

⑤④ COMPOSITION DE COLORATION A PH ACIDE COMPRENANT UN COLORANT DIRECT DE  
STRUCTURE TRIARYLMETHANE.

②② Date de dépôt : 21.12.15.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 23.06.17 Bulletin 17/25.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 06.09.19 Bulletin 19/36.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : GUERIN FREDERIC, NICOU  
VALERIE et NIETO MARIA.

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

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA.



**Composition de coloration à pH acide comprenant un colorant  
direct de structure triarylméthane**

5

La présente invention concerne une composition pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant un ou plusieurs colorants directs de structure triarylméthane, de préférence cationiques, dans un milieu acide, de préférence dont le pH est inférieur à 5.

10

L'invention porte également sur un procédé de coloration des fibres kératiniques, ainsi que sur son utilisation pour la coloration des fibres kératiniques.

15

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

20

Il est connu de teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs. Ces composés sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres. Il est connu par exemple d'utiliser des colorants directs du type nitrés benzéniques, des colorants anthraquinoniques, des nitropyridines, des colorants du type azoïque, xanthénique, acridinique, azinique ou triarylméthane.

25

Habituellement, ces colorants sont appliqués sur les fibres, éventuellement en présence d'un agent oxydant, si l'on souhaite obtenir un effet simultané d'éclaircissement des fibres. Une fois le temps de pose écoulé, les fibres sont rincées, éventuellement lavées et séchées.

30

Les colorations résultant de l'utilisation de colorants directs sont des colorations souvent chromatiques, qui sont cependant temporaires ou semi-permanentes, car la nature des interactions, qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur relative mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration. Ainsi, les colorations peuvent également ne pas être suffisamment tenaces face

à des agents extérieurs tels que la lumière, les shampoings et la transpiration

Il est connu d'utiliser des composés de type triarylméthane pour obtenir une coloration des fibres kératiniques très chromatiques. Or, il a  
5 été observé que leur pouvoir tinctorial est limité et parfois insuffisant pour assurer une bonne intensité. De plus, il a été observé que les colorations obtenues présentent une mauvaise tenue aux lavages, notamment sur des cheveux sensibilisés, en particulier décolorés.

Le but de la présente invention est de fournir une composition  
10 tinctoriale conduisant à de bonnes propriétés tinctoriales.

En particulier, l'un des buts de la présente invention est de fournir des compositions de coloration directe qui permettent d'obtenir une coloration aux nuances variées, puissante, chromatique, esthétique,  
15 peu sélective et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux tels que les shampoings et/ou la lumière, la sueur et les déformations permanentes, et qui peut s'effacer facilement.

Un objectif particulier de l'invention est de proposer des compositions de coloration de cheveux ayant préalablement été éclaircis.

Ce but est atteint par la présente invention qui a notamment  
20 pour objet une composition pour la coloration des fibres kératiniques telles que les cheveux comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable de pH acide, de préférence inférieur à 5, un ou plusieurs colorants directs de structure triarylméthane de préférence cationiques.

La demanderesse a ainsi découvert que formuler ces colorants  
25 directs de structure triarylméthane dans ce support spécifique permettait d'obtenir un très bon développement de la couleur, des couleurs très intenses, avec le cas échéant une diminution de la sélectivité et une meilleure ténacité, notamment une meilleure ténacité au lavage.

Par ailleurs, les compositions de coloration selon la présente  
30 invention permettent d'atteindre une large gamme de couleurs avec des nuances variées.

En particulier, les compositions conformes à l'invention permettent de conduire à une montée de la coloration satisfaisante,

notamment sur des fibres kératiniques dépigmentées, telles que les cheveux blancs.

Par « montée » de la couleur des fibres kératiniques, on entend au sens de la présente invention, la variation de coloration entre des mèches de cheveux blancs non colorées et des mèches de cheveux colorées.

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

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

L'expression « au moins un » est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».

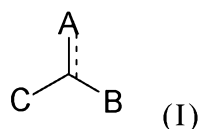
Colorants directs de structure triarylméthane:

La composition selon l'invention comprend un ou plusieurs colorant(s) direct(s) de structure triarylméthane.

De préférence, la teneur totale en colorant(s) directs de structure triarylméthane va de 0,0001 à 10 % en poids, de préférence de 0,0005 à 5% en poids, mieux de 0,00075 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

En particulier, le ou les colorant(s) triarylméthane de l'invention peuvent être anioniques, cationiques, neutres ou zwitterioniques.

De préférence, le ou les colorants de l'invention sont choisis parmi les colorants triarylméthane de formule (I):



ainsi que leurs sels d'addition avec un acide ou une base, organique ou minéral, leurs isomères géométrique, optiques, tautomères, et leurs formes mésomères, les solvates tels que les hydrates ;

formule (I) dans laquelle A, B et C sont identiques ou différents, et représentent un groupe (hétéro)aryle tel que phényle éventuellement substitué,

--- représente un simple liaison ou double liaison.

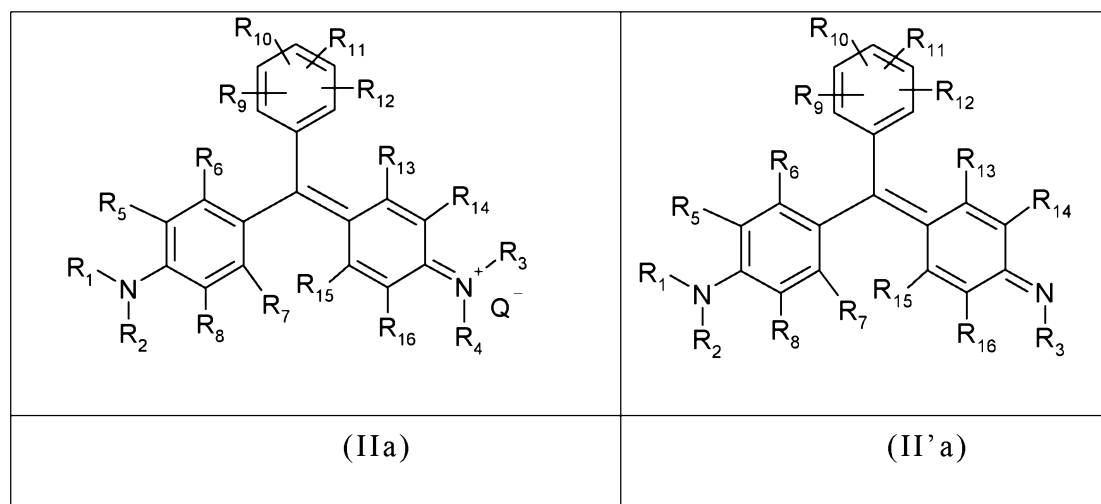
5 Les colorants directs de formule (I) peuvent ainsi être cationiques, anioniques, non ioniques ou zwitterioniques.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention le ou les colorants triarylméthanés sont cationiques.

10 Par « colorant directs cationiques », on entend communément des colorants appelés colorants directs « basique » ou « basic dyes » en raison de leur affinité avec les substances acides.

15 Par « colorants directs cationiques », on entend tout colorant direct comportant notamment dans sa structure au moins un groupe cationique ou cationisable endo ou exocyclique. En particulier la charge peut être portée par un groupe aryle ou hétéroaryle.

De préférence, le ou les colorant(s) direct(s) triarylméthane selon l'invention sont des colorants cationiques de formules (IIa) et (II'a) suivantes :



20

ainsi que ses sels d'addition avec un acide ou une base, organique ou minéral, ses isomères géométrique, optiques, tautomères, et ses formes mésomères, ses solvates tels que les hydrates :

Formules (IIa) et (II'a) suivantes dans lesquelles :

\* R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C1-C6)alkyle éventuellement substitué, de préférence par un groupe hydroxy; aryle tel que phényle, Aryl(C1-C4)alkyle tel que benzyle, hétéroaryl, hétéroaryl(C1-C4)alkyle, ou alors deux groupes R1, et R2, et/ou R3 et R4, portés par le même atome d'azote forment ensemble avec l'atome d'azote qui les portent un groupe hétérocycloalkyle éventuellement substitué tel que morpholino, piparazino, pipéridino, de préférence R1, R2, R3 et R4, identiques ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C1-C4)alkyle

\* R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15, et R16, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi i) hydroxy, ii) thiol, iii) amino iv) (di)(C1-C4)(alkyl)amino, v) (di)arylamino tel que (di)phénylamino, vi) nitro, vii) acylamino (-NR-C(O)R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C1-C2 ; viii) carbamoyle ((R)2N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle ; ix) acide carboxylique ou ester, (-O-C(O)R') ou (-C(O)OR'), dans lesquels le radical R' est un atome d'hydrogène, ou alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C1-C2 ; x) alkyle éventuellement substitué notamment par un groupe hydroxy ; xi) alkylsulfonylamino (R'SO2-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' représente un radical alkyle en C1-C4, un radical phényle ; xii) aminosulfonyle ((R)2N-SO2-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle, xiii) (C1-C4)alkoxy, et xiv) (C1-C4)alkylthio ;

\* Ou alors deux radicaux portés par deux atomes de carbone contigus R5 et R6 et/ou R7 et R8, et/ou R9 et R10 et/ou R11 et R12 et/ou R13 et R14 et/ou R15 et R16 forment ensemble avec les atomes de carbone qui les portent un cycle condensé à 6 chaînon aryle ou hétéroaryle, de préférence benzo, ledit cycle pouvant être en outre éventuellement substitué, de préférence un cycle benzo non substitué ;

\* Q- représente un contre ion anionique pour atteindre l'électroneutralité, de préférence choisi parmi les halogénures tel que chlorure, bromure, et phosphate.

Lorsque le colorant cationique comprend un ou plusieurs substituants anioniques tels que COOR ou SO<sub>3</sub>R avec R désignant un hydrogène ou un cation, il est entendu qu'il y a alors plus de substituants cationiques que de substituants anioniques, de sorte que la charge résultant globale de la structure triarylméthane soit cationique.

Selon un mode de réalisation préféré, le ou les colorant(s) triarylméthane de l'invention est/sont choisi(s) parmi ceux de formule (IIa) ou (II'a), dans lesquelles, pris ensemble ou séparément,

-R1, R2, R3 et R4 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C1-C4)alkyle tels que méthyle ou éthyle,

-R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15, et R16 représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, tel que chlore, ou un groupe (C1-C4)alkyle tel que méthyle ou éthyle, un groupe amino, un groupe (di)(C1-C4)(alkyl)amino et, de préférence, au moins un des groupes R9, R10, R11 ou R12 représente un atome d'hydrogène, d'halogène (Cl), ou un groupe amino, ou un groupe (C1-C4)(alkyl)amino ou (di)(C1-C4)(alkyl)amino, de préférence en position para du groupe phényle.

De préférence, le ou les colorant(s) direct(s) de structure triarylméthane sont choisis parmi le Basic Violet 1, le Basic Violet 2, le Basic Violet 3, le Basic Violet 4, le Basic Violet 14, le Basic Blue 1, le Basic Blue 7, Basic Blue 26, le Basic green 1, le Basic Blue 77 (également appelé HC Blue 15), et leurs mélanges.

Par « contre-ion anionique », on entend un anion ou un groupement anionique issu de sel d'acide organique ou minéral

contrebalançant la charge cationique du colorant ; plus  
 particulièrement le contre-ion anionique est choisi parmi i) les  
 halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les  
 sulfonates parmi lesquels les C1-C6 alkylsulfonates :  $\text{Alk-S(O)}_2\text{O}^-$  tels  
 5 que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iv) les  
 arylsulfonates :  $\text{Ar-S(O)}_2\text{O}^-$  tel que le benzènesulfonate et le  
 toluènesulfonate ou tosylate ; v) le citrate ; vi) le succinate ; vii) le  
 tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates :  $\text{Alk-O-S(O)}_2\text{O}^-$  tels que  
 le méthysulfate et l'éthylsulfate ; x) les arylsulfates :  $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$   
 10 tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alcoxysulfates :  
 $\text{Alk-O-S(O)}_2\text{O}^-$  tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxysulfate ; xii) les  
 aryloxysulfates :  $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$ , xiii) les phosphates  $\text{O=P(OH)}_2\text{O}^-$ ,  
 $\text{O=P(O)}_2\text{O}^-$ ,  $\text{O=P(O)}_3$ ,  $\text{HO-[P(O)(O-)]}_w\text{-P(O)(O-)}_2$  avec  $w$  étant un  
 entier ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le  
 15 tétrafluoroborate, xvii) le le disulfate disulfate  $(\text{O=})_2\text{S(O-)}_2$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$   
 et le monosulfate  $\text{HSO}_4^-$ .

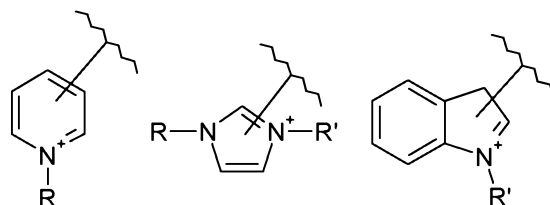
Le contre ion anionique, issu de sel d'acide organique ou  
 minéral, assure l'électroneutralité de la molécule. Ainsi, il est entendu  
 que lorsque l'anion comprend plusieurs charges anioniques, alors le  
 20 même anion peut servir à l'électroneutralité de plusieurs groupes  
 cationiques dans la même molécule ou alors peut servir à  
 l'électroneutralité de plusieurs molécules. Par exemple, un colorant  
 disulfure de formule (I) qui contient deux chromophores cationiques  
 peut contenir soit deux contre ions anioniques « monochargés » ou  
 25 soit contient un contre ion anionique « bichargé » tel que  $(\text{O=})_2\text{S(O-)}_2$   
 ou  $\text{O=P(O-)}_2\text{OH}$ .

Par « contre ion cationique », on entend les cations alcalins,  
 alcalinoterreux ou les cations organiques tel que les ammoniums, de  
 préférence les contre ions anioniques de l'invention sont choisis parmi  
 30 les alcalins tels que  $\text{N}^+$ , ou  $\text{K}^+$ .

Un « radical hétéroaryle cationique » est un groupement  
 hétéroaryle tel que défini précédemment qui comporte un groupement  
 cationique quaternisé endocyclique ou exocyclique.

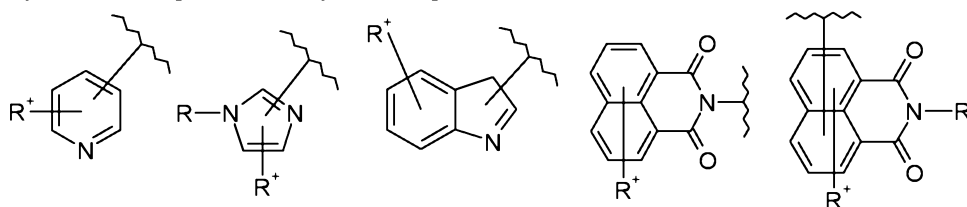


Lorsque la charge cationique est endocyclique, elle est prise dans la délocalisation électronique par effet mésomère, par exemple il s'agit de groupement pyridinium, imidazolium ou indolinium :



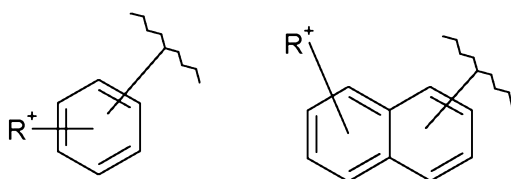
5 avec R et R' étant un substituant d'hétéroaryle tel que défini précédemment et particulièrement un groupement (hydroxy)(C1-C8)alkyle tel que méthyle.

Lorsque la charge est exocyclique, par exemple il s'agit de substituant R<sup>+</sup> ammonium, phosphonium tel que triméthylammonium, se trouvant à l'extérieur de l'hétéroaryle tel que pyridinyle, indolyle, imidazolyle, ou naphthalimidyle en question :



avec R un substituant d'hétéroaryle tel que défini précédemment et R<sup>+</sup> un groupement ammonium RaRbRcN<sup>+</sup>-, phosphonium RaRbRcP<sup>+</sup>- ou ammonium RaRbRcN<sup>+</sup>-(C1-C6)alkylamino avec Ra, Rb et Rc identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C1-C8)alkyle tel que méthyle.

Un « aryle cationique à charge exocyclique », on entend un cycle aryle dont le groupement cationique quaternisé se trouve à l'extérieur dudit cycle, il s'agit notamment de substituant R<sup>+</sup> ammonium, ou phosphonium tel que triméthylammonium, se trouvant à l'extérieur de l'aryle tel que phényle, ou naphtyle :



De préférence, la teneur totale en colorant(s) directs cationiques de structure triarylméthane est comprise entre 0,0001 et 10 % en poids, de préférence entre 0,0005 et 5% en poids, mieux 0,00075 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Selon un autre mode de réalisation, le ou les colorant(s) de structure triarylméthane est/sont choisi(s) parmi les colorants structure triarylméthane anionique(s).

Par « colorants directs anioniques », on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un groupe sulfonate  $\text{SO}_3^-$  et/ou au moins un groupe carboxylate  $\text{C}(\text{O})\text{O}^-$  et éventuellement un ou plusieurs groupes anioniques  $\text{G}^-$  avec  $\text{G}^-$ , identiques ou différents, représentant un groupe anionique choisi parmi alcoolate  $\text{O}^-$ , thiolate  $\text{S}^-$ , 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  $\text{G}^-$  représente un carboxylate i.e. Q et Q' représente un atome d'oxygène.

En particulier, par « colorants directs anioniques » on entend communément des colorants appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines. Par colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant  $\text{CO}_2\text{R}$  ou  $\text{SO}_3\text{R}$  avec R désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium.

Lorsque le colorant anionique comprend un ou plusieurs substituants cationiques, il est entendu qu'il y a alors plus de substituants anioniques que de substituants cationiques, de sorte que la charge résultant globale de la structure triarylméthane soit anionique. Un groupe est dit « porteur d'un groupe cationique quaternisable » lorsqu'il comprend au moins une amine tertiaire ou une phosphine tertiaire à l'extrémité d'une chaîne hydrocarbonée, de préférence alkyle en C1-C10, tel que  $-(\text{CR}'\text{R}'')\text{p-N}(\text{Ra})\text{-Rb}$  avec R' et R'' identiques ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C1-C6)alkyle ; Ra et Rb, identiques ou différents représentant un groupe (poly)(hydroxy)(C1-C6)alkyle ou alors Ra et Rb forment ensemble

avec l'atome d'azote qui les portent un groupe hétérocycloalkyle tel que morpholino, pipéridino ou pipérazino ; et p représentant un entier compris inclusivement entre 1 et 10 ; de préférence R' et R'' représentent un atome d'hydrogène, Ra et Rb représentent un groupe (C1-C4)alkyle et p est compris entre 2 et 5.

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 :

-un radical alkyle en C1-C16, de préférence en C1-C8, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxyle, alcoxy en C1-C2, (poly)-hydroxyalcoxy en C2-C4, acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C1-C4, 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 ;

-un atome d'halogène tel que chlore, fluor ou brome ;

-un groupe hydroxyle ;

-un radical alcoxy en C1-C2 ;

-un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C2-C4 ;

-un radical amino ;

-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 (C1-C4) alkyle, préférentiellement méthyle ;

-un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C1-C6 éventuellement porteurs d'au moins :

-un groupe hydroxyle,

-un groupe amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C1-C3 éventuellement substitués, 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,

5            -un radical acylamino ( $-NR-C(O)R'$ ) dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C1-C2 ;

10           -un radical carbamoyle ( $((R)_2N-C(O)-)$  dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle ;

15           -un radical acide carboxylique ou ester, ( $-O-C(O)R'$ ) ou ( $-C(O)OR'$ ), dans lesquels le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C1-C2 ;

             -e radical carboxylique pouvant se trouver sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;

20           -un radical alkylsulfonylamino ( $R'SO_2-NR-$ ) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' représente un radical alkyle en C1-C4, un radical phényle ;

25           -un radical aminosulfonyle ( $((R)_2N-SO_2-)$  dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle,

$-(O)_2S(O)-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

30            $-(O)CO--$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;

             -un groupe cyano (CN) ;

             -un groupe (poly)halogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle (CF<sub>3</sub>).

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,
- 5        -alcoxy en C1-C4, (poly)hydroxyalcoxy en C2-C4,
- alkylcarbonylamino ((RC(O)-NR'-) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R est un radical alkyle en C1-C2, amino substitué par deux groupes alkyle identiques
- 10       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 ;
- 15       -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
- 20       de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- alkcoxycarbonyle ((RO-C(O)-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C1-C4, amino substitué par deux groupes alkyle
- 25       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
- 30       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 « 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 tétrahydronaphtyle et plus préférentiellement phényle.

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, pyrazoyltriazone, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrilyle, triazolyle, xanthyle et son sel d'ammonium.

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.

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, thiomorpholinyle, pipéridinyle, pipérazinyle, pyrrolidinyle, tétrahydrofuranyle, tétrahydrothophényle, azépanyle, thioazépanyle ; préférentiellement pyrrolidinyle et morpholino.

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.

5 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.

10 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 comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant  
15 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 alcoxy est  
20 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  
25 d'halogène tels que l'atome de fluor, de chlore ou de brome, comme polyhalogénoalkyle on peut citer le groupe trifluorométhyle.

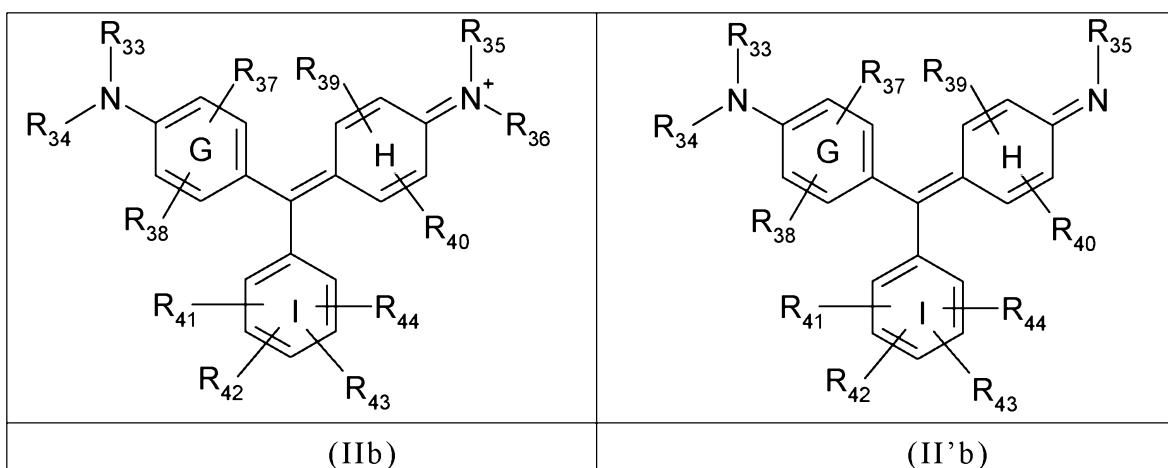
Un radical « alkylthio » est un radical alkyl-S- pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C1-C16 préférentiellement en C1-C8 ; particulièrement en C1-C4 tel que  
30 methylthio ou éthylthio, et lorsque le groupe alkylthio est éventuellement substitué, cela sous 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  $\text{NH}_4^+$ .

En particulier, le ou les colorant(s) direct(s) anioniques sont choisi(s) parmi les colorants triarylméthane de formules (IIb) et (II'b)

5 :



formules (IIb) et (II'b) dans lesquelles :

10 R33, R34, R35 et R36, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi alkyle, aryle éventuellement substitué et arylalkyle éventuellement substitué ; particulièrement un groupement alkyle et benzyle éventuellement substitué par un groupement  $(\text{O})\text{mS}(\text{O})^-$ ,  $\text{M}^+$  avec  $\text{M}^+$  et m tels que définis précédemment ;

15 R37, R38, R39, R40, R41, R42, R43 et R44, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

alkyle ;  
alkoxy, alkylthio ;  
amino, (di)(alkyl)amino ;  
20 hydroxy, mercapto ;  
nitro, nitroso ;

$\text{R}^\circ\text{-C}(\text{X})\text{-X}'$ -,  $\text{R}^\circ\text{-X}'\text{-C}(\text{X})$ -,  $\text{R}^\circ\text{-X}'\text{-C}(\text{X})\text{-X}''$ - avec  $\text{R}^\circ$  représentant un atome d'hydrogène, un groupement 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 groupement alkyle ;

(O)2S(O-)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

5 (O)CO-- , M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ;

ou alors deux groupements contigus R41 avec R42 ou R42 avec R43 ou R43 avec R44 forment ensemble un groupement fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) (O)2S(O-)-, M<sup>+</sup> ;  
 10 iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) R<sup>o</sup>-C(X)-X'- ; viii) R<sup>o</sup>-X'-C(X)- ; ix) R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- ; avec M<sup>+</sup>, R<sup>o</sup>, X, X', X'' tels que définis précédemment.

Particulièrement, R37 à R40 représentent un atome d'hydrogène, et R41 à R44, identiques ou différents représentent un  
 15 groupement hydroxy ou (O)2S(O-)-, M<sup>+</sup> ; et lorsque R43 avec R44 forment ensemble un groupement benzo, il est substitué préférentiellement par un groupement (O)2S(O-)- ,

étant entendu qu'au moins un des cycles G, H, I ou I' comprennent au moins un radical sulfonate (O)2S(O-)- ou un radical  
 20 carboxylate -C(O)O- ; préférentiellement sulfonate.

A titre d'exemple de colorants de formules (IIb) et (II'b), on peut citer : Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50.

Selon un mode de réalisation particulier, le ou les colorants  
 25 triarylméthane de l'invention sont fluorescents.

On entend par « colorant fluorescent » un colorant tel que défini précédemment qui outre le fait d'être coloré il est fluorescent c'est-à-dire qu'il a la capacité de réémettre au moins une partie de la lumière absorbée dans le visible à une longueur d'onde supérieure à  
 30 celle absorbée. En particulier le colorant fluorescent est capable d'absorber dans le rayonnement UV ou visible à une longueur d'onde λ<sub>abs</sub> comprise entre 250 et 800 nm et de réémettre dans le domaine du visible à une longueur d'onde d'émission λ<sub>ém</sub> comprise entre 400 et

800 nm. De préférence le colorant fluorescent est un colorant dans la gamme des orangés.

Selon la présente invention, on entend par « colorant » un composé ayant la capacité de colorer et se présentant comme un  
 5 composé coloré observable à l'œil i.e. absorbant la lumière à une longueur d'onde comprise entre dans le rayonnement UV et visible, à une longueur d'onde  $\lambda_{abs}$  comprise entre 250 et 800 nm, particulièrement dans le spectre du visible entre 400 et 700 nm.

De préférence les colorants de l'invention sont des colorants  
 10 qui absorbent dans le violet et/ou le bleu i.e. à une longueur d'onde d'absorption qui est comprises dans la gamme des bleus-violets, particulièrement comprise entre 550 et 700 nm, plus particulièrement comprise entre 580 et 680 nm .

Selon un mode de réalisation particulier, lorsque le ou les  
 15 colorant(s) triarylméthane est/sont choisi parmi les colorants qui absorbent dans le bleu et/ou le violet, la composition peut en outre comprendre au moins un colorant direct additionnel (pouvant ou non être un triarylméthane), de préférence qui absorbe dans l'orange ou le rouge, de préférence dans le rouge, tel que par exemple l'Acid Red 92.

De préférence les colorants de structure triarylméthane sont  
 20 choisis parmi le BASIC VIOLET 2, le BASIC BLUE 1 et/ou le BASIC BLUE 77 (encore appelé HC Blue 15), et leurs mélanges, mieux parmi le BASIC VIOLET 2, et/ou le BASIC BLUE 77 (encore appelé HC Blue 15), et leurs mélanges.

#### 25 Milieu

Le milieu cosmétiquement acceptable approprié pour la teinture, appelé aussi support de teinture, comprend généralement de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

30 Plus particulièrement, les solvants organiques sont choisis parmi les monoalcools ou les diols, linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl 2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol ; les

alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; les glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

Les solvants usuels décrits ci-dessus, s'ils sont présents, représentent habituellement de 1 à 40% en poids, plus préférentiellement de 5 à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.

#### pH du milieu

Le pH de la composition tinctoriale selon l'invention est acide. Par « acide » au sens de la présente invention, on entend inférieure à 7.

De préférence, le pH de la composition selon l'invention est inférieur à 5, et particulièrement va de 1 à 4,9.

De façon particulièrement préférée le pH de la composition est compris entre 2 et 4,5.

#### Ajusteur de pH

Le milieu cosmétiquement acceptable 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 comme par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou les acides organiques comme par exemple les composés comprenant au moins une fonction acide carboxylique comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, une fonction acide sulfonique, une fonction acide phosphonique ou une fonction acide phosphorique.

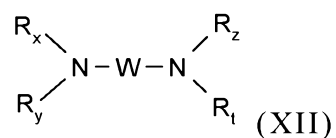
De préférence, on utilise l'acide citrique en tant agent acidifiant.

Le ou les agents alcalinisants peuvent être minéraux, organiques ou hybrides.

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

5 Le ou les agents alcalins organiques sont de préférence choisis parmi les amines organiques dont le  $pK_b$  à 25°C est inférieur à 12, et de préférence inférieur à 10, encore plus avantageusement inférieur à 6. Il est à noter qu'il s'agit du  $pK_b$  correspondant à la fonction de basicité la plus élevée. En outre, les amines organiques ne  
10 comprennent pas de chaîne grasse, alkyle ou alcényle, comprenant plus de dix atomes de carbone.

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



dans laquelle, W est un radical divalent alkylène en  $C_1$  à  $C_6$  éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle  
20 ou un radical alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou  $NR_u$ ;  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ ,  $R_t$ ,  $R_u$  et identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$  à  $C_6$  ou hydroxyalkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , aminoalkyle en  $C_1$  à  
25  $C_6$ .

On peut citer à titre d'exemple d'amines de formule (IX), le 1,3-diaminopropane, le 1,3-diamino-2-propanol, la spermine, la spermidine.

30 Par alcanolamine on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en  $C_1$  à  $C_8$  porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxy.

Conviennent en particulier à la réalisation de l'invention les amines organiques choisies parmi les alcanolamines telles que les mono-, di- ou tri-alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>.

5 Parmi des composés de ce type, on peut citer la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N,N-diméthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanol-amine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-  
10 amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane.

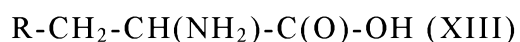
Plus particulièrement, les acides aminés utilisables sont d'origine naturelle ou de synthèse, sous leur forme L, D, ou racémique et comportent au moins une fonction acide choisie plus  
15 particulièrement parmi les fonctions acides carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques ou phosphoriques. Les acides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

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

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

De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (XIII) suivante, ainsi que leurs sels

30



dans laquelle, R représente un groupe choisi parmi imidazolyle, de préférence imidazolyl-4-yl ; aminopropyle ; aminoéthyle ;

$-(\text{CH}_2)_2\text{N(H)}-\text{C(O)}-\text{NH}_2$  ; et  $-(\text{CH}_2)_2-\text{N(H)}-\text{C(NH)}-\text{NH}_2$ .

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

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

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

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

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

On peut en particulier utiliser le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine.

De préférence, le ou les agents alcalins, présents dans la composition selon l'invention, sont choisis parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, les acides aminés sous forme neutre ou ionique, en particulier les acides aminés basiques, et de préférence correspondants à ceux de formule (XIII).

De préférence, le ou les agents alcalinisants sont choisis parmi les agents alcalins minéraux, de préférence choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins tels que les carbonates ou bicarbonates de sodium ou de potassium, les hydroxydes

de sodium ou de potassium ou leurs mélanges, mieux parmi les hydroxydes de sodium ou de potassium ou leurs mélanges.

### Additifs

La composition selon l'invention comprend de préférence un ou plusieurs additifs pouvant notamment être choisis parmi les silicones aminées, les tensioactifs, les polymères épaississants, les polymères cationiques, les corps gras et/ou les colorants directs différents des colorants de structure triarylméthane, et leurs mélanges.

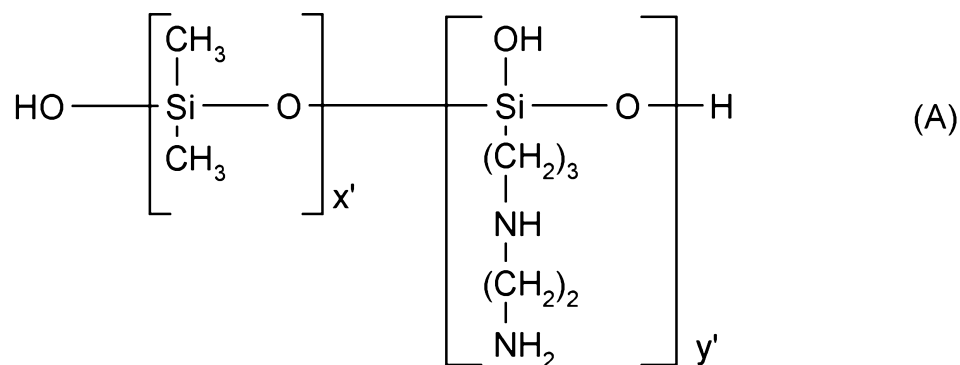
### Silicone aminée

La composition selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs silicones aminées. On désigne par silicone aminée toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées peuvent être mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante (25°C) en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes  $\mu$  styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200  $\mu$ l d'une solution à 0,5% en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie.

De façon préférée, la ou les silicone(s) aminée(s) susceptible d'être employée dans le cadre de l'invention, sont choisies parmi :

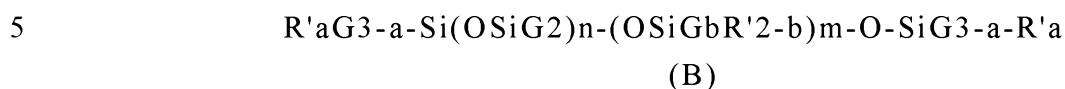
a) les polysiloxanes répondant à la formule (A):



dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers tels que le poids

moléculaire moyen en poids (Mw) est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

b) les silicones aminées répondant à la formule (B) :



dans laquelle :

- G, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en C1-C8, par exemple méthyle, ou alcoxy en C1-C8, par exemple méthoxy,

- a, identique ou différent, désigne 0 ou un entier de 1 à 3, en particulier 0,

- b désigne 0 ou 1, en particulier 1,

- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;

- R', identique ou différent, désigne un radical monovalent de formule -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>L dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

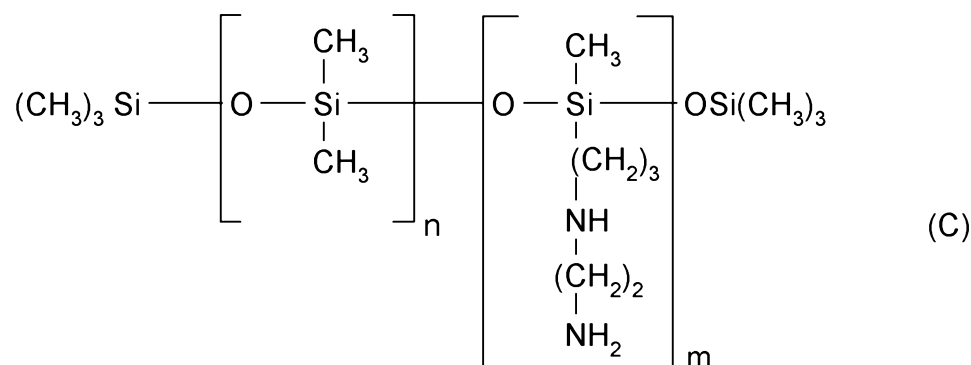
-N(R'')<sub>2</sub> ; -N+(R'')<sub>3</sub> A<sup>-</sup> ; -NR''-Q-N(R'')<sub>2</sub> et -NR''-Q-N+(R'')<sub>3</sub> A<sup>-</sup>,

dans lesquels R'', identique ou différent, désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en C1-C20; Q désigne un groupement de formule CrH<sub>2r</sub>, linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4; et A<sup>-</sup> représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

De façon préférée, les silicones aminées sont choisies parmi les silicones aminées de formule (B). De façon préférée, les siliconées aminées de formule (B) sont choisies parmi les silicones aminées répondant aux formules (C), (D), (E), (F), et/ou (G) suivantes.



Selon un premier mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones dénommées "triméthylsilylamodiméthicone" répondant à la formule (C) :

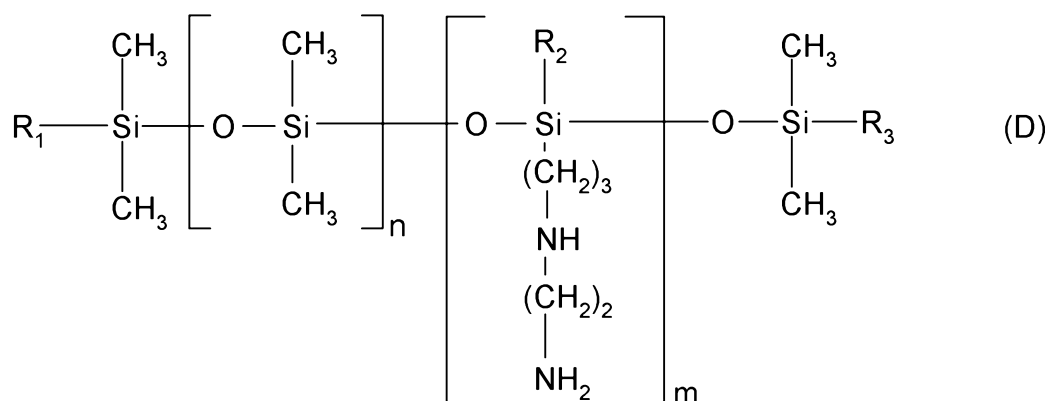


5

dans laquelle m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10.

10

Selon un second mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule (D) suivante :



15

dans laquelle :

- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 1000, en particulier de 50 à 250 et plus particulièrement de 100 à 200; n pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 249 et plus

particulièrement de 125 à 175 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10, plus particulièrement de 1 à 5;

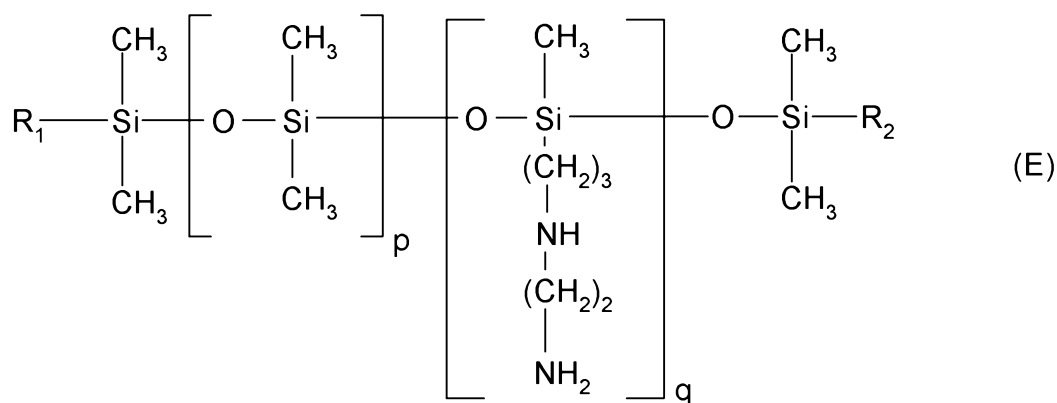
- R1, R2, R3, identiques ou différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C1-C4, l'un au moins des radicaux R1 à R3 désignant un radical alcoxy.

De préférence, le radical alcoxy est un radical méthoxy.

Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va de préférence de 0,2:1 à 0,4:1 et de préférence de 0,25:1 à 0,35:1 et plus particulièrement est égal à 0,3:1.

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones va de préférence de 2000 à 1 000 000, plus particulièrement de 3500 à 200000.

Selon un troisième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule (E) suivantes :



dans laquelle :

- p et q sont des nombres tels que la somme (p+q) varie de 1 à 1000, en particulier de 50 à 350, et plus particulièrement de 150 à 250; p pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 349 et plus particulièrement de 159 à 239 et q pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5;

- R1, R2, différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C1-C4, l'un au moins des radicaux R1 ou R2 désignant un radical

alcoxy.

De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va généralement de 1:0,8 à 1:1,1 et de préférence de 1:0,9 à 1:1 et plus particulièrement est égal à 1:0,95.

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone va de préférence de 2000 à 200000 et encore plus particulièrement de 5000 à 100000 et plus particulièrement de 10000 à 50000.

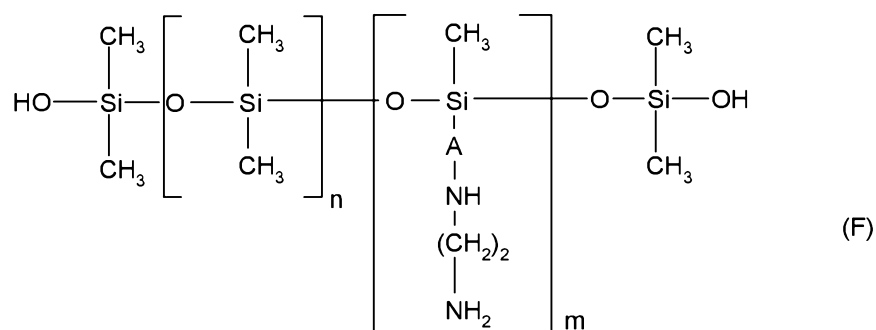
Les produits commerciaux comprenant des silicones de structure (D) ou (E) peuvent inclure dans leur composition une ou plusieurs autres silicones aminées dont la structure est différente des formules (D) ou (E).

Un produit contenant des silicones aminées de structure (D) est proposé par la société WACKER sous la dénomination BELSIL® ADM 652.

Un produit contenant des silicones aminées de structure (E) est proposé par WACKER sous la dénomination Fluid WR 1300®.

Lorsque ces silicones aminées sont mises en œuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsion huile dans eau. L'émulsion huile dans eau peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs. Les tensioactifs peuvent être de toute nature mais de préférence cationique et/ou non ionique. La taille moyenne en nombre des particules de silicone dans l'émulsion va généralement de 3 nm à 500 nanomètres. De préférence, notamment comme silicones aminées de formule (E), on utilise des microémulsions dont la taille moyenne des particules va de 5 nm à 60 nanomètres (bornes incluses) et plus particulièrement de 10 nm à 50 nanomètres (bornes incluses). Ainsi, on peut utiliser selon l'invention les microémulsions de silicone aminée de formule (E) proposées sous les dénominations FINISH CT 96 E® ou SLM 28020® par la société WACKER.

Selon un quatrième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (F) :



dans laquelle :

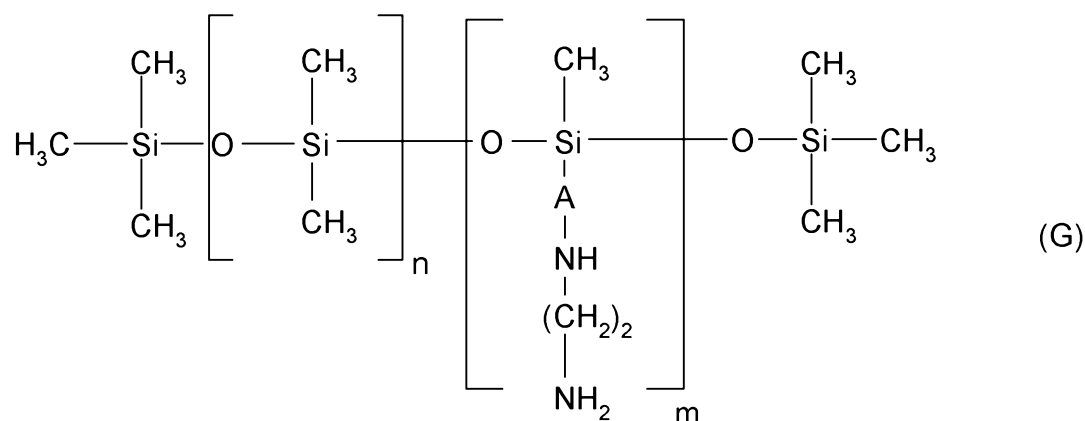
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;

- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence linéaire.

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.

Une silicone répondant à cette formule est par exemple la XIAMETER MEM 8299 EMULSION de DOW CORNING.

Selon un cinquième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (B) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (G):



dans laquelle :

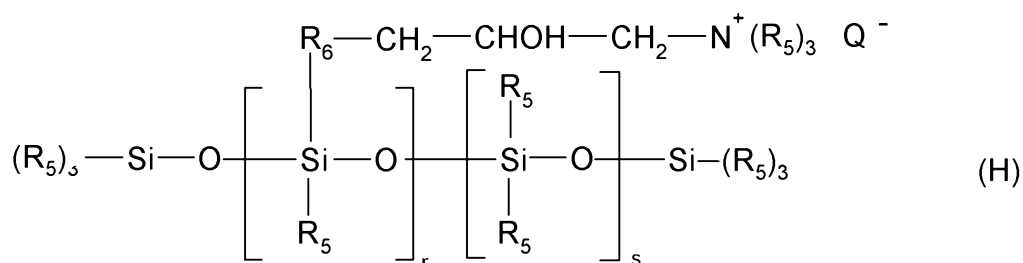
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10 ;

- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence ramifié.

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 500 à 1000000 et encore plus particulièrement de 1000 à 200.000.

Une silicone répondant à cette formule est par exemple la DC2-8566 Amino Fluid de DOW CORNING.

c) les silicones aminées répondant à la formule (H) :



dans laquelle :

- R5 représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C1-C18, ou alcényle en C2-C18, par exemple méthyle ;

- R6 représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C1-C18 ou un radical alkylèneoxy divalent en C1-C18, par exemple en C1-C8 relié au Si par une liaison SiC ;

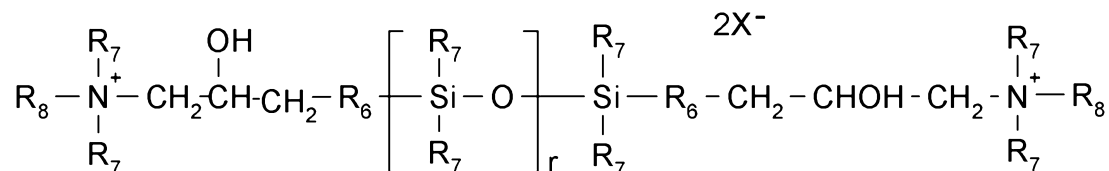
- Q- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate ;

- r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 20, en particulier de 2 à 8 ;

- s représente une valeur statistique moyenne allant de 20 à 200, en particulier de 20 à 50.

De telles silicones aminées sont notamment décrites dans le brevet US 4 185 087.

d) les silicones à ammonium quaternaire de formule (I) :



5 dans laquelle :

- R7, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C1-C18, un radical alcényle en C2-C18

10 ;

- R6 représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C1-C18 ou un radical alkylèneoxy divalent en C1-C18, par exemple en C1-C8 relié au Si par une liaison SiC ;

15 - R8, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C1-C18, un radical alcényle en C2-C18, un radical -R6-NHCOR7 ;

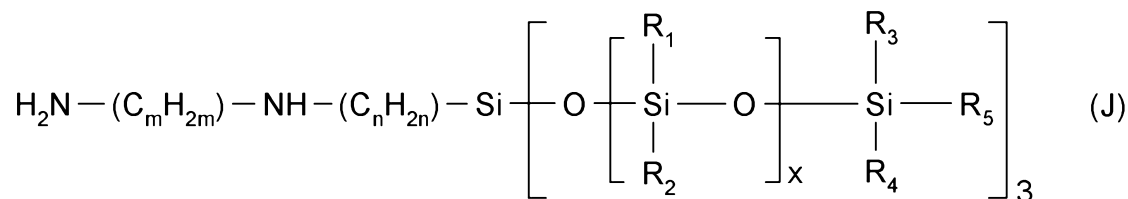
- X- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate;

20 - r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 200, en particulier de 5 à 100.

Ces silicones sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

e) les silicones aminées de formule (J) :

25



dans laquelle :

- R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C1-C4 ou un groupement phényle,

5 - R5 désigne un radical alkyle en C1-C4 ou un groupement hydroxyle,

- n est un entier variant de 1 à 5,

- m est un entier variant de 1 à 5, et

- x est choisi de manière telle que l'indice d'amine varie de 0,01 à 1 meq/g.

10 f) les silicones aminées polyoxyalkylénées multibloc, de type (AB)<sub>n</sub>, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné comportant au moins un groupement amine.

Lesdites silicones sont de préférence constituées d'unités répétitives de formules générales suivantes :

15 
$$[-(\text{SiMe}_2\text{O})_x\text{SiMe}_2 - \text{R} - \text{N}(\text{R}'') - \text{R}' - \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b - \text{R}' - \text{N}(\text{H}) - \text{R} -]$$

ou bien

$$[-(\text{SiMe}_2\text{O})_x\text{SiMe}_2 - \text{R} - \text{N}(\text{R}'') - \text{R}' - \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b -]$$

dans lesquelles :

20 - a est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence allant de 5 à 200, plus particulièrement allant de 10 à 100;

- b est un nombre entier compris entre 0 et 200, de préférence allant de 4 et 100, plus particulièrement entre 5 et 30;

25 - x est un nombre entier allant de 1 à 10000, plus particulièrement de 10 à 5000;

- R'' est un atome d'hydrogène ou un méthyl;

30 - R, identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C2-C12, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(OH)CH<sub>2</sub>-; préférentiellement R désigne un radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(OH)CH<sub>2</sub>-;

- R', identiques ou différents, représentent un radical divalent

hydrocarboné en C2-C12, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R' désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical  
 5 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(OH)CH<sub>2</sub>-; préférentiellement R' désigne -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

Les blocs siloxane représentent de préférence 50 et 95% en moles du poids total de la silicone, plus particulièrement de 70 à 85% en moles.

10 Le taux d'amine est de préférence compris entre 0,02 et 0,5 meq/g de copolymère dans une solution à 30% dans le dipropylèneglycol, plus particulièrement entre 0,05 et 0,2.

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone est de préférence comprise entre 5000 et 1000000, plus particulièrement  
 15 entre 10000 et 200000.

On peut notamment citer les silicones commercialisées sous les dénominations Silsoft A-843 ou Silsoft A+ par Momentive.

g) et leurs mélanges.

De préférence, les silicones aminées sont choisies parmi les  
 20 silicones aminées de formule (B), préférentiellement parmi les silicones aminées de formule (F)

La composition selon l'invention peut comprendre de préférence la ou les silicones aminées en une quantité allant de 0,01 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, mieux de 0,5 à 3% en poids  
 25 par rapport au poids total de la composition.

#### Tensioactifs :

La composition selon la présente invention peut comprendre également un ou plusieurs agents tensioactifs, ceux-ci peuvent être choisis parmi les agents tensioactifs anioniques, les agents tensioactifs  
 30 amphotères ou zwitterioniques, les agents tensioactifs non-ioniques et les agents tensioactifs cationiques.

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  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3$ ,  $\text{HPO}_3^-$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{HPO}_2^-$ ,  $\text{PO}_2^{2-}$ ,  $\text{POH}$  et  $\text{PO}^-$ .

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 alkylarylpolyéthersulfates, 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-alkyl( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-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 de tous ces composés ; les groupes alkyle et acyle de tous ces composés (sauf mention contraire) comportant généralement de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant généralement 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  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques peuvent être choisis parmi les polyglycoside-citrates d'alkyle en  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ , les polyglycosides-tartrates d'alkyle en  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle en  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ .

Lorsque le ou les tensioactifs anioniques sont sous forme de sel, ils peuvent être choisis 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 le sel de magnésium.

A titre d'exemple de sels d'aminoalcools, on peut citer notamment les sels de mono-, di- et triéthanolamine, les sels de mono-,

di- ou tri-isopropanol-amine, les sels de 2-amino 2-méthyl 1-propanol, 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol et tris(hydroxyméthyl)amino méthane.

On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.

Les tensioactifs anioniques éventuellement présents peuvent être des tensioactifs anioniques doux, c'est-à-dire sans fonction sulfate.

En ce qui concerne les tensioactifs anioniques doux, on peut citer en particulier les composés suivants et leurs sels, ainsi que leurs mélanges :

- les acides alkyl éther carboxyliques polyoxyalkylénés ;
- les acides alkylaryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés ;
- les acides alkylamido éther carboxyliques polyoxyalkylénés en particulier ceux comportant 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène ;
- les acides d'alkyl D galactoside uroniques ;
- les acylsarcosinates, les acylglutamates ; et
- les esters d'alkylpolyglycosides carboxyliques.

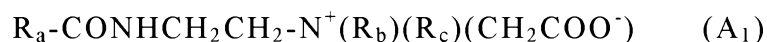
Tout particulièrement, on peut utiliser des acides alkyl éther carboxyliques polyoxyalkylénés comme par exemple l'acide lauryl éther carboxylique (4,5 OE) commercialisé par exemple sous la dénomination AKYPO RLM 45 CA de KAO.

Le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, utilisables dans la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, éventuellement quaternisées, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate.

On peut citer en particulier les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)bétaines, les sulfobétaines, les (alkyl en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amido(alkyl en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)bétaines ou les (alkyl en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amido(alkyl en C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires éventuellement quaternisées utilisables, tels que définis ci-dessus, on peut également citer les composés de structures respectives (A<sub>1</sub>), (A<sub>2</sub>) et (A<sub>3</sub>) suivantes :

5



dans laquelle :

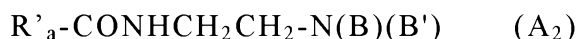
10  $R_a$  représente un groupe alkyle ou alkényle en C<sub>10</sub> à C<sub>30</sub> dérivé d'un acide  $R_a\text{-COOH}$  de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle,

$R_b$  représente un groupe bêta-hydroxyéthyle, et

$R_c$  représente un groupe carboxyméthyle ;

et

15



dans laquelle :

B représente  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$ ,

20

B' représente  $\text{-(CH}_2\text{)}_z\text{-Y}'$ , avec  $z = 1$  ou  $2$ ,

X' représente le groupe  $\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-COOZ}'$ ,  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ ,  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOZ}'$ , ou un atome d'hydrogène,

Y' représente  $\text{-COOH}$ ,  $\text{-COOZ}'$ , le groupe  $\text{-CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{H}$  ou  $\text{CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{Z}'$ ,

25

Z' représente un ion issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique,

30  $R'_a$  représente un groupe alkyle ou alkényle en C<sub>10</sub> à C<sub>30</sub> d'un acide  $R'_a\text{-COOH}$  de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un groupe en C<sub>17</sub> insaturé.

Ces composés de formule (A<sub>1</sub>) ou (A<sub>2</sub>) sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5<sup>ème</sup> édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium,

caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

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

$R_{a''}-NHCH(Y'')-(CH_2)_nCONH(CH_2)_{n'}-N(R_d)(R_e) \quad (A_3)$

formule dans laquelle :

$Y''$  représente le groupe  $-COOH$ ,  $-COOZ''$ ,  $-CH_2-CH(OH)SO_3H$  ou le groupe  $-CH_2CH(OH)SO_3-Z''$  ;

$R_d$  et  $R_e$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ;

$Z''$  représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;

$R_{a''}$  représente un groupe alkyle ou alcényle en  $C_{10}-C_{30}$  d'un acide  $R_{a''}-COOH$  de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée ;

$n$  et  $n'$ , indépendamment l'un de l'autre, désigne un nombre entier allant de 1 à 3.

Parmi les composés de formule  $(A_3)$  on peut citer le composé classé dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination sodium diethylaminopropyl cocoaspartamide et commercialisé par la société CHIMEX sous l'appellation CHIMEXANE HB.

Parmi les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les (alkyl en  $C_8-C_{20}$ )bétaines tel que la cocoylbétaine, les (alkyl en  $C_8-C_{20}$ )amido(alkyl en  $C_3-C_8$ )bétaines tel que la cocoylamidopropylbétaine, et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le ou les agents tensioactifs amphotères ou

zwittérioniques sont choisis parmi la cocoylamidopropylbétaine et la cocoylbétaine.

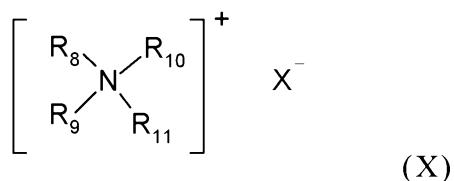
Le ou les agents tensioactifs non-ioniques dans les compositions de la présente invention sont notamment décrits par exemple dans « Handbook of Surfactants » par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178. Ils sont choisis notamment parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)phénols ou les acides gras, ces composés étant éthoxylés, propoxylés ou glycérolés, et ayant au moins une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 1 à 200 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 1 à 30.

On peut également citer les condensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sur des alcools gras ; les amides gras éthoxylés ayant de préférence de 1 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 groupements glycérol et en particulier de 1,5 à 4, les esters d'acides gras du sorbitan éthoxylés ayant de 1 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les (alkyl en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides, les huiles végétales oxyéthylénées, les dérivés de N-(alkyl en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'(alkyl en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)amines ou les oxydes de N-(acyl en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)-aminopropylmorpholine.

Le ou les agents tensioactifs cationiques utilisables dans la composition selon l'invention sont généralement choisis parmi les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

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

- ceux répondant à la formule générale (X) suivante :

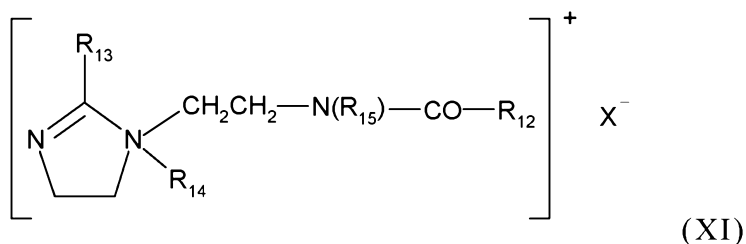


dans laquelle les groupes  $R_8$  à  $R_{11}$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel que aryle ou alkylaryle, au moins un des groupes  $R_8$  à  $R_{11}$  comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone. Les groupes aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes.

Les groupes aliphatiques sont par exemple choisis parmi les groupes alkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_{30}$ , polyoxyalkylène ( $C_2$ - $C_6$ ), alkylamide en  $C_1$ - $C_{30}$ , alkyl( $C_{12}$ - $C_{22}$ )amidoalkyle( $C_2$ - $C_6$ ), alkyl( $C_{12}$ - $C_{22}$ )acétate, et hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ ,  $X^-$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )sulfates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )- ou alkyl( $C_1$ - $C_4$ )aryl-sulfonates.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (X), on préfère d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium ou le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylammonium, ou encore, enfin, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyltriméthyl-(myristylacétate)-ammonium commercialisé sous la dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK.

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



dans laquelle

5  $\text{R}_{12}$  représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif,

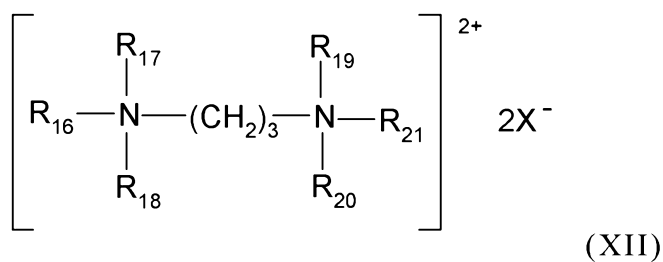
$\text{R}_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,

10  $\text{R}_{14}$  représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

$\text{R}_{15}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  $\text{X}^-$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfates, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aryl-sulfonates.

15 De préférence,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$  désignent un mélange de groupes alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif,  $\text{R}_{14}$  désigne un groupe méthyle,  $\text{R}_{15}$  désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT® W 75 par  
20 la société REWO.

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



dans laquelle  $R_{16}$  désigne un groupe alkyle comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone éventuellement hydroxylé et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène,

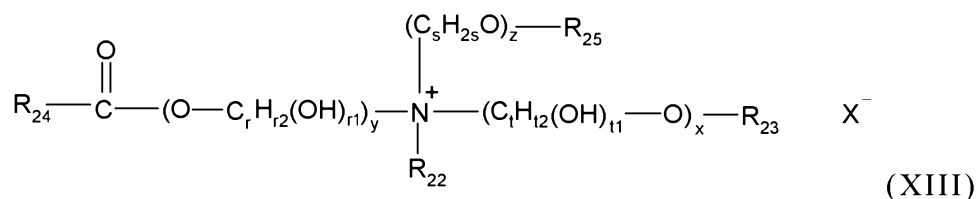
$R_{17}$  est choisi parmi l'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe  $-(CH_2)_3-N^+(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a})$ ,

$R_{16a}$ ,  $R_{17a}$ ,  $R_{18a}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et

$X^-$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )sulfates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )- ou alkyl( $C_1$ - $C_4$ )aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate.

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

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



dans laquelle :

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

$R_{23}$  est choisi parmi :

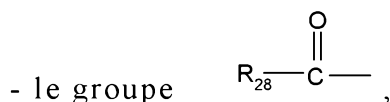
- le groupe  $R_{26}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ ,

- les groupes  $R_{27}$  hydrocarbonés en  $C_1$ - $C_{22}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

$R_{25}$  est choisi parmi :





- les groupes  $\text{R}_{29}$  hydrocarbonés en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

5  $\text{R}_{24}$ ,  $\text{R}_{26}$  et  $\text{R}_{28}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en  $\text{C}_7\text{-C}_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

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

10  $r_1$  et  $t_1$ , identiques ou différents, valent 0 ou 1,

$r_2 + r_1 = 2r$  et  $t_1 + t_2 = 2t$ ,

$y$  est un entier valant de 1 à 10,

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

15  $\text{X}^-$  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 0 alors  $\text{R}_{23}$  désigne  $\text{R}_{27}$  et que lorsque  $z$  vaut 0 alors  $\text{R}_{25}$  désigne  $\text{R}_{29}$ .

20 Les groupes alkyles  $\text{R}_{22}$  peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

De préférence,  $\text{R}_{22}$  désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.

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

25 Lorsque  $\text{R}_{23}$  est un groupe  $\text{R}_{27}$  hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone, ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque  $\text{R}_{25}$  est un groupe  $\text{R}_{29}$  hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

30 Avantageusement,  $\text{R}_{24}$ ,  $\text{R}_{26}$  et  $\text{R}_{28}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en  $\text{C}_{11}\text{-C}_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les

groupes alkyle et alcényle en C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

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

Avantageusement, y est égal à 1.

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

L'anion X<sup>-</sup> est de préférence un halogénure, de préférence chlorure, bromure ou iodure, un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfate, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aryl-sulfonate. On peut cependant utiliser le  
10 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.

L'anion X<sup>-</sup> est encore plus particulièrement le chlorure, le méthylsulfate ou l'éthylsulfate.

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

- R<sub>22</sub> désigne un groupe méthyle ou éthyle,

- x et y sont égaux à 1,

- z est égal à 0 ou 1,

20 - r, s et t sont égaux à 2,

- R<sub>23</sub> est choisi parmi :

- le groupe  $\text{R}_{26}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ,

- les groupes méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>,

- l'atome d'hydrogène,

25 - R<sub>25</sub> est choisi parmi :

- le groupe  $\text{R}_{28}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ,

- l'atome d'hydrogène,

- R<sub>24</sub>, R<sub>26</sub> et R<sub>28</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou  
30 insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyle et alcényle en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les groupes hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple parmi les composés de formule (XIII) les sels, notamment le chlorure ou le méthylsulfate de diacyloxyéthyl diméthylammonium, de diacyloxyéthylhydroxyéthyl méthylammonium, de monoacyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, de triacyloxyéthyl méthylammonium, de mono  
 5 acyloxyéthylhydroxyéthyl diméthylammonium, et leurs mélanges. Les groupes acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs  
 10 groupes acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

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

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

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

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

On peut également utiliser le chlorure de béhénoylhydroxypropyltriméthylammonium, par exemple, proposé par la société KAO sous la dénomination Quartamin BTC 131.

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

Parmi les agents tensioactifs cationiques, on préfère plus particulièrement choisir les sels de cetyltriméthylammonium, de  
 5 béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxy éthylméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le chlorure de béhényltriméthylammonium, le chlorure de cetyltriméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxy éthylammonium, et leurs mélanges.

10 De manière préférée, le ou les agents tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs cationiques ou non ioniques, et leurs mélanges, de préférence cationiques.

Lorsque la composition comprend un ou plusieurs agents tensioactifs, leur teneur peut varier de préférence de 0,05 à 20 % en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10 % en poids, mieux de 0,5 à  
 15 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition comprend, de préférence un ou plusieurs agents tensioactifs cationiques en une teneur allant de 0,05 à 20 % en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10 % en poids, mieux de 0,5 à 5 % en  
 20 poids, par rapport au poids total de la composition.

#### Polymères épaississants

La composition peut aussi comprendre en outre un ou plusieurs polymères épaississants.

Ce polymère épaississant est choisi parmi les polymères non  
 25 associatifs, ioniques ou non, ou parmi les polymères associatifs, non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, ainsi que leurs mélanges.

Au sens de la présente invention, on entend par polymère épaississant, un polymère qui introduit à 1% dans une solution aqueuse pure ou hydroalcoolique à 30 % d'éthanol, et à pH = 7, permet  
 30 d'atteindre une viscosité d'au moins 100 cps, de préférence au moins 500 cps, à 25°C et à un taux de cisaillement de 1s-1. Cette viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône/plan (Rhéomètre Haake R600 ou analogue). De préférence, ces polymères augmentent

par leur présence la viscosité des compositions dans lesquelles ils sont introduits d'au moins 50 cps, de préférence 200cps, à 25°C, et à un taux de cisaillement de 1s-1.

En ce qui concerne les polymères épaississants non associatifs, il est tout d'abord rappelé qu'au sens de la présente invention, les polymères épaississants non associatifs sont des polymères épaississants ne contenant pas de chaîne grasse en C8-C30.

Parmi les polymères épaississants non associatifs présents, on peut citer :

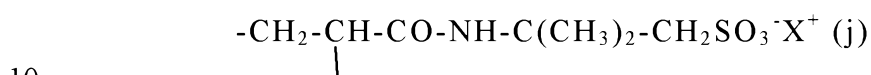
- a) les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacryliques réticulés,
- b) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide,
- c) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide,
- d) les gommes de guar non ioniques,
- e) les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne, les gommes issues d'exsudats végétaux,
- f) les celluloses en particulier les hydroxyéthyl-hydroxypropyl- ou carboxyméthyl- celluloses ;
- g) les pectines et les alginates,
- h) leurs mélanges.

Une première famille de polymères épaississants non associatifs convenable est représentée par les homopolymères d'acide acrylique réticulés, tels que ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société NOVEON ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA.

Les polymères épaississants non associatifs peuvent être aussi des copolymères d'acide (méth)acryliques réticulés tels que le polymère vendu sous la dénomination AQUA SF1 par la société NOVEON.

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

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



dans laquelle  $\text{X}^+$  désigne un cation ou un mélange de cations, ou un proton.

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

De préférence, le cation est un ion ammonium ou sodium. Par ailleurs, le polymère comprend de 0,01 à 10% en poids, par rapport au poids total du polymère, de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux insaturations éthyléniques (double liaison carbone-carbone).

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

éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

5 Pour plus de détail au sujet de ces polymères, on pourra se reporter au document EP 815828.

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

La composition peut de même comprendre, à titre de polymères épaississants non associatifs, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide.

15 A titre d'exemples d'homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST. Parmi les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, on peut citer le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST.  
20 On pourra notamment se référer aux documents FR 2 416 723, US 2798053 et US 2923692 pour ce qui a trait à la description et à la préparation de tels composés.

La composition peut aussi comprendre des 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.  
25

Parmi les homopolymères de ce type, on peut citer les produits vendus sous les noms SALCARE SC95 et SALCARE SC96 par la société CIBA. Parmi les copolymères de cette famille, on peut citer le produit SALCARE SC92 vendu par CIBA ou le produit PAS 5194  
30 vendu par HOECHST. Ces polymères sont notamment décrits et préparés dans le document EP 395282 auquel on pourra se référer.

A titre de polymères épaississants non associatifs, on peut citer des gommes de guar non ioniques, comme par exemple les gommes de

guar non ioniques non modifiées vendues sous la dénomination VIDOGLUM GH 175 par la société UNI PECTINE et sous la dénomination JAGUAR C par la société MEYHALL.

5 Les gommes de guar non ioniques utilisables selon l'invention sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C1-C6. Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle

10 Ces gommes 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.

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

20 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, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la société MEYHALL ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

25 A titre de polymères épaississants non associatifs convenables, on peut aussi mentionner les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xanthane.

30 Conviennent aussi les gommes issues d'exudats végétaux, telles que les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya et Tragacanthé ; les celluloses, en particulier les hydroxyéthyl- ; les hydroxypropyl- ou carboxyméthyl- celluloses ; les pectines et les alginates.

Ces polymères sont bien connus de l'homme de l'art et sont notamment décrits dans l'ouvrage de Robert L. DAVIDSON intitulé



"Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

Il est rappelé que les polymères associatifs sont des polymères hydrophiles capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.

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 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.

Parmi les polymères associatifs convenables à la mise en œuvre de l'invention, on peut citer :

a) Les polymères associatifs anioniques comportant au moins un motif hydrophile du type d'un monomère anionique insaturé éthylénique, en particulier acide carboxylique vinylique, et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux-ci, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, notamment correspondant au monomère de formule (I) suivante :



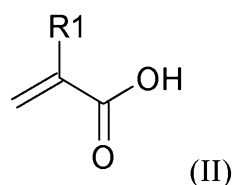
dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus

particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C18).

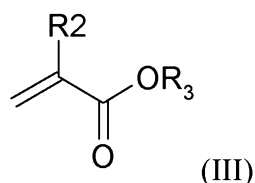
Des polymères associatifs anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le  
5 brevet EP-0 216 479.

Parmi ces polymères associatifs anioniques, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en  
10 poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis- acrylamide. Parmi ces  
15 derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société CIBA sous les dénominations SALCARE SC80® et SALCARE SC90® qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un  
20 terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

b) les polymères associatifs anioniques comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C10-C30) d'acide  
25 carboxylique insaturé. De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (II) suivante :



dans laquelle, R1 désigne H ou CH3 ou C2H5, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C10-C30) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante :



dans laquelle, R2 désigne H ou CH3 ou C2H5 (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH3 (motifs méthacrylates), R3 désignant un radical alkyle en C10-C30, et de préférence en C12- C22.

Des esters d'alkyles (C10-C30) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- essentiellement de l'acide acrylique,
- un ester de formule (III) décrite ci-dessus et dans laquelle R2 désigne H ou CH3, R3 désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et
- un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de

diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C10-C30 (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C10-C30 (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.

On peut aussi citer les polymères qui, outre les monomères de formule (II) et de formule (III) contiennent un ou plusieurs autres monomères. Ce monomère additionnel peut être notamment un vinyl lactame et en particulier la vinylpyrrolidone.

Comme exemple de polymère, on peut citer le terpolymère acide acrylique/méthacrylate de lauryle/vinylpyrrolidone commercialisé sous l'appellation Acrylidone LM par la Société ISP.

c) Les terpolymères associatifs anioniques d'anhydride maléique/a-oléfine en C30-C38/ maléate d'alkyle, tel que le produit (copolymère anhydride maléique/a-oléfine en C30- C38/maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608® par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

d) Les terpolymères associatifs anioniques acryliques comprenant :

(i) 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ - monoéthylénique,

(ii) 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation  $\alpha,\beta$ - monoéthylénique non-tensio-actif différent de 1.,

(iii) 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,

tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényle benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

e) Les copolymères associatifs anioniques comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'alcool en C1-C4.

A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22® vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné. f) Les celluloses associatives modifiées par des groupements comportant au moins 30 une chaîne grasse, telle que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.

g) Les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, telle que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.

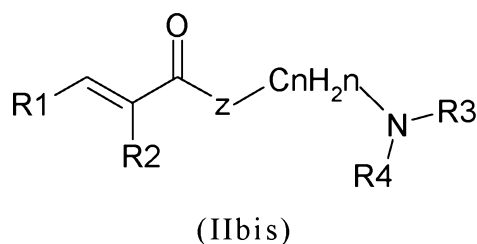
Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphtyle ou anthryle.

On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées à chaînes grasses en C8-C30, les produits QUATRISOFT LM 200®, QUATRISOFT LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-18B® (alkyle en C12) et QUATRISOFT

En particulier, parmi ces polymères cationiques, on peut notamment citer le composé commercialisé par la société NOVEON sous la dénomination AQUA CC et qui correspond à la dénomination INCI POLYACRYLATE-1 CROSSPOLYMER. Le POLYACRYLATE-1 CROSSPOLYMER est le produit de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- i) les polymères associatifs amphotères préparés en copolymérisant : 1) au moins un monomère de formule (Ibis) ou (Ilbis) suivants :





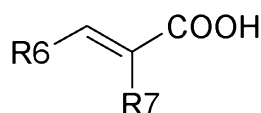
dans lesquelles, R1 et R2, identiques ou différents,  
 5 représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R3, R4 et  
 R5, identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou  
 ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,

n est un nombre entier de 2 à 5,

10 A- est un anion issu d'un acide organique ou minéral, tel qu'un  
 anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure;

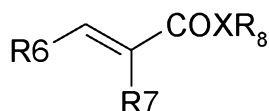
2) au moins un monomère de formule (IIIbis)



15

dans laquelle, R6 et R7, identiques ou différents, représentent  
 un atome d'hydrogène ou un radical méthyle; et

3) au moins un monomère de formule (IVbis) :



20

, dans laquelle R6 et R7, identiques ou différents, représentent  
 un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome  
 d'oxygène ou d'azote et R8 désigne un radical alkyle linéaire ou  
 25 ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ; l'un au moins des  
 monomères de formule (Ibis), (IIbis) ou (IIIbis) comportant au moins  
 une chaîne grasse comportant 8 à 30 atomes de carbone.

Les monomères de formule (Ibis) et (IIbis) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

- le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate,

5 - le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate,

- le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropyl acrylate,

10 - le diméthylaminopropylméthacrylamide, le diméthylaminopropyl acrylamide,

ces monomères étant éventuellement quaternisés, par exemple par un halogénure d'alkyle en C1-C4 ou un sulfate de dialkyle en C1-C4.

15 Plus particulièrement, le monomère de formule (Ibis) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

20 Les monomères de formule (IIIbis) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique et l'acide méthyl-2 crotonique. Plus particulièrement, le monomère de formule (VII) est l'acide acrylique.

25 Les monomères de formule (IV) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par des acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C12-C22 et plus particulièrement en C16-C18.

Les monomères constituant les polymères amphotères à chaîne grasse de l'invention sont de préférence déjà neutralisés et/ou quaternisés.

30 Le rapport du nombre de charges cationiques/charges anioniques est de préférence égal à environ 1.

Les polymères associatifs amphotères selon l'invention comprennent de préférence de 1 à 10 % moles du monomère comportant une chaîne grasse (monomère de formule (Ibis), (IIbis) ou (IVbis)), et de préférence de 1,5 à 6% moles.



Les poids moléculaires moyens en poids des polymères associatifs amphotères selon l'invention peuvent varier de 500 à 50.000.000 et sont de préférence compris entre 10.000 et 5 000 000.

Les polymères associatifs amphotères selon l'invention peuvent également contenir d'autres monomères tels que des monomères non ioniques et en particulier tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C1-C4.

Des polymères associatifs amphotères selon l'invention sont par exemple décrits et préparés dans la demande de brevet W09844012.

Parmi les polymères associatifs amphotères selon l'invention, on préfère les terpolymères acide acrylique/chlorure de (méth)acrylamidopropyl triméthyl ammonium/ méthacrylate de stéaryle.

j) Les celluloses associatives non ioniques modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse à 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone , tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C8-C22, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS® (alkyles en C16) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100® vendu par la société BEROL NOBEL.

Conviennent également celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500® (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

k) Les hydroxypropylguars non ioniques associatifs modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse à 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone , tel que le produit ESAFLOR HM 22® (chaîne alkyle en C22) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18® (chaîne alkyle en C14) et RE205-1® (chaîne alkyle en C20) vendus par la société Rhodia.

l) Les copolymères non ioniques associatifs de vinylpyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse à 8 à

30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone, dont on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216® ou GANEX V216® (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

5 - les produits ANTARON V220® ou GANEX V220® (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

m) Les copolymères non ioniques associatifs de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C1-C6 et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse à 8 à 30 atomes de carbone et  
10 de préférence de 10 à 22 atomes de carbone, de préférence oxyéthylénés, tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208®.

n) Les copolymères non ioniques associatifs de méthacrylates  
15 ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse à 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone, tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

o) Les polyuréthanes polyéthers non ioniques associatifs  
20 comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de préférence polyoxyéthylénées et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques comportant de 8 à  
25 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone,

p) Les polymères non ioniques associatifs à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse comportant de  
30 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone, tels que les composés PURE THIX® proposés par la société SUD-CHEMIE.

q) leurs mélanges.

De préférence, le ou les polymères épaississants sont choisis parmi les celluloses en particulier les hydroxyéthyl- hydroxypropyl- ou carboxyméthyl- celluloses.

Avantageusement, la teneur en polymère épaississant varie de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 5 % en poids, mieux de 0,2 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition. Agent alcalin

5 Polymère cationique

La composition cosmétique peut également comprendre un ou plusieurs polymères cationiques.

10 Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

Les polymères cationiques éventuellement présents dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des  
15 cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

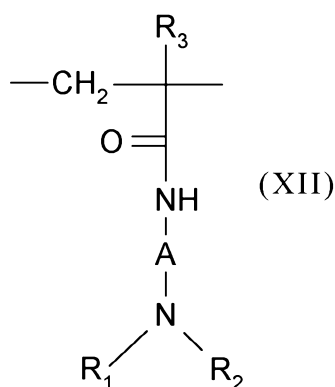
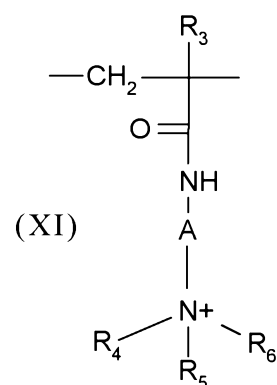
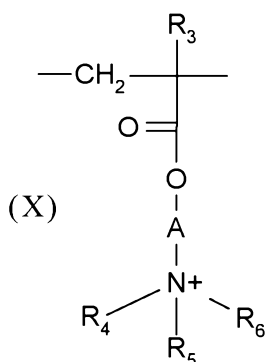
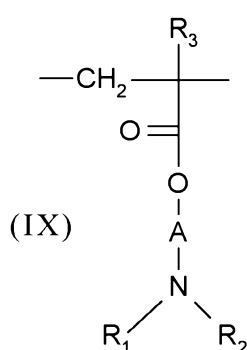
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la  
20 chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.  
25

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

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans  
30 les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (IX), (X), (XI) ou (XII) suivantes:



dans lesquelles:

5  $\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$ ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

10  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

15  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

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

On peut citer en particulier l'homopolymère chlorure de méthacrylate d'éthyl triméthyl ammonium.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs ( $C_1-C_4$ ), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

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

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hologénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,

- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,

- les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,

- les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP,

5           - les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation  
10           par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale.  
15           Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la Société CIBA. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces  
20           dispersions sont commercialisées sous les noms de "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la Société CIBA.

(2)       Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les  
25           dénominations "UCARE POLYMER JR" (JR 400 LT, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la société AMERCHOL. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

30           (3)       Les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec

un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

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

(4) Les gommes de guar cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar  
10 modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15,  
15 JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société RHODIA.

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi  
20 que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une  
25 polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif  
30 vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent

être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508.

(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la  
5 condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoyldialcoylène triamine dans lesquels  
10 le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

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

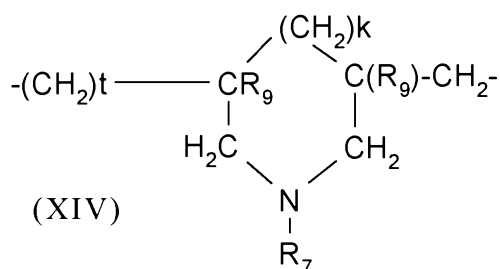
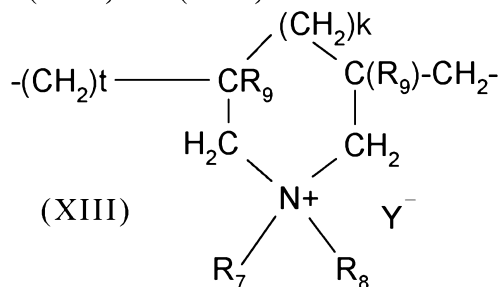
(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi  
20 parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polylamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par  
25 rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la  
30 société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères



comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (XIII) ou (XIV) :



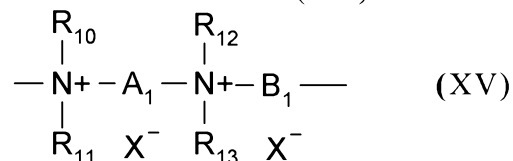
5

formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société NALCO (et ses homologues de faible masse moléculaire

moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550", MERQUAT 7SPR.

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



formule (XVI) dans laquelle :

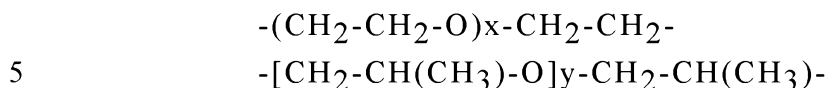
$\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$ , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 6 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$ , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$  représentent un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou  $-\text{CO-O-}$   $\text{R}_{14}\text{-D}$  ou  $-\text{CO-NH-}$   $\text{R}_{14}\text{-D}$  où  $\text{R}_{14}$  est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

$\text{A}_1$  et  $\text{B}_1$  représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 8 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

$\text{X}^-$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

$\text{A}_1$ ,  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{12}$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si  $\text{A}_1$  désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $\text{B}_1$  peut également désigner un groupement  $-(\text{CH}_2)_n\text{-CO-D-OC-}(\text{CH}_2)_n-$  dans lequel D désigne :

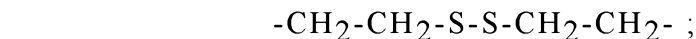
a) un reste de glycol de formule :  $-O-Z-O-$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-NH-Y-NH-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



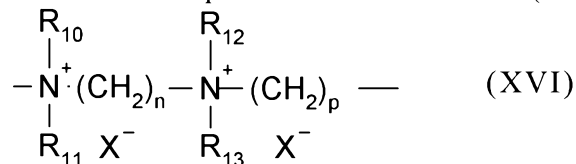
d) un groupement uréylène de formule :  $-NH-CO-NH-$  .

De préférence,  $X^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

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

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

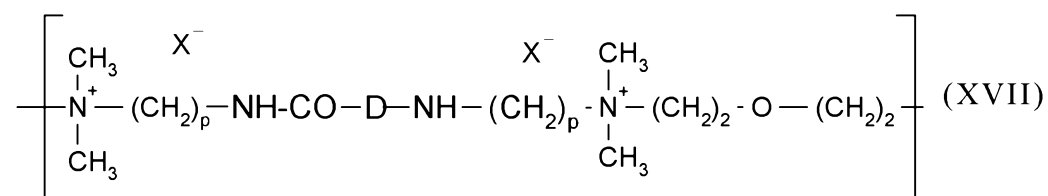
On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (XVI) suivante:



dans laquelle  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 8

environ et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique. On peut citer en particulier le MEXOMERE PO commercialisé par la société CHIMEX.

(11) Les polyammoniums quaternaires constitués de motifs récurrents de formule (XVII) :



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

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

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

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F. Ces polymères peuvent également comprendre d'autres monomères comme les halogénures de diallyldialkylammonium. On peut citer, en particulier, le produit commercialisé sous la dénomination Luviquat Sensation par la société B.A.S.F.

(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA, ou les polyamines de coprah oxyéthyléné (15 OE).

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et  
 5 d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en œuvre les polymères des familles (1), (2), (3), (4), (9), (10) et (12).

10 De préférence, le ou les polymères cationiques sont choisis parmi les celluloses cationiques, les gommes de guar cationiques et les homopolymères ou copolymères d'halogénures de diméthyldiallylammonium.

15 Plus préférentiellement, le ou les polymères cationiques sont choisis parmi les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium, de diméthyldiallyl ammonium, les gommes de guar cationiques et les homopolymères ou  
 20 copolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium.

La teneur en polymère(s) cationique(s) dans la composition selon l'invention peut varier de 0,05 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 3% en poids, et plus préférentiellement de 0,2 à 1,5% en poids, par rapport au poids  
 25 total de la composition.

#### Corps gras

De préférence, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs corps gras.

30 Par « corps gras », on entend au sens de la présente invention un composé organique insoluble dans l'eau à température ambiante ordinaire (20-25°C) et à la pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 1,013.105 Pa), ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 5%, de préférence inférieure à 1%, et encore plus préférentiellement inférieure à 0,1%. Les corps gras présentent généralement dans leur

structure une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, l'éthanol, le benzène, l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.

Les corps gras sont par ailleurs non (poly)oxyalkylénés et non (poly)glycérolés. En d'autres termes, les corps gras ne comportent pas dans leur structure un motif (poly)oxyde d'éthylène ou de (poly)glycérol ou de (poly) propylèneglycol.

De préférence, le ou les corps gras sont présents dans la composition selon l'invention dans une teneur totale allant de à 0,1% à 20% en poids, de préférence de 1% à 15% en poids et plus préférentiellement de 3% à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

De préférence la composition selon l'invention comprend une teneur totale en corps gras supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le ou les corps gras peuvent être choisis parmi les corps gras solides et/ou les corps gras liquides (également appelé « huile »), et leurs mélanges.

Par « huile » on entend un « corps gras » qui est liquide c'est-à-dire qui est capable de s'écouler sous l'action de son propre poids à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit  $1,013 \cdot 10^5$  Pa). De préférence la viscosité à la température de 25 °C et à une vitesse de cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$  de l'huile est comprise entre  $10^{-3}$  Pa.s et 2 Pa.s. Elle peut être mesurée avec un rhéomètre Thermo Haake RS600 à géométrie cône plan ou un appareil équivalent.

Par « corps gras solide », on entend au sens de la présente invention un corps gras non liquide à température ambiante (20-25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit  $1,013 \cdot 10^5$  Pa), en particulier un composé solide ou un composé présentant une viscosité supérieure à 2 Pa.s à un taux de cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$  dans les conditions mentionnées ci-avant.

Les corps gras solides utilisés dans la composition selon l'invention présentent une température de fusion supérieure à la température ambiante, de préférence une température de fusion supérieure ou égale à 40°C, préférentiellement allant de 46 à 95°C.

5 En particulier, le corps gras peut être choisi parmi les corps gras hydrocarbonés, les corps gras siliconés différents des silicones aminées précédemment décrites et/ou les corps gras fluoré.

Par «corps gras hydrocarboné », on entend un corps gras formé essentiellement, voire constitué, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Il peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

10 Le corps gras hydrocarboné peut en particulier être choisi parmi les hydrocarbures, les corps gras d'origine animale, les corps gras d'origine végétale, les alcools gras et les esters gras et les éthers gras.

Selon un premier mode de réalisation le corps gras peut être siliconé.

20 On entend par « corps gras siliconé », un corps gras contenant au moins un atome de silicium. Par corps gras non siliconé », on entend un corps gras ne contenant pas d'atome de silicium (Si).

Selon un mode de réalisation le corps gras siliconé différent des silicones aminées peut être une huile de silicone liquide (également appelée huile siliconée ou silicone liquide). Par « silicone liquide », on entend, un organopolysiloxane liquide à la température ordinaire (25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg ; soit  $1,013 \cdot 10^5$  Pa).

25 De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes liquides, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS) liquides, et les polyorganosiloxanes liquides comportant au moins un groupement aryle.

30 Les polydialkylsiloxanes sont notamment choisies parmi les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl, et les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol

connus sous le nom de dimethiconol (CTFA). Les polyorganosiloxanes à groupements aryle dont notamment choisis parmi les polydiarylsiloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkyl-arylsiloxanes.

5 Selon un second mode de réalisation le corps gras peut être fluoré. Par «corps gras fluoré », on entend un corps gras contenant au moins un atome de fluor.

En particulier, à titre de corps gras fluoré on peut citer les huiles fluorées comme le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-  
 10 1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC® PC1" et "FLUTEC® PC3" par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®"  
 15 et "PF 5060®" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination "FORALKYL®" par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la  
 20 Société 3M.

Selon un troisième mode de réalisation préféré le corps gras est un corps gras hydrocarboné tel que défini précédemment. En particulier, de façon préférée, le ou les corps gras hydrocarbonés sont choisis parmi les huiles hydrocarbonées et corps gras solides  
 25 hydrocarbonés, et leurs mélanges. De préférence, le ou les corps gras hydrocarbonés sont avantageusement choisis parmi les hydrocarbures de plus de 16 atomes de carbone, les alcanes en C6-C16, les huiles ou triglycérides d'origine végétale, les triglycérides synthétiques liquides, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras  
 30 différents des triglycérides et des cires non siliconées, ou leurs mélanges.

Selon une première variante de l'invention, le corps gras hydrocarboné est une huile.



De façon préférée les huiles hydrocarbonées sont choisies parmi :

les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, halogénés ou non halogénés, de moins de 16 atomes de carbone comme l'hexane, le cyclohexane, l'undécane, le dodécane, l'isododécane, le tridécane, ou de plus de 16 atomes de carbone, telle que l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les polydécènes de formule  $C_{10n}H_{(20n)+2}$  dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7, et leurs mélanges .

les alcools gras liquides insaturés ou ramifiés, comportant de 6 à 30 atomes de carbone, tels que ceux de formule  $C_nH_{2n+1}OH$  avec n un entier compris inclusivement entre 6 et 20. On peut notamment citer l'alcool oléique, l'alcool linolénique, l'alcool linoléique, l'alcool ricinoléique, l'alcool undécylénique, l'alcool isostéarylique, et l'octyldodécanol.

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

les esters liquides différents des triglycérides.

Ces esters sont de préférence les esters liquides de mono- ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, en C1-C26 et de mono- ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, en C1-C26, le nombre total d'atomes de carbone des esters étant supérieur ou égal à 10.

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

Parmi les monoesters de monoacides et de monoalcools, on peut citer les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, les myristates d'alkyle tels que le myristate d'isopropyle ou d'éthyle, le stéarate d'isocétyle, l'isononanoate d'éthyl-2-hexyle, le néopentanoate d'isodécyle, et le néopentanoate d'isostéaryle.

On peut également utiliser les esters d'acides di- ou tricarboxyliques en C4-C22 et d'alcools en C1-C22 et les esters d'acides mono-, di- ou tricarboxyliques et d'alcools non-sucres di-, tri-, tétra- ou pentahydroxylé en C4-C26.

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprinate de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisostéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisanonate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol.

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

La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras liquide, des esters et di-esters de sucres et d'acides gras en C6-C30, de préférence en C12-C22. Il est rappelé que l'on entend par « sucre »,

des composés hydrocarbonés oxygénés qui possèdent plusieurs fonctions alcools, avec ou sans fonction aldéhyde ou cétone, et qui comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

5 Les huiles hydrocarbonées sont de préférence choisies 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 alcools gras, les esters et en particulier les esters d'alcools gras ou d'acides gras, les esters ou di-  
10 éthers cycliques, 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 alcools gras, tels que  
15 l'octyldodécanol ou l'alcool isostéarylique, les esters d'alcools gras ou d'acides gras, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, et leurs mélanges.

Lorsque la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs corps gras liquides, le ou les corps liquides à température  
20 ambiante sont de préférence présents dans la composition selon l'invention dans une teneur totale allant de à 0,1% à 20% en poids, de préférence de 1% à 15% en poids et plus préférentiellement de 3 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon une seconde variante préférée de l'invention, la composition selon l'invention comprend au moins un corps gras  
25 solide, de préférence hydrocarboné. La composition selon l'invention comprend ainsi un ou plusieurs corps gras hydrocarbonés solides.

De façon préférée les corps gras hydrocarbonés solides sont choisis parmi :

30 De préférence, le ou les corps gras solides sont choisis parmi les alcools gras et les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, et/ou les cires ainsi que leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, le ou les corps gras solides sont des corps gras hydrocarbonés, de préférence choisis parmi

les alcools gras et/ou les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras solides. De préférence, les corps gras hydrocarbonés solides sont choisis parmi les alcools gras solides saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 14 à 30 atomes de carbone et/ou les esters solides issus d'acides gras en C9-C26 et d'alcools gras en C9-C26.

De préférence, les alcools gras solides sont saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 14 à 30 atomes de carbone. De préférence le ou les alcools gras sont choisis parmi les alcools gras saturés et linéaires comportant de 14 à 30 et de préférence de 16 à 22 atomes de carbone.

En outre, il est entendu que les alcools gras ne comprennent pas de motif(s) oxyalkyléné(s) en C2-C3 ni de motif(s) glycérolé(s).

De préférence, le ou les corps gras solides sont choisis parmi l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool béhénique et leur mélange. On peut par exemple utiliser l'alcool cétylstéarylique.

Le ou les corps gras solides hydrocarbonés peuvent également être choisis parmi les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras solides, on peut citer notamment les esters solides issus d'acides gras en C9-C26 et d'alcools gras en C9-C26.

En particulier, ces esters, peuvent être choisis parmi le béhénate d'octyldodécyle, le béhénate d'isocétyle, le lactate de cétyle, l'octanoate de stéaryle, l'octanoate d'octyle, l'octanoate de cétyle, l'oléate de décyle, le stéarate de myristyle, le palmitate d'octyle, le palmitate de cétyle, le pélargonate d'octyle, le stéarate d'octyle, les myristates d'alkyle tels que le myristate de cétyle, de mirystyle ou de stéaryle, et le stéarate d'hexyle.

De préférence, le ou les corps gras solides à température ambiante sont présents dans la composition selon l'invention dans une teneur totale allant de à 0,1% à 20% en poids, de préférence de 1% à 15% en poids et plus préférentiellement de 3 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs corps gras non siliconé, plus particulièrement solide.

*Colorants directs additionnels*

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins un colorant direct additionnel conventionnellement utilisé pour la teinture des fibres kératiniques. Celui-ci peut être choisi  
 5 parmi les espèces cationiques ou non ioniques.

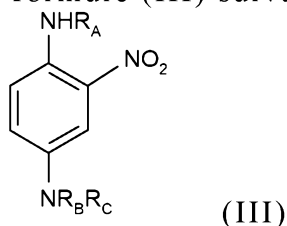
A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, azométhaniques, méthaniques, tétraazapenthaméthaniques, anthraquinoniques, naphthoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques indigoïdes, xanthéniques,  
 10 phénanthridiniques, phtalocyanines, et les colorants naturels, seuls ou en mélanges.

Il peut par exemple être choisi parmi les colorants benzéniques nitrés rouges ou orangés suivants : le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino benzène, le N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène, le 1-amino-3-méthyl-4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène, le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino benzène, le 1,4-diamino-2-nitrobenzène, le 1-amino-2-nitro-4-méthylamino benzène, la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine, le 1-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-5-chloro benzène, la 2-nitro-4-amino-diphénylamine, le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène, le 1-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 1-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino benzène, le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène, le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène, le 1-méthoxy-3-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino benzène,  
 20 la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine, le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.

Le colorant direct additionnel peut aussi être choisi parmi les colorants directs benzéniques nitrés jaunes et jaune-verts, on peut par exemple citer les composés choisis parmi : le 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène, le 1-méthylamino-2-nitro-5-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)oxy benzène, le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène, le 1-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène, le 1,3-di( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chlorobenzène, le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène, le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-

nitrobenzène, la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline, l'acide 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique, l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque, le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène, le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène, le 4-  
 5 (  $\beta, \gamma$ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène, le 1-( $\beta$ -uréidoéthyl)amino-4-nitrobenzène, le 1,3-diamino-4-nitrobenzène, le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène, le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène, le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-  
 10 nitrobenzamide.

On peut aussi mentionner les colorants directs benzéniques nitrés bleus ou violets, comme par exemple le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,  
 15 le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-( $\beta, \gamma$ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, les 2-nitroparaphénylènediamines de formule (III) suivante :



20

dans laquelle :

- $R_B$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle ou  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $\gamma$ -hydroxypropyle ;
- $R_A$  et  $R_C$ , identiques ou différents, représentent un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle,  $\gamma$ -hydroxypropyle, ou  $\beta, \gamma$ -  
 25 dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux  $R_B$ ,  $R_C$  ou  $R_A$  représentant un radical  $\gamma$ -hydroxypropyle et  $R_B$  et  $R_C$  ne pouvant désigner simultanément un radical  $\beta$ -hydroxyéthyle lorsque  $R_B$  est un radical  $\gamma$ -hydroxypropyle, telles que celles décrits dans le brevet français FR 2  
 30 692 572.

Parmi les colorants directs azoïques utilisables selon l'invention, on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772, EP 714954, FR 2 822 696, FR 2 825 702, FR 2 825 625, FR 2 822 698, FR 2 822 693, FR 2 822 694, FR 2 829 926, FR 2 807 650, WO 02/078660, WO 02/100834, WO 02/100369, FR 2 844 269.

Parmi ces composés on peut tout particulièrement citer les colorants suivants : les halogénures de 1,3-diméthyl-2-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-1H-Imidazolium, les halogénures de 1,3-diméthyl-2-[(4-aminophényl)azo]-1H-Imidazolium, les halogénures ou alkyl sulfates 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<sup>ème</sup> édition : Disperse Red 17, Acid Yellow 9, Acid Black 1, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Yellow 57, Basic Brown 16, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 35, Basic Brown 17, Acid Yellow 23, Acid Orange 24, Disperse Black 9.

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

Parmi les colorants directs quinoniques on peut citer les colorants suivants : Disperse Red 15, Solvent Violet 13, Acid Violet 43, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Blue 1, Disperse Violet 8, Disperse Blue 3, Disperse Red 11, Acid Blue 62, Disperse Blue 7, Basic Blue 22, Disperse Violet 15, Basic Blue 99, ainsi que les composés suivants : la 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxy-anthraquinone, la 1-aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone, la 1-aminopropylamino-anthraquinone, la 5- $\beta$ -hydroxyéthyl-1,4-diamino-anthraquinone, la 2-aminoéthylamino-anthraquinone, la 1,4-bis-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

Parmi les colorants aziniques, on peut citer les composés suivants : Basic Blue 17, Basic Red 2.

Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants : la 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-[bis-( $\beta$ -4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone, la 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone,  
 5 la 3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine, la 3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine, la 3-[4'-N-(éthyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

Parmi les colorants de type tétraazapentaméthiques utilisables  
 10 selon l'invention, on peut citer les composés suivants : le chlorure de 2-((E)-{(E)-[(1,3-diméthyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidène)hydrazono]méthyl}diazényl)-1,3-diméthyl-1H-imidazol-3-ium ; le chlorure de 2-{(E)-[(1Z)-N-(1,3-diméthyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidène)éthanehydrazonoyl]diazényl}-1,3-diméthyl-1H-imidazol-3-ium ;  
 15 le chlorure de 4-méthoxy-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(4-méthoxy-1-méthylpyridin-2(1H)-ylidène)hydrazono]éthyl}diazényl)-1-méthylpyridinium ; le chlorure de 1-méthyl-2-((E)-{(1E)-1-[(2E)-(1-méthylpyridin-2(1H)-ylidène)hydrazono]éthyl}diazényl)pyridinium ; le chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-[(E)-((1E)-1-{(2E)-[1-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2(1H)-ylidène]hydrazono}éthyl)diazényl]pyridinium ; le chlorure de 1-méthyl-2-((E)-{(E)-[(2Z)-(1-méthylpyridin-2(1H)-ylidène)hydrazono]méthyl}-diazényl)pyridinium ; l'acétate de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-[(E)-((E)-{(2E)-[1-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2(1H)-ylidène]hydrazono}méthyl)diazényl]-pyridinium.  
 20

Parmi les colorants directs additionnels naturels utilisables selon l'invention, on peut 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. On peut également utiliser les extraits ou décoctions  
 25 contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.  
 30

S'ils sont présents, la teneur en colorants directs additionnels dans la composition varie en général de 0,001 à 20%, et de préférence de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids de la composition.



### Autres additifs

La composition selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration des cheveux, tels que des polymères anioniques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges ; des agents épaississants minéraux, et en particulier des charges telles que des argiles, le talc ; des agents antioxydants ; des agents de pénétration ; des agents séquestrants ; des parfums ; des agents dispersants ; des agents filmogènes ; des céramides ; des agents conservateurs ; des agents opacifiants.

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

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 tinctoriale utile dans le cadre de l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale utile dans le cadre de l'invention peut 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.

### Procédé

Le procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux consiste à appliquer sur lesdites fibres la composition selon l'invention.

En particulier, la composition tinctoriale mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides.

Elle est habituellement laissée en place sur les fibres pour une durée, en général, de 1 minute à 1 heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

La température durant le procédé de coloration varie classiquement de la température ambiante (de 15 à 25°C) à 80°C, de préférence de la température ambiante à 60°C.

5 A l'issue du traitement, les fibres kératiniques humaines sont de manière avantageuse rincées à l'eau. Elles peuvent éventuellement faire l'objet d'un lavage avec un shampooing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

### Utilisation

10 La présente invention est également relative à l'utilisation de la composition de teinture telle que définie précédemment pour colorer les fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

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

15

### EXEMPLES

Dans les exemples qui suivent, la montée de la coloration ( $\Delta E_{ab}^*$ ) a été évaluée dans le système CIE  $L^* a^* b^*$ .

20 Dans ce système  $L^* a^* b^*$ ,  $L^*$  représente l'intensité de la couleur,  $a^*$  indique l'axe de couleur vert/rouge et  $b^*$  l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de  $L^*$  est faible, plus la couleur est foncée ou très intense.

La valeur de  $\Delta E_{ab}^*$  a été calculée à partir des valeurs de  $L^* a^* b^*$  selon l'équation suivante (i) :

25

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (i)$$

La montée de la coloration ( $\Delta E_{Lab}^*$ ) a été calculée à partir des valeurs colorimétriques des mèches de cheveux non traités ( $L_0^*$ ,  $a_0^*$  et  $b_0^*$ ) et des mèches de cheveux colorées ( $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$ ).

30 Plus la valeur de  $\Delta E_{ab}^*$  est grande, meilleure est la montée de la couleur sur les fibres traitées.

Dans les exemples qui suivent, toutes les quantités sont indiquées en pourcentage en poids de matières actives par rapport au poids total de la composition sauf indications contraires.

35

## I. Exemple 1

### 5 a. Compositions testées

Les compositions (A1), (B1), (A2) et (B2) suivantes ont été préparées à partir des ingrédients, tels que décrits ci-après, dont les teneurs sont indiquées en gramme % (sauf mention contraire) dans le  
10 tableau 1 ci-dessous.

Les compositions A1 et B1 sont des compositions selon l'invention dont le pH acide (pH 3.5) et comprenant respectivement les colorants directs cationiques de structure triarylméthane BASIC  
15 BLUE 77 (également appelé HC Blue 15) et BASIC VIOLET 2.

Les compositions A2 et B2 sont des compositions comparatives hors invention dont le pH est basique (pH9).

Tableau 1

	A1 Invention	A2 Compa ratif	B1 Invention	B2 Comparatif
HYDROXYDE DE SODIUM (	pH = 3,5	pH=9	pH=3,5	pH=9
ACIDE CITRIQUE	0,025	0,025	0,025	0,025
BASIC BLUE 77 (HC BLUE NO. 15)	0,2	0,2	-	-
BASIC VIOLET 2	-	-	0,1	0,1
ALCOOL CETYLSTEARYLIQUE (C16/C18 50/50)	3,75	3,75	3,75	3,75
ALCOOL CETYLIQUE	1	1	1	1
HYDROXYETHYL CELLULOSE (PM : 1.300.000)	0,2	0,2	0,2	0,2
CHLORURE D'HYDROXYPROPYL GUAR TRIMETHYL AMMONIUM	0,1	0,1	0,1	0,1
POLYDIMETHYLSILOXANE A GROUPEMENTS AMINOETHYLAMINOPROPYL, A FONCTION METHOXY ET/OU HYDROXY ET ALPHA-OMEGA SILANOLS EN EMULSION AQ CATIONIQUE A 60% (1)	2	2	2	2
EAU DESIONISEE (à supprimer aussi de l'autre projet)	Qs 100	Qs 100	Qs 100	Qs 100
conservateurs	qs	qs	qs	qs
CHLORURE DE BEHENYL TRIMETHYL AMMONIUM en solution aqueuse à 79% ma	2,6	2,6	2,6	2,6

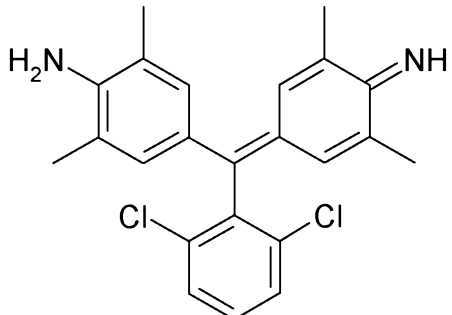
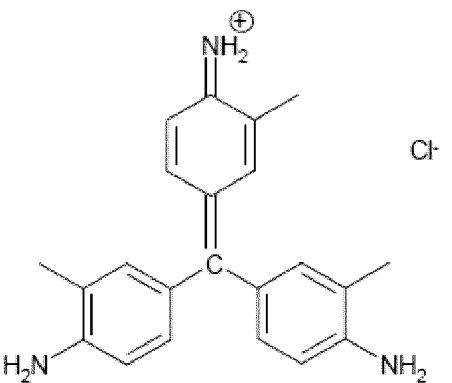
(1) AMODIMETHICONE (and) TRIDECETH-6 (and)  
 CETRIMONIUM CHLORIDE commercialisée sous la référence  
 5 Xiameter MEM-8299 EMULSION par Dow Corning

b. Colorants directs testés

Les colorants directs employés dans les compositions (A1), (B1), (A2) et (B2) sont indiqués dans le tableau 2 ci-après :

5

Tableau 2

 <p style="text-align: right;"><math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></p>	<p style="text-align: center;">BASIC BLUE 77(HC BLUE No 15)</p>
 <p style="text-align: right;"><math>\text{Cl}^-</math></p>	<p style="text-align: center;">BASIC VIOLET 2</p>

### c. Mode opératoire

Les compositions A1, A2, B1 et B2 sont appliqués sur des mèches de cheveux très sensibilisés par décoloration à raison de 5g de composition pour 1g de cheveux.

Après un temps de pose de 20 minutes à température ambiante, les mèches sont rincées à l'eau claire, puis séchées.

15

### d. Evaluation

Les mesures colorimétriques sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Minolta CM2006D (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans le système CIELab.

## 5 e Résultats

Les résultats sont reportés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

	L*
B1 - BV2 pH 3.5	31.42
B2 - BV2 pH 9	36,22
A1 - BV77pH 3.5	26,93
A2 - BV77 pH 9	34,56

10

La puissance est représentée par la valeur de L\* : plus la valeur de L\* est faible, plus la couleur obtenue est puissante.

Comme le montre le tableau ci-dessus, les compositions selon l'invention (A1 et B1) formulées à pH acide permettent une nette  
15 supériorité de la puissance colorielle obtenue à pH acide.

## II. Exemple 2

### 20 a Compositions testées

Les compositions (C1), (C2) et (D) suivantes ont été préparées à partir des ingrédients, tels que décrits ci-après, dont les teneurs sont indiquées en gramme % (sauf mention contraire) dans le tableau 4 ci-  
25 dessous.

Les compositions C1 et C2 sont des compositions selon l'invention dont le pH est acide et comprenant respectivement les colorants directs cationiques de structure triarylméthane BASIC BLUE 77 (également appelé HC Blue 15) et BASIC BLUE 1. La composition D  
30 est une composition comparative hors invention dont le pH est acide

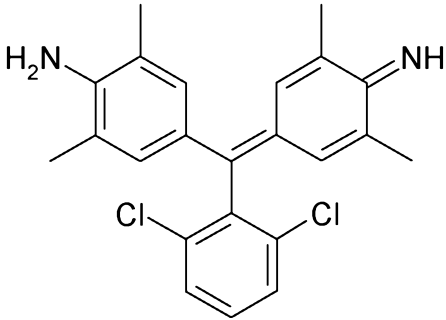
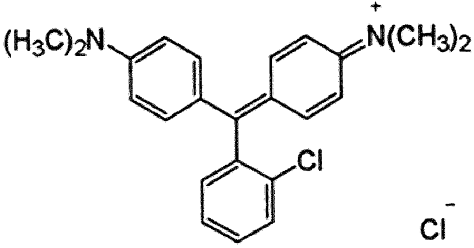
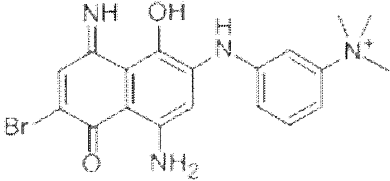
mais comprenant en tant que colorant direct du BASIC BLUE 99 qui n'est pas un colorant direct de structure triarylméthane.

Tableau 4

	C1 (inven tion)	C2 (inven tion)	D (compar a tif)
SODIUM HYDROXIDE	pH=3,5	pH=3,5	pH=3,5
BASIC BLUE 77(HC BLUE NO. 15)	0,5	-	-
BASIC BLUE 1	-	0,5	-
BASIC BLUE 99	-	-	0,5
CETYL ALCOHOL	0,95	0,95	0,95
GUAR HYDROXYPROPYLTRI MONIUM CHLORIDE	0,1	0,1	0,1
CETEARYL ALCOHOL	3,75	3,75	3,75
conservateur	qs	qs	qs
AMODIMETHICONE	1,15	1,15	1,15
BEHENTRIMONIUM CHLORIDE	2	2	2
CITRIC ACID	0,025	0,025	0,025
HYDROXYETHYLCELL ULOSE	0,2	0,2	0,2
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100

e. Colorants directs testés

5 Les colorants directs employés dans les compositions (C1), (C2) et (D) sont indiqués dans le tableau ci-après :

	<p>BASIC BLUE 77(HC BLUE No 15)</p>
	<p>BASIC BLUE No 1</p>
	<p>BASIC BLUE 99</p>

f. Mode opératoire

10 Les compositions C1, C2 et D sont appliqués sur des mèches de cheveux à 90% blancs naturels à raison de 5g par gramme de cheveu.

Après un temps de pose de 20 minutes à température ambiante, les mèches sont rincées à l'eau claire, puis séchées.

15 g. Evaluation



Les mesures colorimétriques sont réalisées à l'aide d'un spectrocolorimètre Minolta CM2006D (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans le système CIELab.

#### h. Résultats

5

Les résultats sont reportés dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

	L*	a*	b*	$\Delta E$
Cheveux non teints	63,66	2,07	16,43	
C1 (invention)	25,31	5,55	-32,55	62,30
C2 (invention)	23,49	-16,61	-13,78	53,62
D (comparatif)	21,24	1,24	-7,46	48,96

10

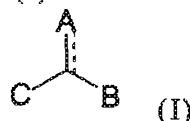
Les compositions C1 et C2 selon l'invention conduisent à une meilleure montée de la couleur par rapport à la composition comparative D.

## REVENDECATIONS

1. Composition pour la coloration des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable de pH inférieur à 5, un ou plusieurs colorants directs de structure triarylméthane cationiques.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le pH de la composition va de 1 à 4,9, mieux va de 2 à 4,5.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le colorant direct de structure triarylméthane est choisi parmi les colorants cationiques de formule (I)

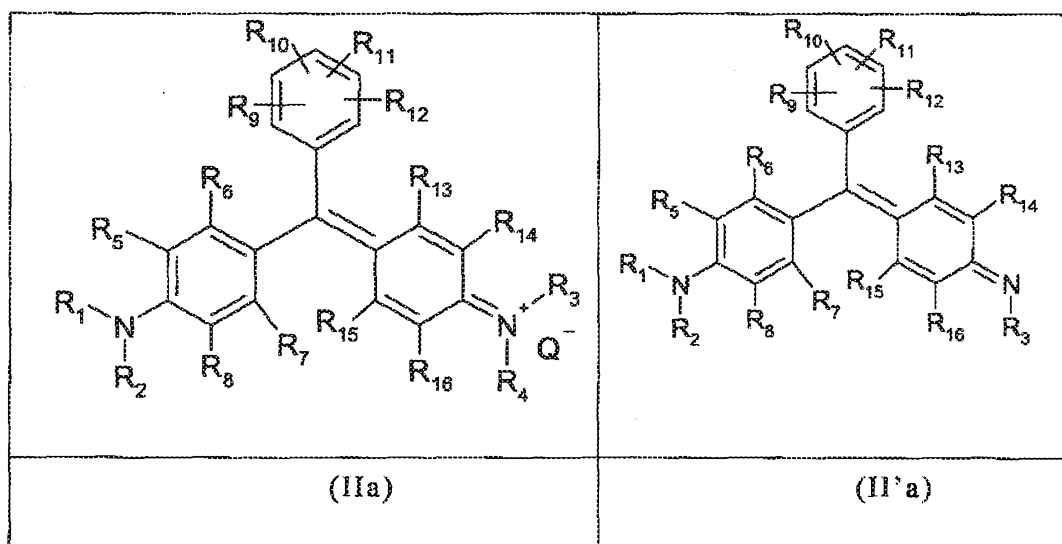


ainsi que leurs sels d'addition avec un acide ou une base, organique ou minéral, leurs isomères géométrique, optiques, tautomères, et leurs formes mésomères, les solvates tels que les hydrates ;

formule (I) dans laquelle A, B et C sont identiques ou différents, et représentent un groupe (hétéro)aryle tel que phényle éventuellement substitué,

— représente un simple liaison ou double liaison.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant direct de structure triarylméthane est choisi parmi les colorants cationiques de formules (IIa) et (II'a) suivantes :



ainsi que ses sels d'addition avec un acide ou une base, organique ou minéral, ses isomères géométrique, optiques, tautomères, et ses formes mésomères, ses solvates tels que les hydrates :

5

Formules (IIa) et (II'a) suivantes dans lesquelles :

\* R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C1-C6)alkyle éventuellement substitué, de préférence par un groupe hydroxy; aryle tel que phényle, Aryl(C1-C4)alkyle tel que benzyle, hétéroaryl, hétéroaryl(C1-C4)alkyle, ou alors deux groupes R1, et R2, et/ou R3 et R4, portés par le même atome d'azote forment ensemble avec l'atome d'azote qui les portent un groupe hétérocycloalkyle éventuellement substitué tel que morpholino, piparazino, pipéridino, de préférence R1, R2, R3 et R4, identiques ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C1-C4)alkyle

15

\* R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15, et R16, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi i) hydroxy, ii) thiol, iii) amino iv) (di)(C1-C4)(alkyl)amino, v) (di)arylamino tel que (di)phénylamino, vi) nitro, vii) acylamino (-NR-C(O)R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C1-C2 ; viii) carbamoyle ((R)2N-C(O)-) dans lequel les radicaux R,

20

identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle ; ix) acide carboxylique ou ester, (-O-C(O)R') ou (-C(O)OR'), dans lesquels le radical R' est un atome d'hydrogène, ou  
 5 alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C1-C2 ; x) alkyle éventuellement substitué notamment par un groupe hydroxy ; xi) alkylsulfonylamino (R'SO<sub>2</sub>-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement  
 10 porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' représente un radical alkyle en C1-C4, un radical phényle ; xii) aminosulfonyle ((R)2N-SO<sub>2</sub>-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle, xiii) (C1-  
 15 C4)alkoxy, et xiv) (C1-C4)alkylthio ;

\* Ou alors deux radicaux portés par deux atomes de carbone contigus R5 et R6 et/ou R7 et R8, et/ou R9 et R10 et/ou R11 et R12 et/ou R13 et R14 et/ou R15 et R16 forment ensemble avec les atomes de carbone qui les portent un cycle condensé à 6 chaînon aryle ou  
 20 hétéroaryle, de préférence benzo, ledit cycle pouvant être en outre éventuellement substitué, de préférence un cycle benzo non substitué ;

\* Q- représente un contre ion anionique pour atteindre l'électroneutralité, de préférence choisi parmi les halogénures tel que chlorure, bromure, et phosphate.

25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant direct de structure triarylméthane est choisi parmi ceux de formule (IIa) ou (II'a), dans lesquelles, pris ensemble ou séparément :

-R1, R2, R3 et R4 représentent un atome d'hydrogène ou un  
 30 groupe (C1-C4)alkyle tels que méthyle ou éthyle,

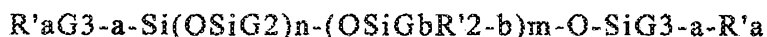
-R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15, et R16 représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, tel que chlore, ou un groupe (C1-C4)alkyle tel que méthyle ou éthyle, un groupe amino, un groupe (di)(C1-C4)(alkyl)amino et, de préférence, au moins un des

groupes R9, R10, R11 ou R12 représente un atome d'hydrogène, d'halogène (Cl), ou un groupe amino, ou un groupe (C1-C4)(alkyl)amino ou (di)(C1-C4)(alkyl)amino, de préférence en position para du groupe phényle.

5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le colorant direct de structure triarylméthane est choisi parmi le Basic Violet 1, le Basic Violet 2, le Basic Violet 3, le Basic Violet 4, le Basic Violet 14, , le Basic Blue 1, le Basic Blue 7, Basic Blue 26, le Basic green 1, le Basic Blue 77  
10 (également appelé HC Blue 15), et leurs mélanges ; de préférence choisi parmi le BASIC VIOLET 2, le BASIC BLUE 1 et/ou le BASIC BLUE 77, et leurs mélanges, mieux parmi le BASIC VIOLET 2, et/ou le BASIC BLUE 77, et leurs mélanges.

15 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend le ou les colorant(s) de directs de structure triarylméthane cationique(s) en une teneur totale allant de 0,0001 à 10% en poids, plus préférentiellement varie de 0,0005 à 5% en poids, mieux de 0,00075 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.

20 8 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins une silicone aminée, de préférence choisie parmi les silicones de formule (B) suivante ;



25 (B)

dans laquelle :

- G, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en C1-C8, par exemple méthyle, ou alcoxy en C1-C8, par exemple méthoxy,

30 - a, identique ou différent, désigne 0 ou un entier de 1 à 3, en particulier 0,

- b désigne 0 ou 1, en particulier 1,

- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0

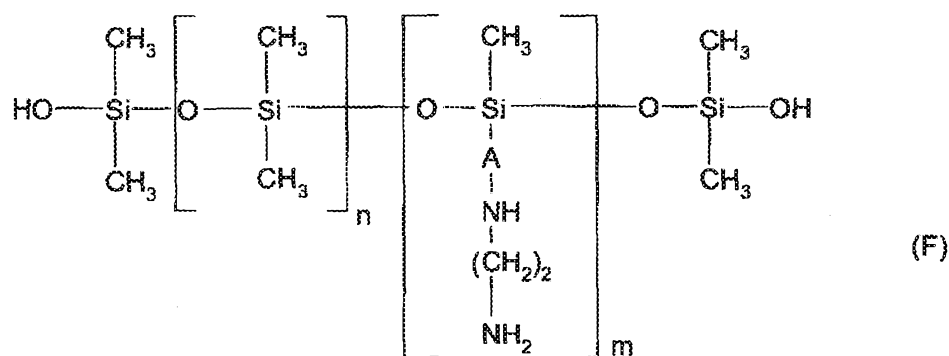
à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;

- R', identique ou différent, désigne un radical monovalent de formule  $-C_qH_{2q}L$  dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

$-N(R'')_2$  ;  $-N^+(R'')_3 A^-$  ;  $-NR''-Q-N(R'')_2$  et  $-NR''-Q-N^+(R'')_3 A^-$ ,

dans lesquels R'', identique ou différent, désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en C1-C20; Q désigne un groupement de formule  $C_rH_{2r}$ , linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4; et A- représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

9. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la silicone aminée est choisie parmi les silicones de formule suivante (F) :



dans laquelle :

- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;

- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone, de préférence linéaire.

5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée en ce qu'elle comprend la silicone aminée en une teneur allant de 0,01 à 10% en poids, plus préférentiellement varie de 0,1 à 5% en poids, mieux encore de 0,5 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un tensioactif, de préférence choisi parmi les tensioactifs cationiques.

15 12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le tensioactif cationique est choisi parmi les sels de cétyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxy éthylméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le chlorure de béhényltriméthylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxy éthylammonium, et leurs mélanges.

20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs corps gras, de préférence hydrocarboné, de préférence en une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence dans une teneur totale allant de à 0,1% à 20% en poids, de préférence de 1% à 15% en poids et plus  
25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs additifs choisis parmi un polymère épaississant, et/ou un polymère cationique, et/ou un colorant direct additionnel différent des colorants de structure triarylméthane ; et leurs mélanges.

30 15. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprend une

étape d'application sur lesdites fibres d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

- 5 16. Utilisation de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14, pour la coloration des fibres kératiniques.



# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

JP 2000 229820 A (HOYU KK) 22 août 2000 (2000-08-22)

EP 1 175 893 A2 (KAO CORP [JP]) 30 janvier 2002 (2002-01-30)

US 2004/078906 A1 (PLOS GREGORY [FR] ET AL) 29 avril 2004 (2004-04-29)

US 7 967 873 B1 (GUTHRIE DARRIN MCBANE [US]) 28 juin 2011 (2011-06-28)

DE 103 55 743 A1 (WELLA AG [DE]) 7 juillet 2005 (2005-07-07) & DATABASE WPI 28 novembre 2003 (2003-11-28) Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-488589 XP002756419, & DE 103 55 743 A 28 novembre 2003 (2003-11-28)

US 3 667 899 A (HARTNETT JAMES J ET AL) 6 juin 1972 (1972-06-06)

GB 2 117 013 A (SANDOZ LTD) 5 octobre 1983 (1983-10-05)

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

NEANT

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

NEANT