puis la partie entrouverte est refermée de façon hermétique pour former un article de conditionnement de 3.3 g..

15

III) Protocole d'évaluation de l'effet technique desdites compositions

On procède au mélange de l'article de conditionnement de l'invention avec de l'eau dans un rapport 1:9 (masse:masse) dans un bol ou une bouillotte.

20

On applique le mélange sur cheveux avec un temps de pause compris de 30 minutes.

On rince les cheveux puis on fait un shampoing puis on sèche les cheveux.

Les cheveux sont teintés dans les gammes de couleurs classiquement obtenues avec les produits de coloration directe

Résultats de l'évaluation

5

Mélange M	M1 (référence)	M2 (invention)
Mélange	A1	Monodose A2 mélangée avec de l'eau du robinet dans un rapport 1:9
Résultat couleur	marron glacé	marron glacé

L'article de conditionnement hydrosoluble ne change en rien la qualité de coloration des fibres kératiniques comparé à la référence. Notamment en termes d'intensité, et de chromaticité, les résultats de coloration sont très satisfaisants. De plus l'application et la localisation est aisée des compositions est très agréable et ne sort pas des zones à traiter. Il est à noter que le procédé est très facile puisqu'il s'agit de solubiliser l'article de conditionnement, qui se trouve dans le cas présent sous la forme de capsule, dans de l'eau. Il a également été observé que la couleur obtenue est très homogène de la racine à la pointe de cheveux.

15

REVENDEICATIONS

1. Article de conditionnement comprenant :
 - 5 i) une enveloppe définissant au moins une cavité, l'enveloppe comprenant des fibres hydrosolubles et/ou liposolubles ;
 - ii) au moins une composition colorante anhydre contenant au moins un colorant direct ;
et
 - iii) éventuellement au moins un agent oxydant anhydre ;
- 10 étant entendu que la composition colorante ii) et l'agent oxydant lorsqu'il est présent iii), se trouve(nt) dans une des cavités définie par l'enveloppe i).
2. Article selon la revendication précédente dans lequel la composition colorante anhydre et/ou l'agent oxydant anhydre sont sous forme de pâte ou de
- 15 poudre.
3. Article selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'enveloppe i) comprend majoritairement des fibres de polymères hydrosolubles.
- 20 4. Article selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'enveloppe i) comprend des fibres de polymères hydrosolubles, naturelles, artificielles ou synthétiques, de préférence choisies parmi les fibres de PolyVinylAlcool (PVA), les fibres de polysaccharides, les fibres d'acide polylactique, et les fibres polyalkylèneoxyde, ainsi que leurs mélanges.
- 25 5. Article selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'enveloppe i) comprend des fibres de polymères hydrosolubles choisies parmi les polysaccharides particulièrement choisis parmi les glucomannane, les amidons, les alginates, et les celluloses et de préférence la carboxyméthylamidon.
- 30 6. Article selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'enveloppe i) comprend des fibres de polymères hydrosolubles synthétiques, de préférence choisies parmi les fibres de PVA.
- 35 7. Article selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'enveloppe i) est un non-tissé.

8. Article selon les revendications 1 et 6 dans lequel l'enveloppe i) comprend des fibres de polymères liposolubles.

5 9. Article selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'enveloppe i) comprend des fibres filées, cardées ou torsadées, et de diamètre, identique ou différent, inférieur à 500 μm ; avantageusement inférieur à 200 μm , de préférence inférieur à 100 μm , voire inférieure à 50 μm et/ou dont la résistance à la traction desdites fibres est d'au moins 2,7 g/dtex (3 g/d).

10 10. Article selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'enveloppe i) représente une quantité comprise inclusivement entre 0,5 % et 20,0 % en poids par rapport au poids total dudit article ; avantageusement comprise entre 1,0 % et 10,0 %, particulièrement entre 2,0 % et 5,0 % ; plus particulièrement 3 % en poids par rapport au poids total de l'article de conditionnement.

15

11. Article selon une quelconque des revendications précédente dans lequel la composition colorante ii), comprend un ou plusieurs colorants directs anioniques, non ioniques ou cationique, de préférence cationiques ou non ioniques, soit en mélange soit en tant que seuls colorants, en particulier choisis parmi les colorants acridines ;
 20 acridones ; anthranthrones ; anthrapyrimidines ; anthraquinones ; azines ; (poly)azoïques, hydrazono ou hydrazones, en particulier arylhydrazones ; azométhines ; benzanthrones ; benzimidazoles ; benzimidazolones ; benzindoles ; benzoxazoles ; benzopyranes ; benzothiazoles ; benzoquinones ; bisazines ; bis isoindolines ; carboxanilides ; coumarines ; cyanines telles que les azacarbocyanines,
 25 diazacarbocyanines, diazahémicyanines, hémicyanines, ou tétraazacarbocyanines ; diazines ; dicétopyrrolopyrroles ; dioxazines ; diphénylamines ; diphénylméthanes ; dithiazines ; flavonoïdes tels que flavanthrones et flavones ; fluorindines ; formazans ; indamines ; indanthrones ; indigoides et pseudo-indigoides ; indophénols ; indoanilines ; isoindolines ; isoindolinones ; isoviolanthrones ; lactones ;
 30 (poly)méthines tels que les diméthines de types stilbènes ou styryles ; naphthalimides ; naphthanilides ; naphtholactames ; naphthoquinones ; nitro, notamment les nitro(hétéro)aromatiques ; oxadiazoles ; oxazines ; périlones ; périnones ; pérylènes ; phénazines ; phénoxazine ; phénothiazines ; phthalocyanine ; polyènes/caroténoïdes ; porphyrines ; pyranthrones ; pyrazolanthrones ; pyrazolones ; pyrimidinoanthrones ;
 35 pyronines ; quinacridones ; quinolines ; quinophthalones ; squaranes ; tétrazoliums ; thiazines, thioindigo ; thiopyronines ; triarylméthanes, et xanthènes. .

12. Article selon une quelconque des revendications précédente qui comprend au moins un agent oxydant chimique, iii) en particulier choisi parmi a) le peroxyde d'urée, b) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène
 5 choisis parmi les complexes de polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ ; c) les perborates et d) les percarbonates ; de préférence l'article de conditionnement contenant un ou plusieurs percarbonates.

13. Article selon une quelconque des revendications précédente qui comprend
 10 au moins un ingrédient choisi parmi les agents alcalins iv) ; les sels d'ammonium v) ; les corps gras liquides vi) de préférence choisis parmi les huiles minérales en particulier l'huile de vaseline ; les polymères épaississants vii) ; les tensioactifs viii), de préférence non ioniques ou anioniques, en particulier choisis parmi les alkyl(C₁₂-C₂₀)sulfates, les alkyl(C₁₂-C₂₀)éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde
 15 d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'ainoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés ; de préférence les alkyl(C₁₂-C₂₀)sulfates tels que le laurylsulfate de métal alcalin tel que de sodium ; et les polymères substantifs cationiques ou amphotères ix).

14. Article de conditionnement selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'enveloppe i) est constituée de deux nappes hydrosolubles ou liposolubles (11, 12), de préférence hydrosolubles, réunies entre elles au niveau d'une région périphérique (14), de préférence les deux nappes étant réunies par tout moyen de fixation approprié tel que le collage, le soudage notamment le thermosoudage, en
 20 particulier par enchevêtrement ; la première nappe (11) présente en outre une région centrale (D) libre disposée en regard d'une région centrale (D) libre de la deuxième nappe 12 ; ces deux régions centrales définissant une cavité centrale, ladite cavité centrale contenant une composition colorante (13, 18, 18') comprenant au moins un colorant direct tel que défini selon la revendication 11,
 25 éventuellement mélangée à d'autres ingrédients tels que définis selon la revendication 13 ; les nappes (11, 12) présentent un pourtour extérieur (15) fermé dont la forme est par exemple arrondie, tel que circulaire ou elliptique, ou polygonale, tel que carrée, rectangulaire, triangulaire ; de préférence circulaire.

15. Article de conditionnement selon la revendication précédente qui comprend
 35 en outre une nappe (16), de préférence hydrosoluble, et éventuellement d'autre(s) nappe(s) hydrosoluble(s) ou liposoluble(s) supplémentaire(s) (17), de préférence

hydrosoluble(s) qui définissent une ou plusieurs cavités, séparant la composition colorante (18) comprenant au moins un colorant direct tel que défini dans la revendication 11 des autres ingrédients (19) ou (20) tels que définis dans la revendication 13.

5

16. Article de conditionnement selon les revendications 14 ou 15 dont la première nappe (11), la deuxième nappe (12), et éventuellement les nappes supplémentaires (16) et (17), présentent une épaisseur inférieure à leurs autres dimensions, notamment inférieure à 10 % de leurs dimensions transversales maximales $D+2d$; préférentiellement l'épaisseur de la première nappe (11) et de la deuxième nappe étant, en particulier inférieure à 10 mm et notamment comprise entre 0,1 mm et 3 mm et leurs dimensions transversales maximales $D+2d$ étant inférieures à 100 mm, et étant notamment comprises inclusivement entre 10 mm et 60 mm.

10

17. Article de conditionnement selon une quelconque des revendications 1 à 16 dont la première nappe (11), est un non-tissé et dont la deuxième nappe (12) est un non tissé et présente également un pourtour extérieur (15) fermé ; le pourtour extérieur (15) de la première couche (11) est de forme sensiblement identique au pourtour extérieur (15) de la deuxième couche (12).

15

20

18. Utilisation de l'article de conditionnement selon une quelconque des revendications précédentes pour colorer les fibres kératiniques notamment humaines telles que les cheveux,

25

19. Procédé de coloration des fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, comprenant les étapes suivantes : i) mélanger l'article de conditionnement tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 16 dans une composition apte à solubiliser l'article de conditionnement, ii) appliquer la composition résultante sur les fibres kératiniques, iii) laisser pauser, iv) rincer lesdites fibres, v) éventuellement shampooiner les fibres, les rincer et les sécher.

30

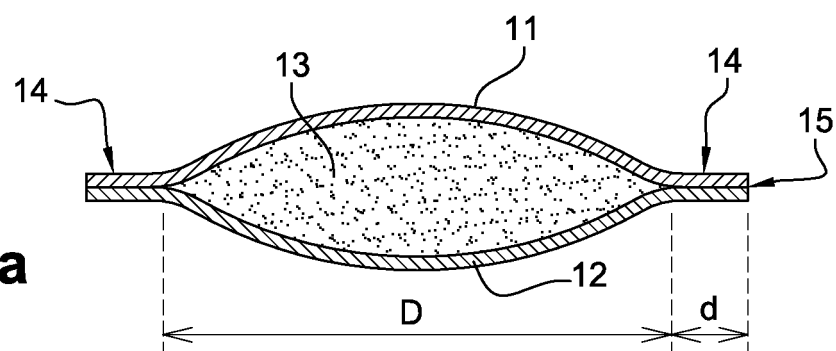
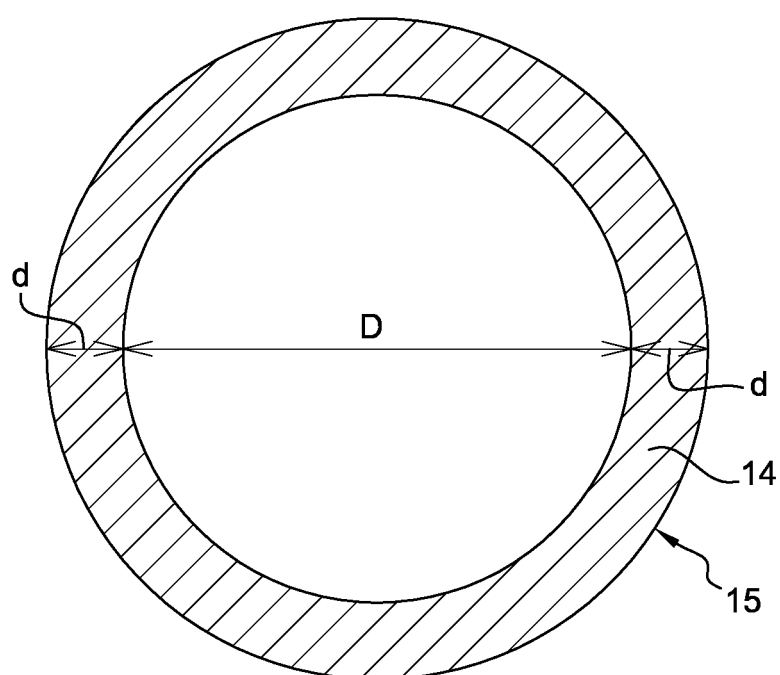
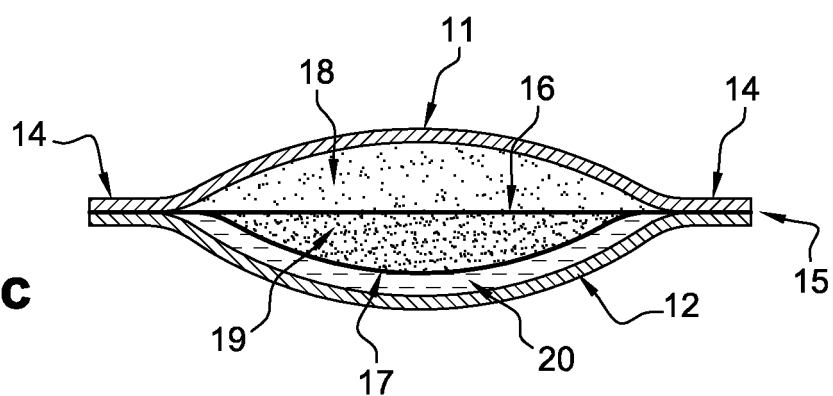
20. Procédé selon la revendication 19 dans lequel la composition apte à solubiliser l'article est une composition aqueuse ou une composition organique comprenant au moins un corps gras liquides.

35

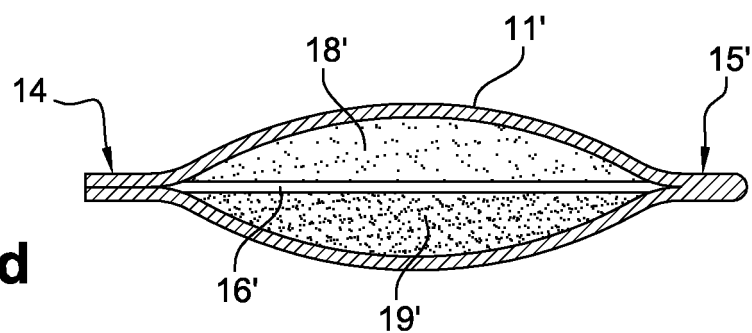
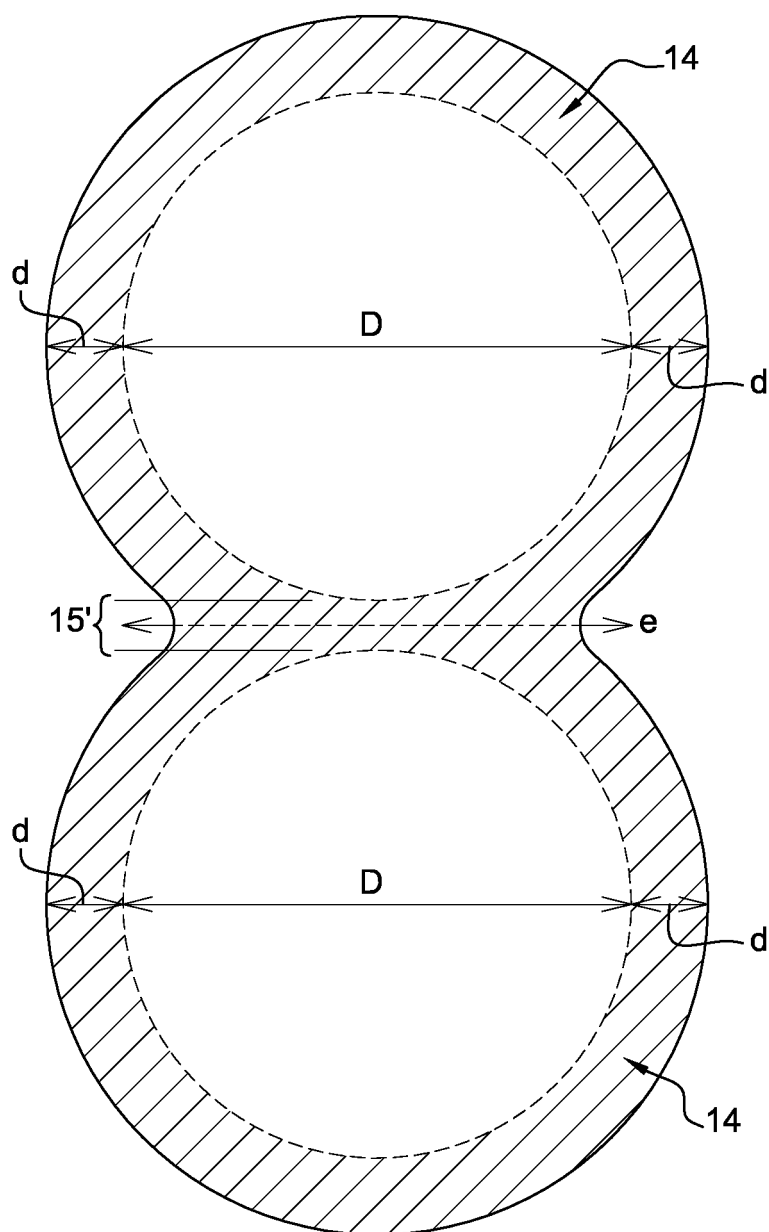
21. Procédé selon la revendication 19 ou 20 dans lequel le ratio de dilution du ou des articles de conditionnement / la composition apte à solubiliser le ou les articles ;

rapport exprimé en poids est compris inclusivement entre 10/90 et 50/50, préférentiellement de 20/80.

1/2

Fig. 1a**Fig. 1b****Fig. 1c**

2 / 2

**Fig. 1d****Fig. 1e**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 793946
FR 1363395

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2007/134481 A1 (AUBRUN-SONNEVILLE ODILE [FR]) 14 juin 2007 (2007-06-14) * alinéas [0022], [0085], [0092], [0095]; revendication 1 *	1-17	A61K8/02 A61K8/11 A61Q5/08 A61Q5/10
X	US 5 780 418 A (NIINAKA KOUICHI [JP] ET AL) 14 juillet 1998 (1998-07-14) * revendication 1; tableau 1 *	1-17	
X	FR 2 459 044 A1 (ENGERER CLAUDE ENGERER CLAUDE [FR]) 9 janvier 1981 (1981-01-09) * page 3, ligne 21; exemples 1-4 *	1-17	
X	US 2004/152610 A1 (ENGEL STEVEN P [US] ET AL) 5 août 2004 (2004-08-05) * alinéas [0005], [0010], [0016]; revendication 1 *	1-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61Q A45D A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 août 2014		Vayssié, Stéphane	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1363395 FA 793946

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-08-2014**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007134481 A1	14-06-2007	US 2007134481 A1	14-06-2007
		US 2008269095 A1	30-10-2008

US 5780418 A	14-07-1998	JP 3474981 B2	08-12-2003
		JP H09104617 A	22-04-1997
		US 5780418 A	14-07-1998

FR 2459044 A1	09-01-1981	AUCUN	

US 2004152610 A1	05-08-2004	AUCUN	
