

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 968 953**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **10 60799**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/42 (2012.01), A 61 K 8/34, A 61 Q 5/10**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.12.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.06.12 Bulletin 12/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

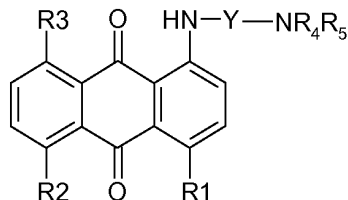
⑦2 Inventeur(s) : LALLEMAN BORIS et LAGRANGE
ALAIN.

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

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITION DE COLORATION COMPRENANT DE L'ALCOOL BENZYLIQUE, UN MONOALCOOL ET UN
COLORANT ANTHRAQUINONIQUE.

⑤7 La présente invention a pour objet une composition
tinctoriale comprenant l'alcool benzylique, au moins un
mono alcool en C1-C4 et au moins un colorant direct de for-
mule (I) ou un de ses sels:



dans laquelle Y représente un radical divalent alkylène
comprenant de 1 à 8 atomes de carbone et R₄ R₅ représen-
tent chacun séparément un atome d'hydrogène, un radical
alkyle, hydroxyalkyle comprenant de 1 à 8 atomes de
carbone; R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radi-
cal hydroxy; R₂ et R₃ représente chacun séparément un
atome d'hydrogène ou un radical NH₂.

La composition de l'invention permet d'obtenir des colo-
rations intenses et tenaces variant du bleu au violet.

FR 2 968 953 - A1



COMPOSITION DE COLORATION COMPRENANT DE L'ALCOOL BENZYLIQUE, UN MONOALCOOL ET UN COLORANT ANTHRAQUINONIQUE

L'invention a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques à partir d'un colorant anthraquinone particulier.

5 On connaît deux grands modes de coloration des fibres kératiniques, et en particulier les cheveux.

Le premier, appelé coloration d'oxydation ou permanente, consiste à mettre en œuvre un ou plusieurs précurseurs de colorant d'oxydation, plus particulièrement une ou plusieurs bases d'oxydation éventuellement associées à un ou plusieurs coupleurs.

10 Habituellement, des bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para-phénylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols ainsi que des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, permettent d'accéder, par un processus de condensation oxydative, à des espèces colorées qui restent piégées à l'intérieur de la fibre.

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

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.

25 Le deuxième mode de coloration, appelé coloration directe ou semi-permanente, comprend l'application de colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes, ayant une affinité pour les fibres. Etant donnée la nature des molécules employées, celles-ci restent plutôt en surface de la fibre et pénètrent relativement peu à l'intérieur de la fibre, comparées aux petites molécules de précurseurs de colorants d'oxydation.

30 Les colorants directs généralement employés sont choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, méthiniques, azométhiniques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques. Les espèces chimiques mises en œuvre peuvent être non ioniques, anioniques (colorants acides) ou cationiques (colorants basiques).

35 La plupart des colorants directs mis en œuvre ont une solubilité en milieu aqueux suffisante et il existe maintenant de nombreux supports de coloration adaptés pour les recevoir.

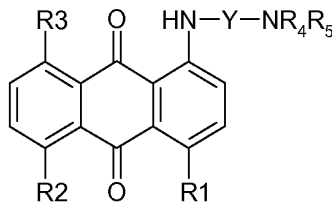
Il est en particulier connu par exemple du document FR 2 928085 d'utiliser des compositions de colorations comprenant des colorants, de l'alcool benzylique et de l'éthanol. Il est aussi connu du document FR 2874178 une composition de coloration comprenant un colorant anthraquinonique dans un mélange hydroalcoolique.

5 Il est par ailleurs connu d'utiliser pour la coloration des cheveux des colorants mono ou diamino- anthraquinoniques, en particulier les documents US 3528972, US3477483, EP 1820826,

Cependant, les compositions déjà connues ne permettent pas d'obtenir des nuances bleues à violettes suffisamment puissantes et tenaces sur les cheveux.

10 L'un des objectifs de la présente invention est donc de proposer des compositions qui présentent des propriétés tinctoriales satisfaisantes, notamment en ce qu'elles permettent d'obtenir des colorations bleues à violettes puissantes et tenaces vis-à-vis des shampoings et/ou de la lumière et homogènes entre la pointe et la racine des cheveux.

15 Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques qui comprend de l'alcool benzylique, au moins un mono alcool en C1-C4 et au moins un colorant direct de formule (I) ou un de ses sels :



Formule I

20

dans laquelle Y représente un radical divalent alkylène comprenant de 1 à 8 atomes de carbone et R₄, R₅ représentent chacun séparément un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ; R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical hydroxy ; R₂ et R₃ représente chacun
25 séparément un atome d'hydrogène ou un radical NH₂

La composition de l'invention permet d'obtenir une coloration des fibres puissantes et résistante aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux lavages répétés.

30 Dans le cadre de l'invention, le terme « au moins un » associé à un élément de la composition signifie un ou plusieurs de ces éléments.

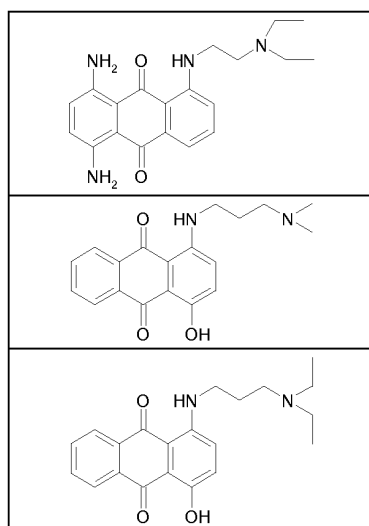
Selon un mode de réalisation de l'invention, les colorants de formule (I) présentent un logP supérieur à 1.

Dans le cadre de l'invention, la valeur du logP représente de façon classique le coefficient de partage du colorant entre l'octanol et l'eau. Le logP peut être calculée selon la méthode décrite dans l'article de Meylan et Howard « *Atom / Fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficient* », J. Pharm. Sci. 84 :83-92, 1995. Cette valeur peut aussi être calculée à partir de nombreux logiciels disponibles sur le marché qui détermine le logP en fonction de la structure d'une molécule. A titre d'exemple, on peut citer le logiciel Epiwin de l'agence
10 de l'environnement des Etats-Unis.

Selon un mode de réalisation particulier, le logP du colorant utile dans l'invention est supérieur à 4.

Dans la formule (I) définie précédemment, les radicaux R4 et R5 représentent de préférence indépendamment un radical alkyle en C1-C4. De préférence, Y comprend de 1 à 4 atomes de carbone.
15

A titre d'exemple, on peut citer les colorants de formule (I) suivants, ces colorants étant particulièrement préférés :



20

Le ou les colorants directs de formule (I) peuvent être présents dans la composition dans des quantités variant de 0,001 % à 10 % en poids environ du poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 5 %.

La composition comprend de l'alcool benzylique. La quantité d'alcool benzylique présent dans la composition varie en général de 0,5 à 10 %, de préférence de 3 à 8 %, préférentiellement de 3 à 6 % en poids du poids total de la composition.

5 Parmi les monoalcools de la composition de l'invention, on peut citer l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol, le butanol, ou un mélange de ces alcools.

La composition peut comprendre entre 1 à 30 % de monoalcools en C1-C4 en poids du poids total de la composition, de préférence entre 5 et 20 % en poids.

De préférence, le rapport pondéral monoalcools en C1-C4/alcool
10 benzylique est inférieur ou égal à 6, de préférence inférieur ou égal à 3,5.

La composition peut en outre contenir des colorants directs additionnels différents des colorants décrits précédemment. Ces colorants directs additionnels sont par exemple des colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs
15 quinoniques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

Parmi les colorants directs benzéniques, on peut citer de manière non limitative les composés suivants

- 1,4-diamino-2-nitrobenzène
- 20 -1-amino-2-nitro-4- β -hydroxyéthylaminobenzène
- 1-amino-2-nitro-4-bis(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1,4-Bis(β -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-(β -hydroxyéthylamino)-benzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- 25 -1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1-amino-3-méthyl-4- β -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
- 1-amino-2-nitro-4- β -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
- 1,2-Diamino-4-nitrobenzène
- 1-amino-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 30 -1,2-Bis-(β -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
- 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène

- 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 5 -1-Méthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- β,γ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
- 1- β -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- 10 -1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-6-bis-(β -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-4- β -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.
- 15 Parmi les colorants directs azoïques, on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO-95/01772 et EP-714954 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.
 Parmi ces composés, on peut tout particulièrement citer les colorants suivants:
- 20 -chlorure de 1,3-diméthyl-2-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-1H-Imidazolium,
 -chlorure de 1,3-diméthyl-2-[(4-aminophényl)azo]-1H-Imidazolium,
 - méthylsulfate de 1-méthyl-4-[(méthylphénylhydrazono)méthyl]-pyridinium.
- On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3^e édition :
- 25 -Acid Yellow 9
- Acid Black 1
- Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- 30 -Basic Brown 16
- Acid Yellow 36
- Acid Orange 7

- Acid Red 33
- Acid Red 35
- Basic Brown 17
- Acid Yellow 23
- 5 -Acid Orange 24

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-(β -hydroxyéthyl) aminobenzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

10 Parmi les colorants directs quinoniques, on peut citer les colorants suivants :

- Acid Violet 43
- Acid Blue 62
- Basic Blue 22
- Basic Blue 99

15 ainsi que les composés suivants :

- 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone
- 1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone
- 1-Aminopropylaminoanthraquinone
- 5- β -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone
- 20 -2-Aminoéthylaminoanthraquinone
- 1,4-Bis-(β,γ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

Parmi les colorants aziniques, on peut citer les composés suivants :

- Basic Blue 17
- Basic Red 2.

25 Parmi les colorants triarylméthaniques, on peut citer les composés suivants :

- Basic Green 1
- Acid blue 9
- Basic Violet 3
- 30 -Basic Violet 14
- Basic Blue 7
- Acid Violet 49
- Basic Blue 26

-Acid Blue 7

Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la spinulosine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions
5 contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

Lorsque cette composition comprend d'autres colorants directs que ceux de formule (I), la composition peut contenir jusqu'à 20 % de colorants directs. Selon ce mode particulier de réalisation, la composition de l'invention comprend de préférence une
10 quantité totale de colorants directs additionnels comprise entre 0,001 à 10% en poids environ.

La composition peut de plus contenir des bases d'oxydations et des coupleurs classiquement utilisés pour la coloration par oxydation.

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

Les coupleurs sont par exemple les coupleurs métaphénylènediamines, les coupleurs méta-aminophénols, les coupleurs métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Lorsqu'ils sont présents, les bases et les coupleurs sont chacun
20 généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des
25 agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents
30 antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

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

Selon un mode de réalisation particulier, la composition de l'invention contient un ou plusieurs tensioactifs cationiques.

5 Par « tensioactif cationique », on entend, au sens de la présente invention, un tensioactif chargé positivement lorsqu'il est contenu dans la composition selon l'invention. Ce tensioactif peut porter une ou plusieurs charges permanentes positives ou contenir une ou plusieurs fonctions cationisables au sein de la composition selon l'invention.

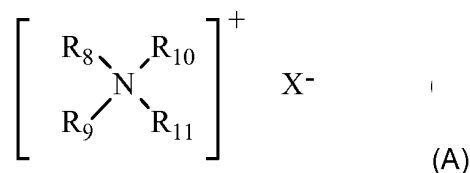
10 A titre d'exemple de tensioactifs cationiques utilisables dans la composition cosmétique, on peut notamment citer les amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, ou leurs sels, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

15 Les amines grasses comprennent en général au moins une chaîne hydrocarbonée en C₈-C₃₀. Parmi les amines grasses utilisables selon l'invention, on peut citer par exemple la stéaryl amidopropyl diméthylamine.

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

- ceux qui présentent la formule générale (A) suivante :

20

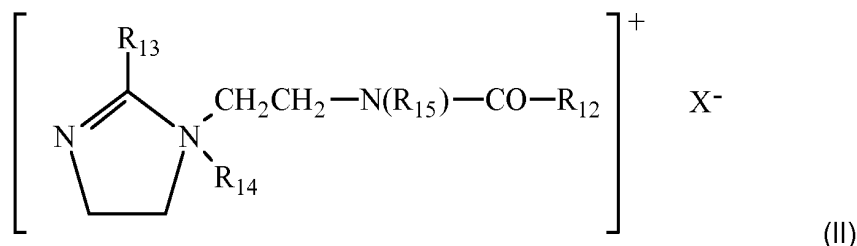


25 dans laquelle les radicaux R₈ à R₁₁, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle, au moins un des radicaux R₈ à R₁₁ comportant de 8 à 30 atomes de carbones, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes.

30 Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcényle, alcoxy, polyoxyalkylène (C₂-C₆), alkylamide, alkyl(C₁₂-C₂₂)amidoalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁₂-C₂₂)acétate, hydroxyalkyle, comportant environ

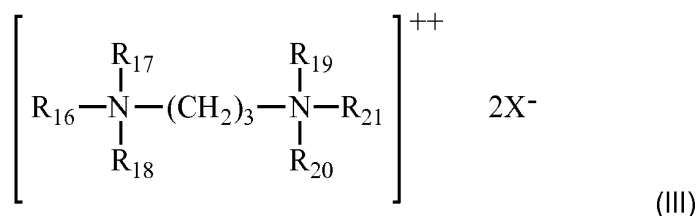
de 1 à 30 atomes de carbone ; X^- est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_2-C_6)sulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates ;

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



- 10 dans laquelle R_{12} représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R_{14} représente un radical alkyle en C_1-C_4 , R_{15} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , X^- est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl- ou alkylaryl-sulfonates. De préférence, R_{12} et R_{13} désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R_{14} désigne un radical méthyle, R_{15} désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT® W 75 par la
- 20 société REWO ;

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



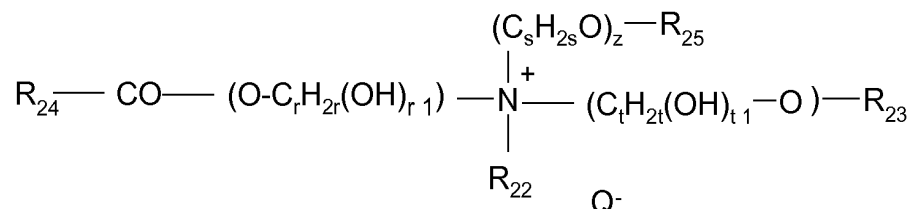
25

dans laquelle R_{16} désigne un radical alkyle comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone éventuellement hydroxylé et/ou interrompu par un ou

plusieurs atomes d'oxygène et éventuellement ramifié, R₁₇ est choisi parmi un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe (R_{16a})(R_{17a})(R_{18a})N⁺-(CH₂)₃⁻, R_{16a}, R_{17a}, R_{18a}, R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à

5 4 atomes de carbone, et X⁻ est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De tels composés sont par exemple le Finquat CT-P proposé par la société FINETEX (Quaternium 89), le Finquat CT proposé par la société FINETEX (Quaternium 75),

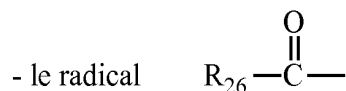
10 - les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester, tels que ceux de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

15 R₂₂ est choisi parmi les radicaux alkyles en C₁-C₆ et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C₁-C₆ ;

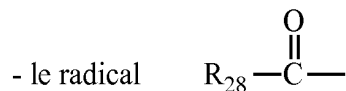
R₂₃ est choisi parmi :



- les radicaux R₂₇ qui sont des radicaux hydrocarbonés en C₁-C₂₂, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

20 - l'atome d'hydrogène,

R₂₅ est choisi parmi :



- les radicaux R₂₉ qui sont des radicaux hydrocarbonés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

25 - l'atome d'hydrogène,

R₂₄, R₂₆ et R₂₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₇-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;

r, s et t, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;

r1 et t1 identiques ou différents, sont 0 ou 1 et r2 + r1 = 2r et t1 + t2 = 2t

y est un entier valant de 1 à 10 ;

x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;

X⁻ est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique;

sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut

5 0 alors R₂₃ désigne R₂₇ et que lorsque z vaut 0 alors R₂₅ désigne R₂₉

Q⁻ représente un contre ion anionique.

Les radicaux alkyles R₂₂ peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

10 De préférence R₂₂ désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

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

Lorsque R₂₃ est un radical R₂₇ hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone, ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

15 Lorsque R₂₅ est un radical R₂₉ hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement, R₂₄, R₂₆ et R₂₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁₁-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en C₁₁-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

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

Avantageusement, y est égal à 1.

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

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

30 L'anion X⁻ est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

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

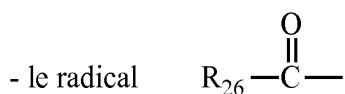
- R₂₂ désigne un radical méthyle ou éthyle,

- x et y sont égaux à 1 ;

35 - z est égal à 0 ou 1 ;

- r, s et t sont égaux à 2 ;

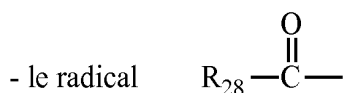
- R₂₃ est choisi parmi :



- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C₁₄-C₂₂,

5 - l'atome d'hydrogène ;

- R₂₅ est choisi parmi :



- l'atome d'hydrogène ;

10 - R₂₄, R₂₆ et R₂₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényles en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

15 On peut citer par exemple les composés de formule (IV) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl-diméthylammonium, de diacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-dihydroxyéthyl-méthylammonium, de triacyloxy éthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-diméthyl ammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de

20 carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

25 Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie

30 d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthane sulfonate de méthyle, le paratoluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

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

5 La composition selon l'invention contient de préférence un mélange de sels de mono-, di- et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.

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

10 De préférence, la composition cosmétique selon l'invention comprend un ou plusieurs tensioactifs cationiques choisis parmi les sels d'ammonium quaternaire répondant à la formule (A).

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (A), on préfère d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le radical alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyletriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, le méthosulfate de distéaroyléthyl hydroxyéthyl méthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium ou le méthosulfate de distéaroyléthyl hydroxyéthylammonium, le chlorure d'hydroxyethyloleyldimethyl ammonium ou encore, enfin, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyl diméthyl-(myristylacétate)-ammonium commercialisé sous la
15
20
25 dénomination CERAPHYL[®] 70 par la société VAN DYK.

Parmi tous les tensioactifs cationiques pouvant être présents dans la composition selon l'invention, on préfère choisir le ou les tensioactifs cationiques parmi les sels de (chlorure ou méthosulfate) de cétyletriméthylammonium (INCI cetrimonium-), de béhényltriméthylammonium (INCI behentrimonium-), de
30 dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, de distéaroyléthylhydroxyéthyl méthylammonium, de méthyl alkyl(C₉-C₁₉) alkyl(C₁₀-C₂₀)amidoéthylimidazolium, la stéaramidopropyl diméthylamine, le sel de stéaramidopropyl diméthylammonium, et leurs mélanges.

Lorsqu'ils sont présents, la quantité du ou des tensioactifs cationique est de préférence varie de préférence de 0,01 à 20% en poids, mieux encore de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

5 Pour la teinture des fibres kératiniques humaines, le milieu de coloration est un milieu cosmétique.

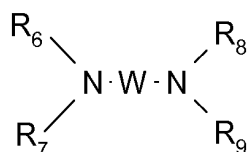
Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 2 et 14 environ, et de préférence supérieur à 7, préférentiellement supérieur à 9.

15 Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

20 Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



25 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

30 La composition de l'invention est appliquée sur les fibres kératiniques avec un temps de pause généralement compris entre 1 à 60 minutes environ, de préférence

10 à 60 minutes environ. Après le temps de pause, les fibres kératiniques sont habituellement rincées laissant apparaître des fibres colorées.

La composition tinctoriale peut contenir un agent oxydant soit pour éclaircir les fibres soit lors de l'utilisation d'une base d'oxydation et/ou d'un coupleur dans la composition. Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation
5 des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons
10 comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

L'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention. La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants
15 utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et
20 encore plus préférentiellement entre 7 et 11, mieux encore entre 7 et 10. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut
25 se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

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

EXEMPLES**Exemple 1**5 **Exemple 1 : Coloration directe**

On prépare la composition de coloration suivante à partir des ingrédients suivants dans les proportions suivantes indiquées en gramme de produit en matières actives :

10

Composition de coloration

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Colorant 1	0.5 g		
Colorant 2		0.5 g	
Colorant 3			0.5 g
Alcool benzylique	5g	5g	5g
Ethanol	15g	15g	15g
Chlorure de Hydroxyethyl oleyl diméthylammonium	1.5g	1.5g	1.5g
Parfum	qs	qs	qs
Ammonium hydroxyde à 20% (exprimé en ammoniac)	2,6g	2,6g	2,6g
Eau	qsp 100g	qsp 100g	qsp 100g

15 Des mèches de cheveux à 90% de cheveux blancs, naturels et permanentés sont traitées 30 minutes à température ambiante avec les compositions de coloration A à C.

Elles sont ensuite rincées, shampooinées et séchées.

La coloration est évaluée dans le système L*a*b* avec un spectrophotomètre CM2600D.

20

Dans ce système, L* représente l'intensité, plus la valeur de L* est faible, plus la coloration obtenues est intense. La chromaticité est mesurée par les valeurs a* et b*, a* représentant l'axe rouge/vert et b* l'axe jaune/bleu

Détermination de la puissance de coloration

La coloration obtenue est évaluée par la mesure de

ΔE , qui est la variation de la couleur avant et après application de la coloration à partir de la formule :

$$5 \quad \Delta E = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2}$$

dans laquelle L^* représente l'intensité a^* et b^* , la chromaticité des cheveux colorés et $L0^*$ représente l'intensité et $a0^*$ et $b0^*$ la chromaticité des cheveux avant coloration.

La couleur est d'autant plus intense que le ΔE est important.

10

Détermination de la résistance aux lavages

Les mèches colorées à partir des compositions ci dessus ont été soumises à 10 shampooings selon un cycle qui comprend le mouillage des mèches à l'eau, le lavage aux shampooings, un rinçage à l'eau suivi d'un séchage (Machine Star).

15

La couleur des mèches avant et après les 10 lavages a été évaluée dans le système $L^*a^*b^*$. La variation de la couleur avant et après lavages a été mesurée par ΔE selon l'équation ci dessus à partir des valeurs de $L0^*a0^*b0^*$ des mèches colorées et des valeurs de $L^*a^*b^*$ obtenues après 10, resp 30 shampooings.

20

Plus la valeur de ΔE est importante, plus la différence de couleur avant et après lavages est importante, et dans le cas présent, moins la coloration est résistante aux shampooings.

25

Détermination de la résistance à la lumière

Les mèches colorées à partir des compositions ci dessus ont été exposées en lumière forte selon le protocole suivant :

30

Les mèches colorées sont exposées à la lumière d'une lampe Xenon à partir d'un Xenotest beta. La durée d'exposition est de 24 heures (Irridiation : 90 W/m).

La couleur des mèches avant et après exposition a été évaluée dans le système $L^*a^*b^*$. La variation de la couleur avant et après exposition a été mesurée par ΔE selon l'équation ci dessus à partir des valeurs de $L0^*a0^*b0^*$ des mèches colorées et des valeurs de $L^*a^*b^*$ obtenues après exposition.

35

Plus la valeur de ΔE est importante, plus la différence de couleur avant et après exposition est importante, et dans le cas présent, moins la coloration est résistante à la lumière.

- 5 On obtient des colorations des mèches puissantes, et très tenaces aux shampoings et aux UV.

Composition	Cheveu	Couleur	Montée (DE)	Dégradation après 10 shampoings (DE)	Dégradation après épreuve Lumière Forte (DE)
Composition A	Naturel	Bleu	48	8.1	10.3
	Permanenté		51	3.0	11.9
Composition B	Naturel	Violet	48	10.5	4.1
	Permanenté		48	1.5	2.7
Composition C	Naturel	Violet	44	8.1	12.6
	Permanenté		46	2.4	8.9

10

	D
Colorant 1	1.25g
Alcool benzylique	12.5g
Ethanol	37.5g
Chlorure de Hydroxyethyl oleyl diméthylammonium	3.75g
Parfum	qs
Ammonium hydroxyde à 20% (exprimé en ammoniac)	2,6g
Eau	qsp 100

15

- La composition D est mélangée avec un oxydant 20 volumes commercial (l'Oréal Professionnel Paris) à raison de 8g de composition D avec 12g d'oxydant par mèche.

5 - la composition résultant du mélange est appliquée sur des mèches de cheveux à 90% de cheveux blancs, naturels et permanentés. Après un temps de pause de 30 minutes à température ambiante, elles sont ensuite rincées, shampooinées et séchées.

10 On observe alors le pouvoir tinctorial des mèches et de dégradation de la couleur après des épreuves de ténacité shampooings (lavage, rinçage, essorage et séchage).

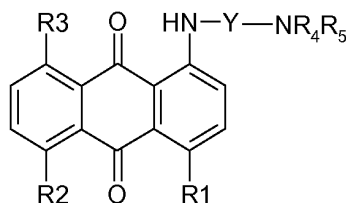
La coloration des cheveux est mesurée avec un spectrophotomètre CM2600 D. On obtient des colorations des mèches puissantes, et très tenaces aux shampooings.

15

Composition	Cheveu	Couleur	Montée (DE)	Dégradation après 10 shampooings (DE)
Composition D	Naturel	Bleu	51.45	6.0
	Permanenté		59.53	2.7

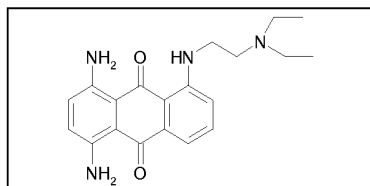
REVENDICATIONS

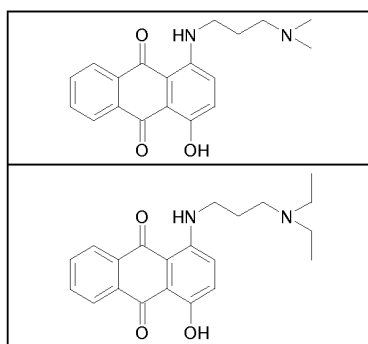
1. Composition tinctoriale comprenant au moins un ou plusieurs colorants de
5 coloration des fibres kératiniques qui comprend de l'alcool benzylique, au moins un mono alcool en C1-C4 et au moins un colorant direct de formule (I) ou un de ses sels



Formule I

- dans laquelle Y représente un radical divalent alkylène comprenant de 1 à 8
10 atomes de carbone et R₄, R₅ représentent chacun séparément un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ; R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical hydroxy ; R₂ et R₃ représente chacun séparément un atome d'hydrogène ou un radical NH₂.
2. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle Y représente un radical alkylène comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle R₄ et R₅ représentent chacun séparément un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en colorant(s) de formule (I) varie de 0,001 à 10 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,1 à 5 %.
- 20 5. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le colorant de formule (I) présente un logP supérieur à 1, de préférence supérieur à 4.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les colorants de formule (I) sont choisis parmi





7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le monoalcool est choisi parmi l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol, le butanol ou un mélange de ces alcools.
- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le monoalcool est présent en quantité comprise entre 1 et 30 %, de préférence entre 5 et 20 % en poids du poids total de la composition.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité d'alcool benzylique présent dans la composition varie de 0,5 à 8 %, de préférence de 3 et 8 %, de préférence de 3 à 6 % en poids du poids total de la composition.
- 10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le rapport pondéral monoalcools C1-C4/alcool benzylique est inférieur ou égal à 6, de préférence inférieur ou égal à 3,5.
- 15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un colorant supplémentaire choisi parmi les colorants directs différents des colorants de formule (I), les précurseurs de colorant d'oxydation, les colorants naturels ou leurs combinaisons
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs agents oxydants.
- 20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins un tensio-actif cationique.
14. Procédé de coloration consistant à appliquer sur les fibres kératiniques humaines, une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 745930
FR 1060799

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		
Y	EP 1 757 660 A1 (OREAL [FR]) 28 février 2007 (2007-02-28) * alinéa [0138] - alinéa [0145] *	1-14	A61K8/42 A61K8/34 A61Q5/10 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	GB 1 205 365 A (GILLETTE INDUSTRIES LTD) 16 septembre 1970 (1970-09-16) * exemples 1-4,9 *	1-14	
Y	US 3 617 163 A (KALOPISSIS GREGOIRE ET AL) 2 novembre 1971 (1971-11-02) * exemples III, V, XII, XIII, XVII *	1-14	
A	EP 1 627 626 A1 (OREAL [FR]) 22 février 2006 (2006-02-22) * revendication 1; exemples 1,2 *	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 octobre 2011		Werner, Stefan	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1060799 FA 745930**

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 12-10-2011

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
EP 1757660	A1	28-02-2007	EP 1757660 A1	28-02-2007
			FR 2889954 A1	02-03-2007
			JP 2007146122 A	14-06-2007
			US 2007125261 A1	07-06-2007

GB 1205365	A	16-09-1970	GB 1205365 A	16-09-1970
			ZA 7003527 A	27-01-1971

US 3617163	A	02-11-1971	AT 277463 B	29-12-1969
			BE 692346 A	10-07-1967
			CA 952022 A1	30-07-1974
			CH 467072 A	15-01-1969
			DE 1619616 A1	04-09-1969
			DE 1644306 A1	17-12-1970
			GB 1159557 A	30-07-1969
			LU 50233 A1	10-07-1967
			LU 51408 A	27-12-1967
			LU 52555 A	16-08-1968
			NL 6700338 A	11-07-1967
			US 3617163 A	02-11-1971
US 4226784 A	07-10-1980			

EP 1627626	A1	22-02-2006	AT 490758 T	15-12-2010
			BR PI0503397 A	16-05-2006
			CN 1743385 A	08-03-2006
			EP 1627626 A1	22-02-2006
			ES 2357536 T3	27-04-2011
			FR 2874177 A1	17-02-2006
			JP 2006056888 A	02-03-2006
			KR 20060050493 A	19-05-2006
			MX PA05008708 A	22-02-2006
			US 2006031998 A1	16-02-2006
