

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
29 décembre 2004 (29.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/112738 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **A61K 7/13**

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/001517

(22) Date de dépôt international : 16 juin 2004 (16.06.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/07186 16 juin 2003 (16.06.2003) FR

(71) Déposant : L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008  
Paris (FR).

(72) Inventeurs: SAMAIN, Henri; 14, rue du Coteau,  
F-91570 Bièvres (FR). HERCOUET, Leïla; 108, Avenue  
Foch, Bât. Les Frênes, F-77500 Chelles (FR).

(74) Mandataire : WATTRÉMEZ, Catherine;  
L'Oréal/D.I.P.I, 25-29, Quai Aulagnier, F-92600 Asnières  
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: TINCTORIAL BRIGHTENER COMPOSITION CONTAINING AT LEAST ONE DIRECTLY CATIONIC COLORANT HAVING MIXED CHROMOPHORES

**WO 2004/112738 A1** (54) Titre : COMPOSITION TINCTORIALE ECLAIRCISSANTE COMPRENANT AU MOINS UN COLORANT DIRECT CATIONIQUE A CHROMOPHORES MIXTES

(57) Abstract: The invention relates to a tinctorial brightener composition containing, in an appropriate dyeing medium, an oxidizing agent, an alkaline agent provided in a quantity so that the pH of the composition is greater than 7, and a cationic mixed colorant containing a number of chromophores that are bound to one another by a binding arm, whereby at least two of the chromophores are different, and the chromophores exhibit an absorbency ranging from 400 to 800 nm. The invention makes it possible to obtain particularly resistant colorations.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition tinctoriale éclaircissante comprenant, dans un milieu de teinture approprié, un agent oxydant, un agent alcalin en quantité telle que le pH de la composition est supérieur à 7 et un colorant mixte cationique comprenant plusieurs chromophores reliés entre eux par un bras de liaison, au moins deux des chromophores étant différents, les chromophores présentant une absorbance entre 400 et 800 nm. L'invention permet d'obtenir des colorations particulièrement résistantes.

## COMPOSITION TINCTORIALE ECLAIRCISSANTE COMPRENANT AU MOINS UN COLORANT DIRECT CATIONIQUE A CHROMOPHORES MIXTES

L'invention a pour objet une composition tinctoriale comprenant un colorant direct cationique comprenant des chromophores différents, en particulier une 5 composition de teinture éclaircissante des fibres kératiniques. L'invention a aussi pour objet le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition ainsi que l'utilisation de cette composition pour la teinture éclaircissante des fibres kératiniques.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant 10 d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou para-phénylenediamines, des ortho ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

15 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues en associant ces bases d'oxydation à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

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

Ce procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, des bases ou un mélange de bases et de coupleurs avec de l'eau oxygénée à titre d'agent oxydant, à laisser pauser, puis à rincer les fibres. Les 25 colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements. Généralement appliquées à pH basique, il permet d'obtenir une teinture et simultanément un éclaircissement de la fibre qui se traduit en pratique par la possibilité d'obtenir une coloration finale plus claire que la couleur d'origine. En 30 outre, l'éclaircissement de la fibre a pour effet avantageux d'engendrer une couleur unie dans le cas des cheveux gris, et dans le cas de cheveux naturellement pigmentés, de faire ressortir la couleur, c'est à dire de la rendre plus visible.

Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques par une coloration directe. Le procédé classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur 35 les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres, à les laisser pauser, puis à rincer 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.

Ces colorants directs peuvent être constitués d'un ou plusieurs chromophores, identiques ou différents. Des colorants constitués de plusieurs chromophores sont par exemple décrits dans les documents FR 1 540 423, EP 1 133 975, EP 1 133 976, US 5 708 151, WO 02-078596.

Les colorations qui résultent de l'utilisation de colorants directs sont des colorations 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 mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration.

Certains colorants directs peuvent être combinés avec des agents oxydants ce qui permet d'obtenir un éclaircissement de la fibre au moment de la coloration. Par exemple, la demande de brevet EP 810 851 décrit des compositions tinctoriales contenant des colorants directs comportant au moins un atome d'azote quaternisé du type azoïque ou azométhine, qui peuvent être mélangées extemporanément à pH basique à une composition oxydante.

Cependant, les colorations obtenues ne sont pas toujours satisfaisantes du point de vue de la ténacité de la couleur. Elles disparaissent aux shampoings laissant apparaître la fibre kératiniques éclaircie. De plus, lorsque la composition de teinture contient un mélange de colorants directs, il s'ensuit un virage de la couleur dans le temps, ce virage résultant de la différence d'affinité de chacun des colorants pour la fibre kératiniques et de leur résistance aux agents extérieurs tels que le shampoings.

Le but de la présente invention est de fournir des colorants directs pouvant être utilisés en coloration éclaircissante qui ne présentent pas les inconvénients des colorants directs existants. En particulier, un des buts de la présente invention est de fournir des colorants directs suffisamment stables en présence d'agents oxydants et/ou alcalins pour pouvoir obtenir simultanément un éclaircissement et une coloration de la fibre. Un autre but de l'invention est de fournir des colorants directs qui permettent d'obtenir des nuances variées sans problème de virage de la couleur dans le temps et qui permettent de teindre les fibres kératiniques aussi puissamment que les colorants d'oxydation, qui soient aussi stables qu'eux à la lumière, résistants aux intempéries, aux lavages et à la transpiration, et tenace dans le temps.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition tinctoriale éclaircissante comprenant, dans un milieu de teinture approprié, un agent oxydant, un agent alcalin en quantité telle que le pH de la

composition est supérieur à 7 et un colorant mixte cationique comprenant plusieurs chromophores reliés entre eux par un bras de liaison, au moins deux des chromophores étant différents, les chromophores présentant au moins un maxima d'absorption entre 400 et 800 nm.

5 L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition de la présente invention pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en particulier pour obtenir une bonne 10 résistance aux shampooings.

La composition de la présente invention permet en effet d'obtenir un éclaircissement des fibres kératiniques et une coloration résistant aux différents agents extérieurs, en particulier les shampooings. Elle permet de plus d'éviter les problèmes de virage de la couleur dans le temps.

15 Les colorants directs mixtes cationiques utiles dans la présente invention sont en particulier stables dans une composition éclaircissante contenant un agent alcalin tel que l'ammoniaque et/ou un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène. En particulier, la coloration des mèches de cheveu n'est pas sensiblement modifiée lorsqu'on met en œuvre le colorant mixte dans une composition non éclaircissante 20 c'est à dire une composition sans agent alcalin ni agent éclaircissant et lorsqu'on met en œuvre le colorant mixte avec une composition qui contient soit un agent alcalin par exemple l'ammoniaque, soit un agent oxydant par exemple l'eau oxygénée, soit simultanément un agent alcalin et un agent oxydant

On entend dans le cadre de l'invention par colorant mixte cationique un 25 colorant dont la charge cationique peut faire partie intégrante du chromophore et/ou du bras de liaison, ou bien un colorant dont la charge cationique est présente par l'intermédiaire d'un substituant du chromophore et/ou du bras de liaison.

Selon la présente invention, on entend par « chromophore » un radical issu 30 d'un colorant, c'est à dire un radical d'une molécule présentant au moins un maxima d'absorption dans le domaine visible entre 400 et 800 nm, cette absorbance ne nécessitant ni oxydation préalable, ni association avec d'autres espèces chimiques.

Au sens de la présente invention, les chromophores sont dits différents lorsqu'ils diffèrent par leur structure chimique. De tels chromophores peuvent être des chromophores issus de familles différentes ou d'une même famille à la condition de 35 présenter des structures chimiques différentes. Par exemple, les chromophores peuvent être choisis dans la famille des colorants azoïques mais différer par la structure chimique des radicaux le constituant.

Selon un mode de réalisation particulier, le colorant mixte comprend au moins un chromophore cationique, de préférence, au moins deux chromophores cationiques, le bras de liaison pouvant être ou non cationique.

A titre de chromophores utiles dans la présente invention, on peut citer les radicaux issus des colorants acridines, acridones, anthranthrones, anthrapyrimidines, anthraquinones, azines, azos (azoïques), azométhines, benzanthrenes, benzimidazoles, benzimidazolones, benzindoles, benzoxazoles, benzopyranes, benzothiazoles, benzoquinones, bisazines, bis isoindolines, carboxanilides, coumarines, cyanines (azacarbocyanine, diazacarbocyanine, diazahémicyanine, hémicyanine, tétraazacarbocyanine), diazines, dicétopyrrolopyrroles, dioxazines, diphénylamines, diphénylméthanes, dithiazines, flavonoïdes tels que flavanthrenes et flavones, fluorindines, formazans, hydrazones en particulier les aryl-hydrazones, hydroxycétones, indamines, indanthrones, indigoïdes et pseudo-iondigoïdes, indophénols, indoanilines, isoindolines, isoindolines, isoindolinones, isoviolanthrones, lactones, méthines, naphthalimides, naphthanilides, naphtholactames, naphthoquinones, nitro notamment les nitro-(hétéro)aromatiques, oxadiazoles, oxazines, périlones, périnones, pérylènes, phénazines, phénothiazines, phthalocyanine, polyènes/caroténoides, porphyrines, pyranthrenes, pyrazolanthrenes, pyrazolones, pyrimidinoanthrones, pyronines, quinacridones, quinolines, quinophthalones, squaranes, stilbènes, tétrazoliums, thiazines, thioindigo, thiopyronines, triarylémethanes, xanthènes.

A titre de chromophores utiles dans la présente invention, on peut encore plus particulièrement citer les radicaux issus des colorants acridines, acridones, anthranthrones, anthraquinones, azines, azos (azoïques), azométhines, benzanthrenes, benzoquinones, bisazines, cyanines (azacarbocyanine, diazacarbocyanine, diazahémicyanine, hémicyanine, tétraazacarbocyanine), diazines, dicétopyrrolopyrroles, dioxazines, diphénylméthanes, dithiazines, flavonoïdes tels que flavanthrenes et flavones, formazans, hydrazones en particulier les aryl-hydrazones, indamines, indanthrones, indigoïdes et pseudo-iondigoïdes, indophénols, indoanilines, isoviolanthrones, méthines, naphthalimides, naphtholactames, naphtoquinones, nitro notamment les nitro-(hétéro)aromatiques, phénazines, phénothiazines, phthalocyanine, polyènes/caroténoides, porphyrines, pyrazolone, quinacridones, quinophthalones, tétrazoliums, thiazines, thioindigo, thiopyronines, triarylémethanes, xanthènes.

Parmi les chromophores nitro utilisables selon l'invention, on peut citer de manière non limitative les radicaux issus des composés suivants:  
-1,4-diamino-2-nitrobenzène

- 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthylaminobenzène
- 1-amino-2-nitro-4-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1,4-Bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-benzène
- 5 -1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1-amino-3-méthyl-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
- 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
- 1,2-Diamino-4-nitrobenzène
- 10 -1-amino-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1,2-Bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
- 1-amino-2-tris(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
- 15 -1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Méthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 20 -1- $\beta,\gamma$ -dihydroxypropoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4- $\beta,\gamma$ -dihydroxypropoxy-2-nitrobenzène
- 1- $\beta,\gamma$ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
- 25 -1- $\beta$ -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-6-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
- 30 -1-Hydroxy-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.

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

- On peut également citer parmi les radicaux issus des colorants azoïques suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3<sup>e</sup> édition :
- Disperse Red 17
  - Acid Yellow 9

- Acid Black 1
- Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- 5 -Basic Brown 16
- Acid Yellow 36
- Acid Orange 7
- Acid Red 33
- Acid Red 35
- 10 -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 chromophores quinoniques, on peut citer les radicaux issus des colorants suivants :

- Disperse Red 15
- 20 -Solvent Violet 13
- Acid Violet 43
- Disperse Violet 1
- Disperse Violet 4
- Disperse Blue 1
- 25 -Disperse Violet 8
- Disperse Blue 3
- Disperse Red 11
- Acid Blue 62
- Disperse Blue 7
- 30 -Basic Blue 22
- Disperse Violet 15
- Basic Blue 99

ainsi que les composés suivants :

- 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone
- 35 -1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone
- 1-Aminopropylaminoanthraquinone
- 5- $\beta$ -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone

-2-Aminoéthylaminoanthraquinone

-1,4-Bis-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

Parmi les chromophores aziniques, on peut citer les radicaux issus des composés suivants :

5 -Basic Blue 17

-Basic Red 2.

Parmi les chromophores indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les radicaux issus des composés suivants :

-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-[bis-( $\beta$ -4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone

10 -2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone

-3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine

-3-N(3'-Chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine

-3-[4'-N-(Ethyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

15 On peut aussi citer les chromophores décrits dans les documents US 5,888,252, EP 1 133 975, WO 03/029359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954. On peut aussi citer ceux cités dans l'encyclopédie "The chemistry of synthetic dye" de K. VENKATARAMAN, 1952, Academic press vol 1 à 7, dans l'encyclopédie "Kirk Othmer" "Chemical technology", chapitre "dyes and Dye intermediate", 1993, Wiley and sons, et dans divers chapitre de l'encyclopédie "ULLMANN's ENCYCLOPEDIA of Industrial chemistry" 7th édition, Wiley and sons.

20 De préférence, les chromophores sont choisis parmi les chromophores azos (azoïques), xanthéniques, les hydrazone et notamment les aryl-hydrazone, phénothiaziniques, les acridines, les cyanines comme les tétraazacarbocyanines, les 25 anthraquinones, les méthines, les azométhines, les dicétopyrrolopyrroles, les indigoïdes, les nitro notamment les nitro-(hétéro)aromatiques.

Selon un mode de réalisation encore plus particulier, les chromophores sont choisis parmi les chromophores azos (azoïques), les hydrazone et notamment les aryl-hydrazone, les cyanines comme les tétraazacarbocyanines, les 30 anthraquinones, les méthines, les azométhines, les nitro notamment les nitro-(hétéro)aromatiques.

Le colorant cationique mixte comprend de préférence deux à quatre chromophores différents, de préférence deux ou trois chromophores différents.

35 Selon un mode de réalisation particulier, le colorant mixte est au moins di-cationique, les charges cationiques étant portées par les chromophores et/ou par le bras de liaison. Selon une variante de ce mode de réalisation, au moins deux des

chromophores sont des chromophores cationiques, le bras de liaison étant cationique ou non.

De préférence, le colorant mixte correspond à la formule

Col1-L-Col 2

- 5 dans laquelle L est un bras de liaison cationique ou non, et Col 1 et Col 2 sont des chromophores cationiques différents.

Le ou les chromophores cationiques sont en général des chromophores comprenant un atome d'azote quaternisé.

Ces chromophores cationiques sont par exemple des chromophores  
10 comprenant, directement ou en tant que substituant, un radical alkylammonium, imidazolium, pyridinium, quinolinium, acridinium, benzimidazolium, benzobistriazolium, benzopyrazolium (ou indazolium), benzopyridazinium, benzoquinolium, benzothiazolium, benzotriazolium, benzoxazolium, bi-pyridinium, bis-tetrazolium, dihydrothiazolium, imidazopyridinium, indolium, isoquinolinium, naphthoimidazolium,  
15 naphthooxazolium, naphthopyrazolium, oxadiazolium, oxazolium, oxazolopyridinium, phénazinium, phénooxazolium, pyrazinium, pyrazolium, pyrazoyltriazolium, pyridinoimidazolium, quinolium, tetrazolium, thiadiazolium, thiazolium, thiazolopyridinium, thiazoylimidazolium, thiopyrylium, triazolium, xanthylium.

De préférence, ces chromophores comprennent, directement ou en tant  
20 que substituant, un radical alkylammonium, imidazolium, pyridinium, acridinium, benzimidazolium, benzopyrazolium (ou indazolium), benzopyridazinium, bi-pyridinium, bis-tetrazolium, imidazopyridinium, indolium, naphthoimidazolium, naphthopyrazolium, phénazinium, pyrazinium, pyrazolium, pyridinoimidazolium, tetrazolium, xanthylium.

Des exemples de chromophores cationiques utiles dans la présente  
25 invention ont été cités précédemment, D'autres exemples sont donnés dans les demandes de brevet WO 95/01772, WO 95/15144, EP714 954, EP 318 294, WO 03/029359,

Selon une variante, le colorant mixte comprend des chromophores azoïques cationiques. De tels chromophores sont décrits par exemple dans  
30 EP 0 850 636 , FR2788433, EP 920856 , WO 9948465, FR2757385 , EP-850637 , EP 918053, WO9744004, FR2570946, FR2285851, DE 2538363, FR2189006, FR 1560664 , FR 1540423, FR 1567219, FR 1516943, FR 1221122, DE4220388, DE4137005, WO0166646, US5708151, WO9501772, WO9515144, GB 1195386, US 3524842, US 5879413, EP1062940, EP1133976, GB 738585, DE 2527638, FR 2275462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52, Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5, Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202, Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14, Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei) (1998),

45(1), 209-211, Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83, Text. Res. J. (1984),  
54(2), 105-7, Chim. Ind. (Milan) (1974), 56(9), 600-3, Khim. Tekhnol. (1979), 22(5),  
548-53, Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8, MRL Bull. Res. Dev. (1992),  
6(2), 21-7, Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4, Ann. Chim. (Rome)  
5 (1975), 65(5-6), 305-14, Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79, Dyes Pigm. (1989),  
11(3), 163-72.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « bras de liaison » un atome ou un groupe d'atomes séparant les chromophores du colorant mixte. Les atomes du bras de liaison doivent être tels que la position sur l'échelle des longueurs 10 d'onde du ou des maxima d'absorption des chromophores constituant le colorant mixte ne doit pas être modifiée de plus de 30 nanomètres par rapport au maxima d'absorption de chacun des chromophores pris séparément, c'est à dire non relié par le bras de liaison, plus particulièrement de plus de 15 nm, de préférence de plus de 10 nm. Le bras de liaison peut être cationique ou non cationique. De préférence, le 15 bras de liaison est non cationique

Selon une variante, le bras de liaison est un atome ou un groupe d'atomes qui isole chacun des chromophores de façon à stopper la délocalisation électronique de chacun des chromophores.

Le bras de liaison est par exemple une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de 20 préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, encore plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire, ramifiée ou cyclique, éventuellement substituée, un ou plusieurs des atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par au moins un hétéroatome tel que le soufre, l'azote, l'oxygène, et/ou par au moins un groupe comprenant un hétéroatome tel que le groupe carbonyle, la chaîne hydrocarbonée pouvant être insaturée ou contenir au moins un 25 radical alkylène éventuellement substitué; un radical arylène éventuellement substitué; un radical divalent téraphthalamide éventuellement substitué ; un radical divalent hétérocyclique éventuellement substitué, tel que par exemple un radical divalent triazine, un radical -NH-CO-.

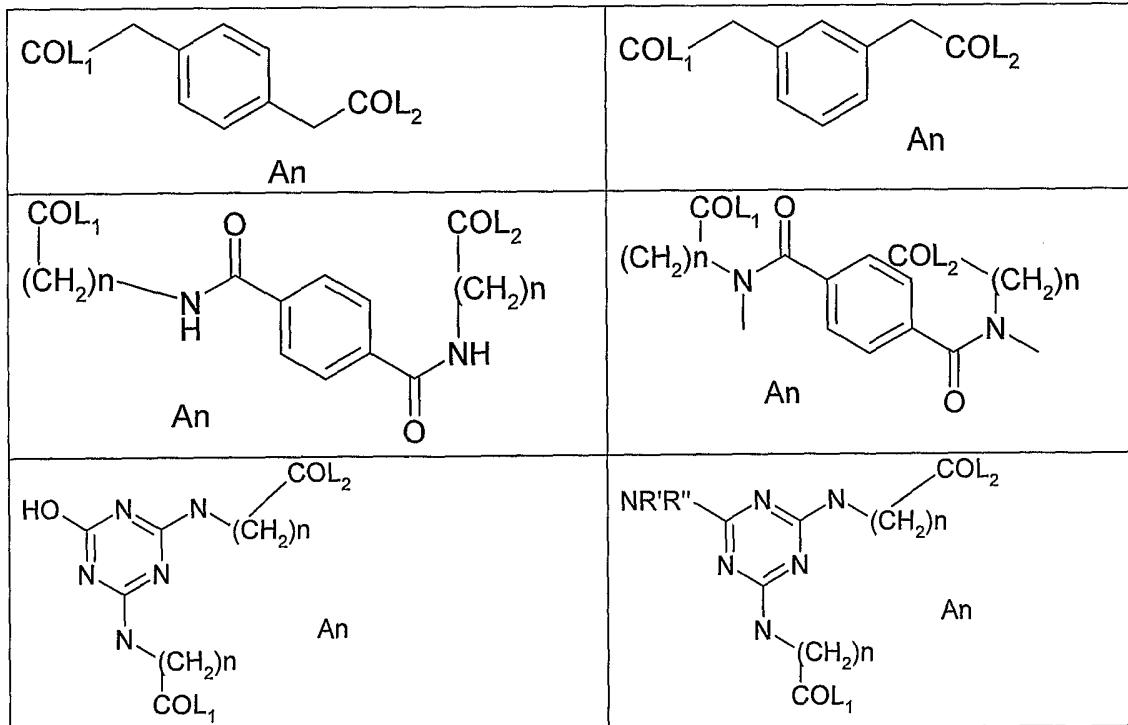
La chaîne hydrocarbonée, mais aussi les radicaux alkyl(en)e, peuvent être 30 substitué(e)s par exemple par au moins un radical hydroxy, alcoxy notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un groupement (poly)hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, amino, alkylamino comprenant un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> identiques ou non éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, au moins un halogène, etc.

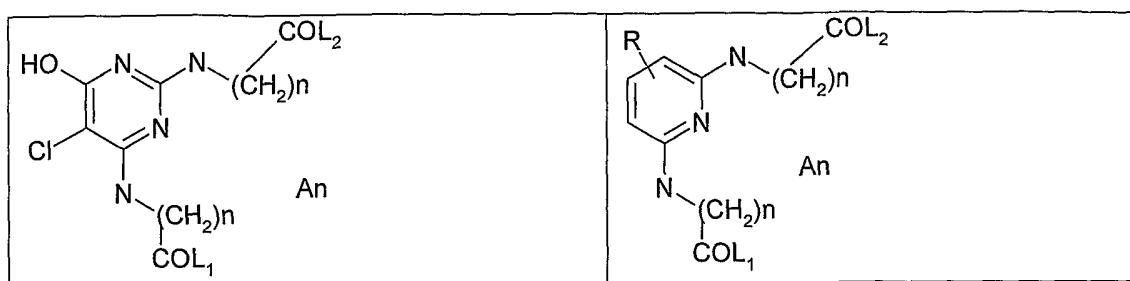
A titre d'exemple de bras de liaison, on peut citer les radicaux alkylène 35 (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) comprenant plus spécialement 1 à 14 atomes de carbone, et de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple méthylène, éthylène, propylène, etc.,

éventuellement substitués comme indiqué ci-dessus, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome tel que le soufre, l'azote, l'oxygène, et/ou un groupe comprenant un hétéroatome tel que le groupe carbonyle ; les radicaux (hétéro)arylène éventuellement substitués, par exemple phénylène ou naphtylène, phénanthrylène, triazinyle, pyrimidinyle, pyridinyle, pyridazinyle, quinoxalinyle, éventuellement substitués ; les radicaux Alkyle-aryle-Alkyle, les radicaux Alkyle-hétéroaryle-Alkyle, les parties alkyle des radicaux comprenant plus particulièrement de 1 à 6 atomes de carbone.

Les radicaux (hétéro)arylène mentionnés ci-dessus peuvent être substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle en C1-C6 ; alcoxy en C1-C6 ; (poly)hydroxyalcoxy en C2-C6 ; amino ; amino substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle identiques ou non en C1-C6 éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy et/ou par un radical aryle en C6 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C1-C6, alcoxy en C1-C6, (poly)hydroxyalcoxy en C2-C6, amino, amino substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle identiques ou non en C1-C6 éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy ; trifluorométhyle ; cyano ; alkylamido notamment en C1-C6 ; RCOO- avec R représentant un radical alkyle en C1-C6.

A titre d'exemples plus particuliers, on peut citer :





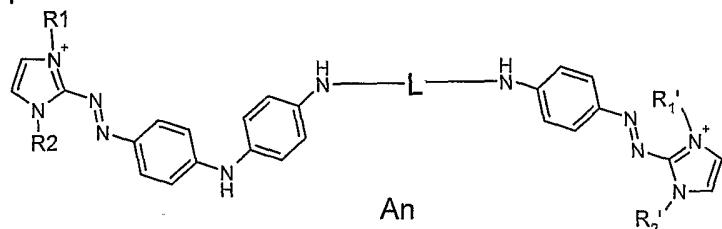
dans lesquelles R peut être H, CF<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>Me, CO<sub>2</sub>Et, CN, CONH<sub>2</sub>, R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ou aryle éventuellement substitué, et R'' représente un atome 5 d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, aryle éventuellement substitué, n est supérieur à 0, plus particulièrement compris entre 1 et 10, de préférence compris entre 1 et 5 ; l'électroneutralité des composés étant assurée par un ou plusieurs anions An 10 cosmétiquement acceptables.

A titre de bras de liaison, on peut citer les triazines décrites dans le WO03/029359, les alkylène cités dans US 5 708 151, les Alkyle-aryle-Alkyle cités dans US 5 708 151.

Il est à noter que tout groupement alkylène dans la chaîne principale reliant 15 Col1/Col2, au sens de la présente invention, est considéré comme un linker.

An est un anion organique ou minéral par exemple choisi parmi les halogénures tels que chlorures, bromures, fluorures, iodures ; les hydroxyde ; les sulfates ; les hydrogénosulfates ; les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfates tels que par exemple le méthylsulfate ou l'éthylsulfate ; les phosphates ; les carbonates ; les hydrogénocarbonates ; les 20 perchlorates ; les acétates ; les tartrates ; les citrates, les oxalates ; les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonates tels que le méthylsulfonate ; les arylsulfonates substitués ou non par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que par exemple un 4-toluylsulfonate.

Selon un mode de réalisation particulier, les colorants mixtes peuvent être représentés par la formule :

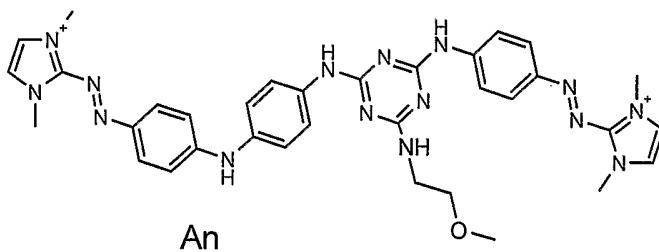
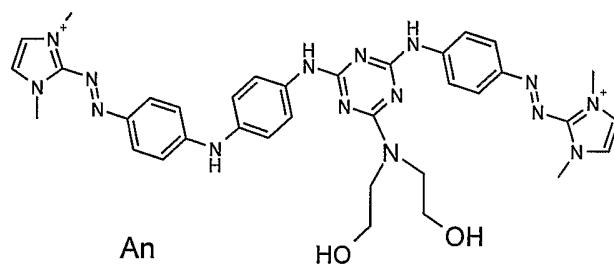


dans laquelle L est un bras de liaison tel que défini précédemment, R1 et R1' sont choisis indépendamment parmi un radical alkyle, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

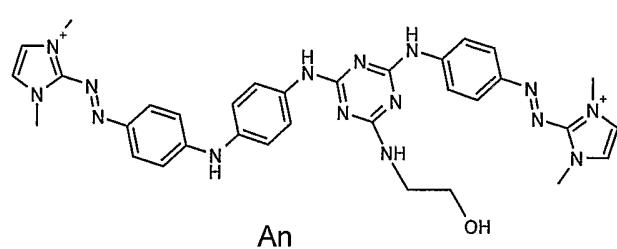
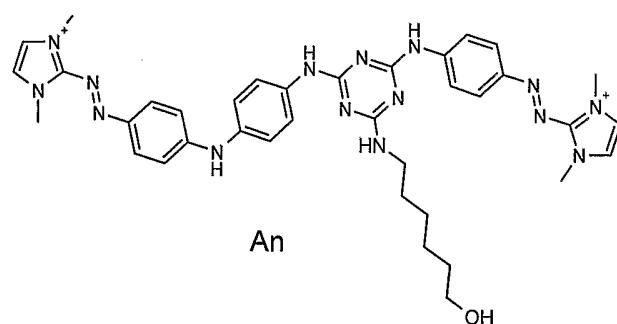
éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ou aryle éventuellement substitué et R<sub>2</sub> et R<sub>2'</sub> sont indépendamment choisis parmi un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un radical phényle éventuellement substitué ; An représente un ou plusieurs anions identiques ou différents, monovalents ou polyvalents, tel que défini auparavant.

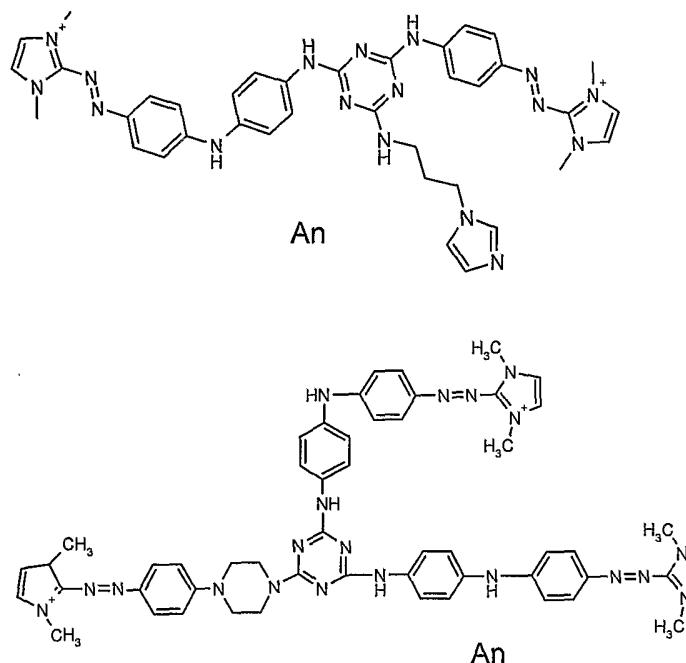
A titre d'exemple de colorants mixtes cationiques répondant à cette formule, on peut citer

10

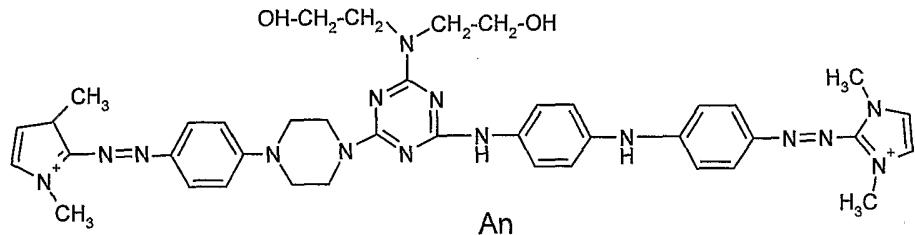


15



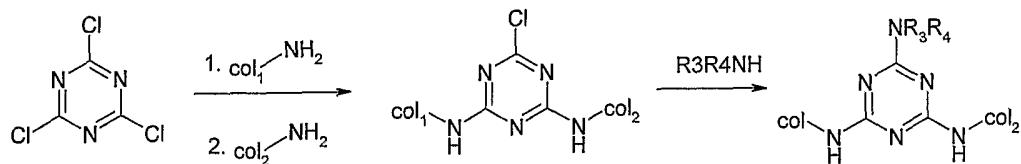


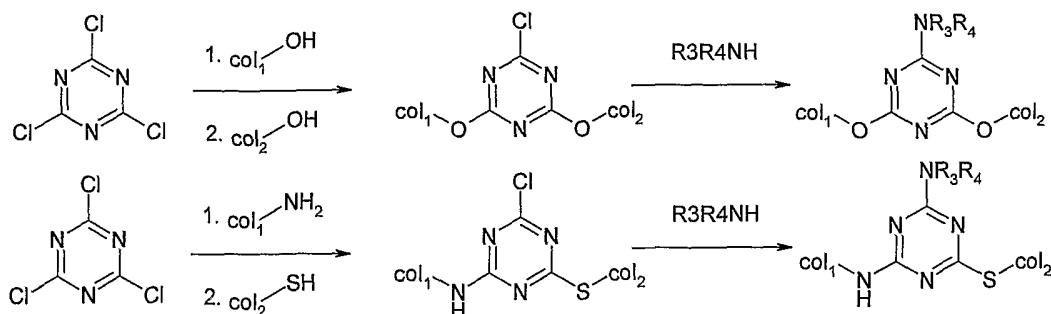
5



La composition de la présente invention contient en général une quantité de colorant mixte comprise entre 0,001 et 20% par rapport au poids total de la composition. De préférence, cette quantité est comprise entre 0,005 et 10% et encore plus préférentiellement entre 0,01 et 5% par rapport au poids total de la composition.

Les colorants de l'invention peuvent être préparés selon des réactions chimiques connues en soi à partir de chromophores fonctionnalisés capables de réagir avec le bras de liaison choisi. Par exemple, lorsque le bras de liaison est un groupe triazine alors le chromophore doit comporter un groupe réactif amino, OH ou SH et la synthèse peut s'effectuer selon les schémas ci dessous





Selon une première étape, un premier chromophore est mélangé au composé formant ou susceptible de former le bras de liaison, par exemple le chlorure de cyanuryle. Lorsque cette réaction est terminée, on ajoute au milieu réactionnel un second chromophore. Cette séquence peut être répétée autant de fois qu'il y a de groupes réactifs sur le composé susceptible de former le bras de liaison.

Pour la préparation d'un colorant mixte Col1-L-Col 2, le rapport molaire du bras de liaison par rapport au colorant 1 est généralement compris entre 10:1 et 0,5:1, de préférence égal à 1:1. Ce rapport peut être modifié lorsqu'on utilise plus d'un bras de liaison ou plusieurs chromophores.

La température de réaction est en général comprise entre -10°C et +130°C, de préférence entre -5°C et 100°C. Le temps de réaction dépend de la réactivité des espèces en présence et de la température de réaction. En général, le temps de réaction est compris entre 10 minutes et 8 heures, de préférence entre 30 minutes et 4 heures.

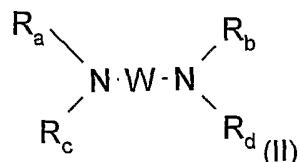
Le pH de la réaction est en général compris entre 3 et 10, de préférence entre 4 et 8.

La réaction peut être conduite dans de l'eau et/ou dans des solvants organiques, seuls ou en mélanges. Plusieurs publications décrivent la réaction d'association chimique entre deux chromophores identiques. On peut citer par exemple les documents ISBN 0901956759, WO 0278596, DE19845640, WO03/029359, US 5 708 151.

En outre, les réactions ou les réactions d'un bras de liaison avec deux composés différents, colorants ou non, ont été décrites dans la littérature, par exemple dans WO03/029359, DE3335956, WO0330909, WO0318021, Journal of Medicinal Chemistry 43(9), 2000, 1892-97 ; Chemiker Zeitung 117(7-8), 1987, 241-5.

La composition de l'invention contient un agent alcalin qui peut être n'importe quel agent alcalin généralement utilisé dans le domaine cosmétique. Parmi ces agents alcalins, on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs

dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



5 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Le pH de la composition tinctoriale de l'invention est de préférence compris entre 8 et 11.

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

15 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut contenir un ou plusieurs colorants directs conventionnellement utilisés dans le domaine de la coloration des fibres kératiniques. A ce titre, on peut notamment citer les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthéniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique. De préférence ces colorants directs additionnels sont de nature cationique.

20 La composition tinctoriale de l'invention peut aussi contenir une ou plusieurs base d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques.

25 Parmi les bases d'oxydation, on peut citer les para-phénylenediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

30 Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylénediamines, les métaméta-aminophénols, les métaméta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentent chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les alkylsulfates comme les méthyl ou éthyl sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est un milieu cosmétique généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

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

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.

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 de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

5 La composition tinctoriale selon 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.

Le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique  
10 sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment. L'agent oxydant peut être ajouté à la composition au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition contenant le colorant mixte. Dans ce cas, l'agent oxydant est contenu dans une composition différente de  
15 celle contenant le colorant mixte.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention contenant le colorant mixte est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante  
20 pour obtenir l'éclaircissement souhaité. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants  
25 utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 7 et 12 environ, et  
30 encore plus préférentiellement entre 8 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

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

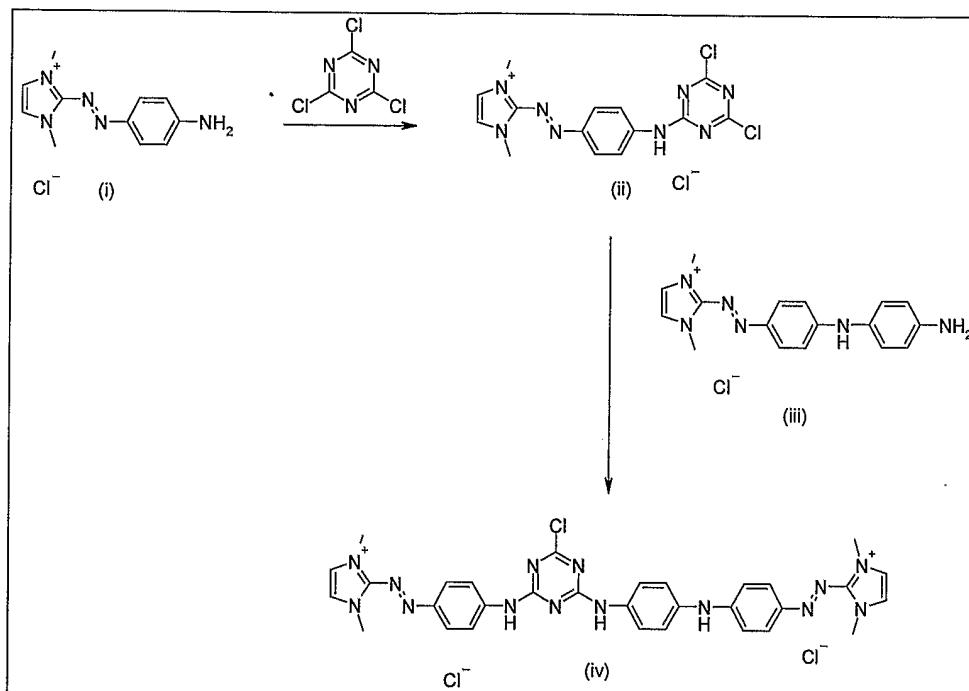
L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme une composition tinctoriale éclaircissante contenant le colorant cationique mixte tel que défini ci-dessus et un deuxième compartiment renferme un agent oxydant. Ce dispositif peut être 5 équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

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

### EXEMPLES

#### 10 EXEMPLES DE SYNTHESE

##### Etape 1 :



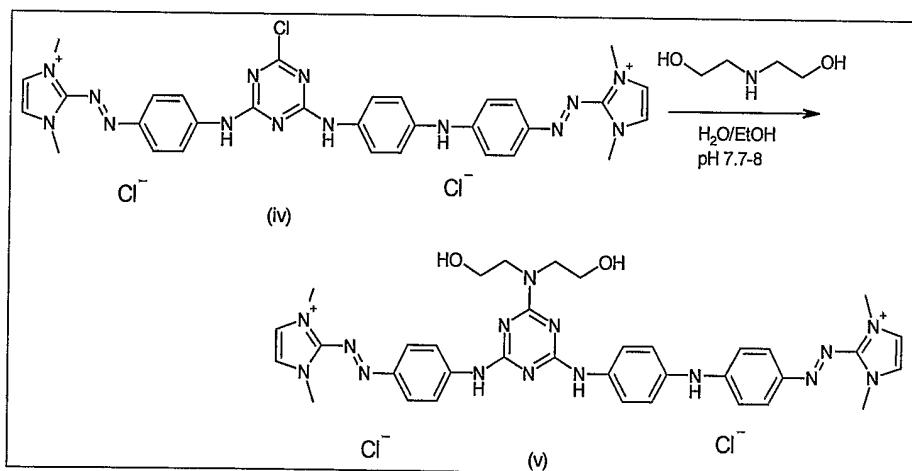
Dans un tricol de 500 ml, on ajoute à température ambiante et sous agitation 2,4 g de chlorure de cyanuryle dans 50 ml d'acétone. Le milieu réactionnel 15 est transparent. On ajoute un mélange constitué d'eau et de glace en proportion respective 50ml et 100 ml et on place le milieu réactionnel à 0°C dans un bain de glace.

Après quelques secondes d'agitation, une suspension blanchâtre est obtenue. La valeur du pH est de 2,8. A l'aide d'une ampoule à brome, on additionne 20 une solution contenant 3,2 g de (i) dissout dans 100 ml d'eau en prenant soin de conserver le pH du mélange réactionnel compris entre 4 et 6 à l'aide d'une solution saturée de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de garder le milieu réactionnel à une température inférieure à 5°C.

Après cette addition, le pH est stabilisé à 4,8 par ajout régulier de la solution de  $K_2CO_3$  saturée. Par la suite, on laisse revenir le mélange à température ambiante. Une HPLC (pureté relative : 94 %) ainsi qu'une masse de contrôle ( $m/z$  : 363-365-367) indiquent la formation quasi-exclusive du produit (ii) de réaction.

- 5 Une solution constituée de 3,42 g de (iii) préalablement dissout dans 50 ml d'un mélange H<sub>2</sub>O/EtOH (1/1) est ensuite ajoutée au milieu réactionnel précédent en prenant soin de maintenir le pH entre 4 et 6. Après addition, le pH est maintenu à 4,9-5 pendant 15 minutes. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 44°C pendant 2,5 heures. On laisse revenir le milieu réactionnel à température ambiante, puis on le verse dans un erlen contenant 1 litre d'une solution constituée d'isopropanol et d'acétone. Un précipité apparaît. Celui-ci est filtré, séché au dessiccateur puis analysé. On obtient 6,08 g (Rdt = 86 %) d'une poudre marron (produit (iv)) d'une pureté égale à 98 % (pureté relative, HPLC).

## 15 Etape 2 :



Dans un tricol surmonté d'un réfrigérant, d'une sonde de pH, et d'une ampoule d'addition contenant une solution de soude 1N, on dispose 9 g de (iv) que l'on dissout dans 300 ml d'eau. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 85°C (température bain d'huile : 96°C) et on ajuste le pH entre 7,7 et 8 à l'aide de la solution de soude. On additionne alors très lentement l'amine (3 ml) diluée dans 20 ml d'eau en faisant attention de contrôler le pH ( $\text{pH} < 8$ ). Dès que l'addition est terminée, la température du milieu réactionnel est portée à 92°C (température bain d'huile : 118°C) et on laisse sous agitation jusqu'à ce que le pH se stabilise à une valeur comprise entre 7,7 et 8.

Après une heure de réaction, le milieu réactionnel est refroidi puis versé dans un erlen contenant 1 litre d'acétone. Le produit précipite. Il est alors filtré, séché

au dessicateur puis analysé. On obtient 7,1 g d'une poudre marron (composé v) (Rdt = 82 %, pureté HPLC : 92 %).

Masse (ESI +) : m/z = 352

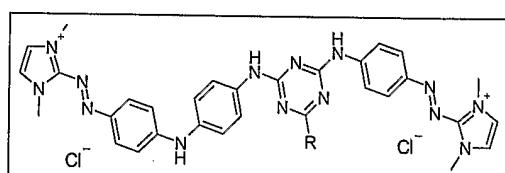
5

RMN ( $^1\text{H}$ , 400 MHz, MeOD) : 3.86-3.87 ppm (s élargi, 4H), 4.05 ppm (s, 6H), 4.12 ppm (s, 6H), 4.88 ppm (s élargi, 4H), 7.10-7.12 ppm (d, 2H), 7.28-7.26 ppm (d, 2H), 7.55 ppm (s, 2H), 7.69 ppm (s, 2H), 7.77-7.79 ppm (d, 2H), 7.97-7.95 ppm (d, 2H), 8.09-8.04 ppm (m, 4H).

10

Les composés suivants ont été synthétisés en mettant en oeuvre l'étape 2 à partir des réactifs indiqués ci dessous

15



Structure de R	Réactif utilisé	Masse (ESI +) m/z	pureté HPLC (%)	RdT (%)
<chem>CCCN</chem> *	<chem>CCCN</chem>	329	95	48
<chem>COCCN</chem> *	<chem>COCNC</chem>	337	97	73
<chem>OCCCCCN</chem> *	<chem>OCCCCCCN</chem>	358	97	61
<chem>CN1C=NC=C1CCCCN</chem> *	<chem>CN1C=NC=C1CCCCN</chem>	362	97	82
<chem>COCCN</chem> *	<chem>OCCNC</chem>	330	98	94
<chem>*N1CCNCC1</chem>	<chem>N1CCNCC1</chem>	349	98	71
<chem>*N1CCOC1</chem>	<chem>N1CCOC1</chem>	342	95	56
<chem>*NCCCCCCCCN</chem>	<chem>NCCCCCCCCN</chem>	371	74	66

**EXEMPLES DE TEINTURE**

5 Les compositions de teinture décrite dans le tableau 1 ont été réalisées à partir des colorants C1 à C5 (quantité :  $4,7 \times 10^{-4}$  mol) et des compositions de colorations suivantes.

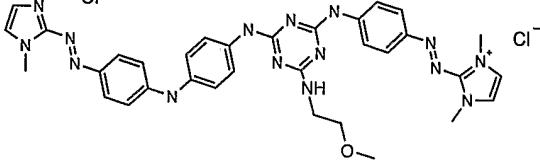
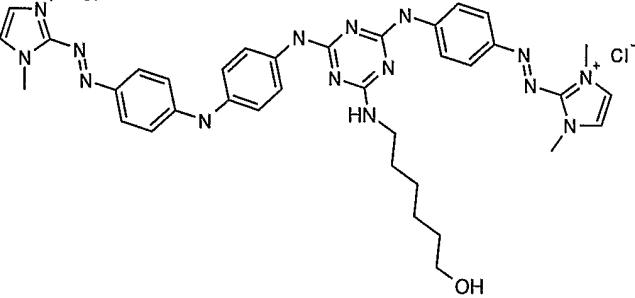
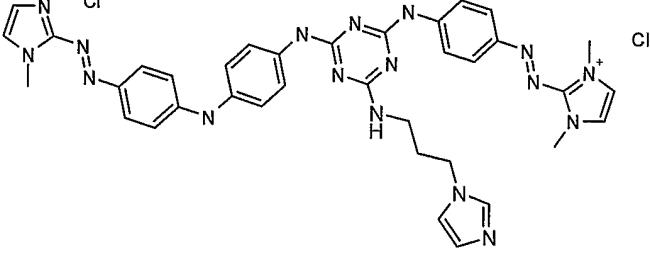
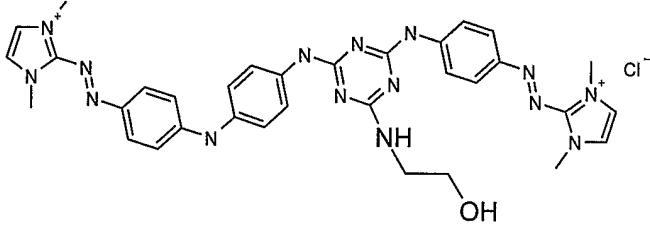
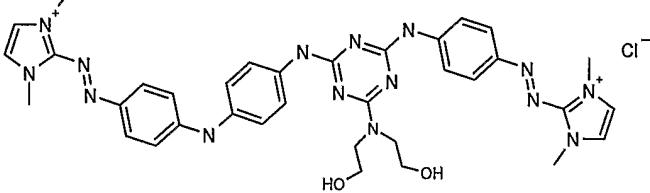
**Composition A**

Alkyl (C8/C10 50/50) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % tamponnée commercialisé sous le nom ORAMIX par la société SEPPIC	10 g
Alcool benzylique	10 g
Polyéthylène glycol 400 à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	12 g
Colorant mixte C1 à C5	$4,7 \times 10^{-4}$ mol.
Ammoniaque à 20,5 %	13 g
Eau déminéralisée	qsp 100 g

10

**Composition B**

Alkyl (C8/C10 50/50) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % tamponnée commercialisé sous le nom ORAMIX par la société SEPPIC	10 g
Alcool benzylique	10 g
Polyéthylène glycol 400 à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	12 g
Colorant mixte C1 à C5	$4,7 \times 10^{-4}$ mol.
Aminométhyl propanol	qsp pH de 10,5
Eau déminéralisée	qsp 100 g

Colorant	Structure chimique
C1	
C2	
C3	
C4	
C5	

Au moment de l'emploi, chacune des compositions ci dessus est mélangée soit avec de l'eau oxygénée 40V (poids pour poids, pH = 3,5) soit avec de l'eau acidifiée (pH = 3,5).

5 Le pH des compositions tinctoriales après mélange est compris entre 9,5 et 10.

Le mélange est ensuite appliqué sur des mèches de cheveux à 90% blancs naturels (BN) ou permanentés (BP). Le temps de pause sur mèches est de 20 min à température ambiante. Les mèches subissent ensuite un lavage au shampoing.

- Après séchage, la montée de couleur est évaluée visuellement et par  
5 mesure du L\*a\*b\* (colorimètre CM2002, illuminant D65-10° CSI).

Les résultats sont regroupés dans le tableau 1 ci dessous

**TABLEAU 1**

Type de cheveux	Composition	L*	a*	b*	comparaison " col éclaircissante / non éclaircissante"
BN	C1+A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,7	3,0	2,5	
	C1+ A + eau acidifiée	37,7	3,0	3,0	
	C1 + B + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,5	3,1	1,0	
	C1 + B + eau acidifiée	37,2	3,4	1,4	1,3
BP	C1+A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,5	2,0	2,5	
	C1+ A + eau acidifiée	35,6	2,5	2,2	
	C1 + B + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	35,2	2,4	2,0	
	C1 + B + eau acidifiée	35,5	2,7	1,4	1,6
BN	C2+A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,2	3,5	1,2	
	C2+ A + eau acidifiée	36,4	3,3	2,5	
	C2 + B + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,3	4,0	0,2	
	C2 + B + eau acidifiée	37,6	4,0	0,0	1,9
BP	C2+A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33,9	3,0	0,7	
	C2+ A + eau acidifiée	36,2	3,5	0,9	
	C2 + B + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,1	4,2	-0,4	
	C2 + B + eau acidifiée	36,6	3,8	0,6	2.8
BN	C3+A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	35,6	3,3	0,9	
	C3+ A + eau acidifiée	36,5	3,1	1,5	
	C3 + B + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,9	4,1	0,0	
	C3 + B + eau acidifiée	36,3	3,1	1,5	0.9
BP	C3+A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,2	2,4	1,5	
	C3+ A + eau acidifiée	35,1	2,5	1,3	
	C3 + B + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33,5	2,4	1,1	
	C3 + B + eau acidifiée	34,6	2,7	1,1	0.6
BN	C4+A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,0	3,7	1,0	
	C4+ A + eau acidifiée	37,7	3,8	1,0	

	C4 + B + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,4	3,5	1,3	
	C4 + B + eau acidifiée	37,4	4,0	0,9	1,4
BP	C4+A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,1	2,0	2,3	
	C4+ A + eau acidifiée	34,7	2,5	1,5	
	C4 + B + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,8	2,9	1,5	
	C4 + B + eau acidifiée	35,5	3,1	0,9	2,3
BN	C5+A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,2	3,2	-0,2	
	C5+ A + eau acidifiée	38,4	3,3	0,0	
	C5 + B + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	37,0	3,5	0,2	
	C5 + B + eau acidifiée	36,7	3,2	0,5	0,6
BP	C5+A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33,5	2,8	0,7	
	C5+ A + eau acidifiée	35,4	2,9	0,2	
	C5 + B + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,4	3,0	0,9	
	C5 + B + eau acidifiée	36,5	3,5	-0,1	3,2

La comparaison entre les conditions éclaircissantes et non éclaircissantes est calculée de la manière suivante:

$$\Delta E = \sqrt{(L_e^* - L_{ne}^*)^2 + (a_e^* - a_{ne}^*)^2 + (b_e^* - b_{ne}^*)^2}$$

5

Où L<sup>\*</sup><sub>e</sub>, a<sup>\*</sup><sub>e</sub>, b<sup>\*</sup><sub>e</sub> représentent les valeurs colorimétriques en condition éclaircissante et L<sup>\*</sup><sub>ne</sub>, a<sup>\*</sup><sub>ne</sub>, b<sup>\*</sup><sub>ne</sub> représentent les valeurs colorimétriques en condition non éclaircissante.

10 Ces résultats montrent que l'on obtient des colorations puissantes et qui ne sont pas sensibles à la composition du milieu de teinture. En effet, on obtient des colorations similaires en condition éclaircissante (milieu A + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et en condition non éclaircissante (milieu B + eau acidifiée).

### Résistance aux shampoings

15 Les compositions de teinture suivantes ont été préparées à partir des colorants C1 à C5 (4,7x10<sup>-4</sup> mol) et du support de teinture A.

Au moment de l'emploi, les compositions ci dessus sont mélangées avec de l'eau oxygénée 40V (poids pour poids, pH = 3,5). Le pH des compositions tinctoriales après mélange est compris entre 9,5 et 10.

20 Les mèches colorées subissent ensuite 6 shampoings, avec un séchage intermédiaire entre deux shampoings. La couleur après les 6 shampoings est comparée à la couleur initiale de la mèche colorée, visuellement et par mesure

colorimétrique. La résistance aux shampoings est mesurée sur cheveux naturels colorés et sur cheveux permanentés colorés selon la formule de  $\Delta E$  ci dessous à partir des valeurs de  $L^*a^*b^*$  mesurées sur chaque type de mèche avant  $L_0^*a_0^*b_0^*$  et après les 6 shampoings  $L_1^*a_1^*b_1^*$ .

$$5 \quad \Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$

Les résultats colorimétriques sont regroupés dans le tableau 2 ci dessous.

**TABLEAU 2**

Type de cheveux	Composition	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Tenacité aux shampoings
BN/avant shampoings	C1 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	37,1	3,2	1,9	2,8
BN/après shampoings	C1 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,4	2,4	2,2	
BP/avant shampoings	C1 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,9	1,8	3,1	2,4
BP/après shampoings	C1 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,5	3,2	2,0	
BN/avant shampoings	C2 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,1	3,4	1,2	3,4
BN/après shampoings	C2 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	38,2	5,0	-1,0	
BP/avant shampoings	C2 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	35,0	2,8	1,5	2,1
BP/après shampoings	C2 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	35,5	3,8	-0,3	
BN/avant shampoings	C3 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,6	3,0	1,6	3,1
BN/après shampoings	C3 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	38,3	4,2	-0,5	
BP/avant shampoings	C3 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,6	2,5	1,8	1,6
BP/après shampoings	C3 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,9	2,5	0,3	
BN/avant shampoings	C4 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,3	3,4	1,6	2,0
BN/après shampoings	C4 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	37,8	4,0	0,4	
BP/avant shampoings	C4 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33,7	1,7	2,3	2,3
BP/après shampoings	C4 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	35,3	2,5	0,9	
BN/avant shampoings	C5 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	37,1	3,4	-0,4	3,3
BN/après shampoings	C5 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40,2	3,9	-1,1	
BP/avant shampoings	C5 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,5	3,2	0,5	2,3
BP/après shampoings	C5 + A + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36,3	3,2	-0,9	

10 Ces résultats montrent que les compositions éclaircissantes de l'invention présentent une très bonne ténacité aux shampoings ainsi qu'une faible sélectivité entre les cheveux naturels et les cheveux permanentés.

## REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale éclaircissante comprenant, dans un milieu de teinture approprié, un agent oxydant, un agent alcalin en quantité telle que le pH de la composition est supérieur à 7 et un colorant mixte cationique comprenant plusieurs chromophores reliés entre eux par un bras de liaison, au moins deux des chromophores étant différents, les chromophores présentant au moins un maxima d'absorption entre 400 et 800 nm.
2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le colorant mixte est tel que les chromophores sont choisis parmi les chromophores acridines, acridones, anthranthrones, anthrapyrimidines, anthraquinones, azines, azos (azoïques), azométhines, benzanthrones, benzimidazoles, benzimidazolones, benzindoles, benzoxazoles, benzopyranes, benzothiazoles, benzoquinones, bisazines, bis isoindolines, carboxanilides, coumarines, cyanines (azacarbocyanine, diazacarbocyanine, diazahémicyanine, hémicyanine, tétraazacarbocyanine), diazines, dicétopyrrolopyrroles, dioxazines, diphenylamines, diphenylméthanes, dithiazines, flavonoïdes tels que flavanthrones et flavones, fluorindines, formazans, hydrazones en particulier les aryl-hydrazones, hydroxycétones, indamines, indanthrones, indigoides et pseudo-iondigoïdes, indophénols, indoanilines, isoindolines, isoindolines, isoindolinones, isoviolanthrones, lactones, méthines, naphthalimides, naphthanilides, naphtholactames, naphthoquinones, nitro notamment les nitro-(hétéro)aromatiques, oxadiazoles, oxazines, périlones, périnones, pérylènes, phénazines, phénothiazines, phthalocyanine, polyènes/caroténoides, porphyrines, pyranthrones, pyrazolanthrones, pyrazolones, pyrimidinoanthrones, pyronines, quinacridones, quinolines, quinophthalones, squaranes, stilbènes, tétrazoliums, thiazines, thioindigo, thiopyronines, triarylméthanes, xanthènes.
3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle les chromophores sont choisis parmi les chromophores acridines, acridones, anthranthrones, anthraquinones, azines, azos (azoïques), azométhines, benzanthrones, benzoquinones, bisazines, cyanines (azacarbocyanine, diazacarbocyanine, diazahémicyanine, hémicyanine, tétraazacarbocyanine), diazines, dicétopyrrolopyrroles, dioxazines, diphenylméthanes, dithiazines, flavonoïdes tels que flavanthrones et flavones, formazans, hydrazones en particulier les aryl-hydrazones, indamines, indanthrones, indigoides et pseudo-iondigoïdes, indophénols, indoanilines, isoviolanthrones, méthines, naphthalimides, naphtholactames, naphtoquinones, nitro notamment les nitro-(hétéro)aromatiques, phénazines, phénothiazines, phthalocyanine, polyènes/caroténoides, porphyrines, pyrazolones, quinacridones, quinophtalones, stilbènes, tétrazoliums, thiazines, thioindigo, thiopyronines, triarylméthanes, xanthènes.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, dans laquelle les chromophores sont choisis parmi les chromophores azos (azoïques), xanthéniques, les hydrazones et les aryl-hydrazone, phénothiaziniques, les acridines, les dicétopyrrolopyrroles, les cyanines et notamment les tétraazacarbocyanines, les 5 anthraquinones, les méthines, les azométhines, les indigoïdes, les nitro notamment les nitro-(hétéro)aromatiques.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le colorant mixte est dicationique.

6. Composition selon la revendication 4 dans laquelle le colorant mixte 10 comprend deux ou trois chromophores, au moins deux des chromophores étant cationiques, le bras de liaison étant cationique ou non.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le colorant mixte correspond à la formule Col1-L-Col 2 dans laquelle L est un bras de liaison cationique ou non, et Col 1 et Col 2 sont des chromophores 15 cationiques différents.

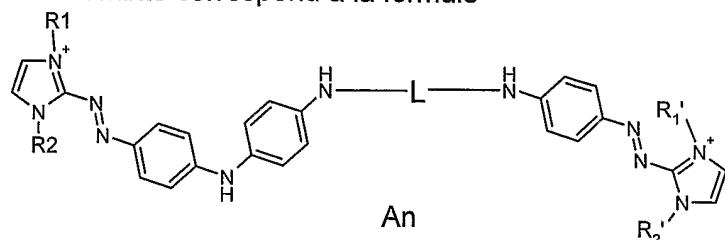
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les chromophores cationiques sont des chromophores comprenant un atome d'azote quaternisé.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes 20 dans laquelle le colorant mixte comprend des chromophores azoïques cationiques.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le bras de liaison est choisi une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, linéaire, ramifiée ou cyclique, éventuellement substituée, un ou plusieurs des atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par au moins 25 un hétéroatome tel que le soufre, l'azote, l'oxygène, et/ou par au moins groupe comprenant un hétéroatome tel que le groupe carbonyle, la chaîne hydrocarbonée pouvant être insaturée ou contenir au moins un radical alkylène éventuellement substitué; un radical arylène éventuellement substitué; un radical divalent téréphthalamide éventuellement substitué ; un radical divalent hétérocyclique 30 éventuellement substitué, tel que par exemple un radical divalent triazine, un radical -NH-CO-.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le bras de liaison comprend un atome ou un groupe d'atomes qui isolent chacun des chromophores du colorant mixte de façon telle que la position sur l'échelle 35 des longueurs d'onde du ou des maxima d'absorption des chromophore constituant le colorant mixte ne doit pas être modifiée de plus de 30 nanomètres par rapport au maxima d'absorption de chacun des chromophores pris séparément.

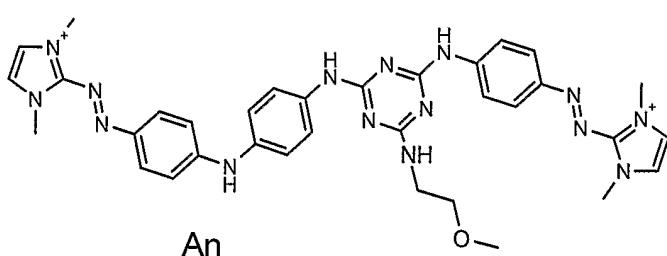
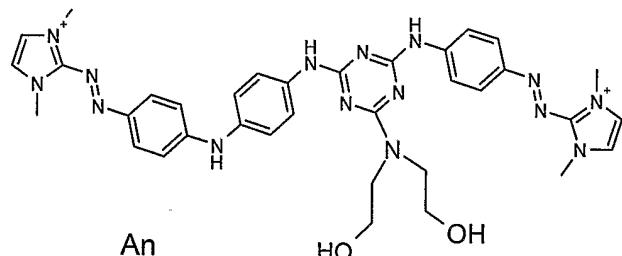
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle le colorant mixte correspond à la formule

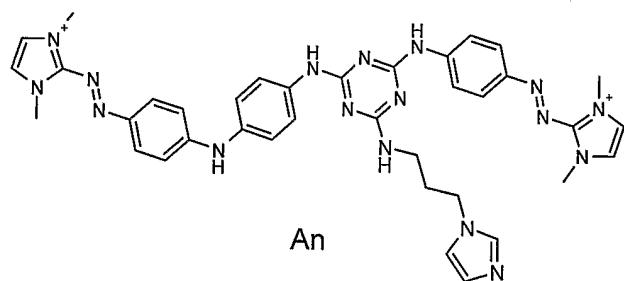
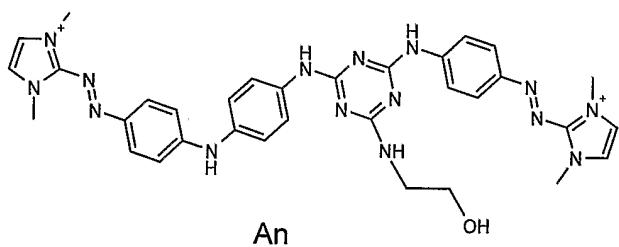
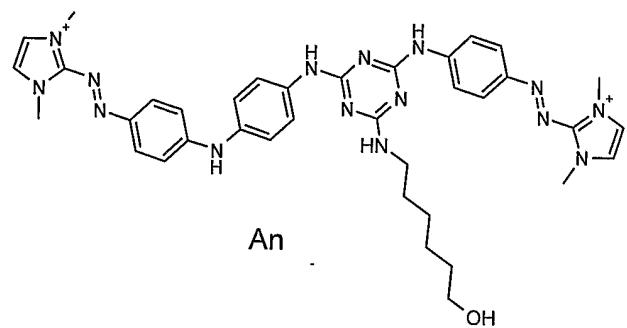


5 dans laquelle L est un bras de liaison, R1 et R1' sont choisis indépendamment parmi  
un radical alkyle, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ou aryle éventuellement substitué et R2 et R2' sont indépendamment choisis parmi un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, amino, (di)alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un radical phényle éventuellement substitué ; An représente un ou plusieurs anions identiques ou différents, monovalents ou polyvalents.

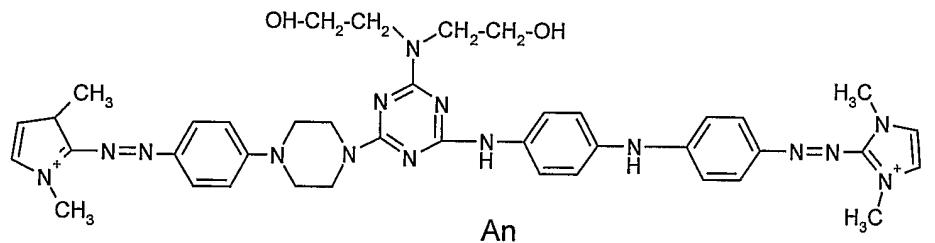
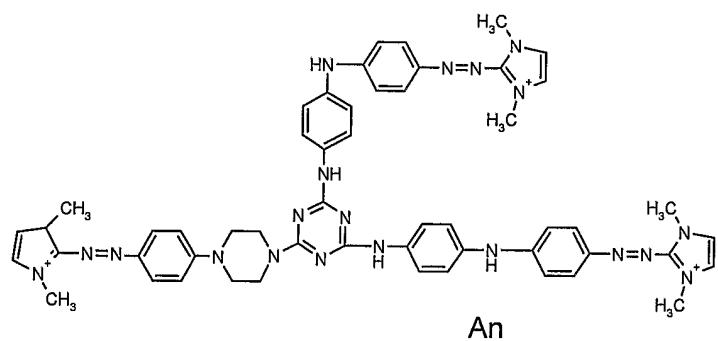
10

**13.** Composition selon la revendication 11 dans laquelle le colorant mixte correspond à la structure suivante :

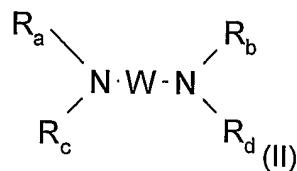




5



14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que l'anion An est un anion organique ou minéral choisi parmi les halogénures tels que chlorures, bromures, fluorures, iodures ; les hydroxyde ; les sulfates ; les hydrogénosulfates ; les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfates tels que par exemple le méthylsulfate ou l'éthylsulfate ; les phosphates ; les carbonates ; les hydrogénocarbonates ; les perchlorates ; les acétates ; les tartrates ; les citrates, les oxalates ; les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonates tels que le méthylsulfonate ; les arylsulfonates substitués ou non par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que par exemple un 4-toluylsulfonate.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle la quantité de colorant mixte est comprise entre 0,001 et 20%, de préférence, entre 0,005 et 10% et encore plus préférentiellement entre 0,01 et 5% par rapport au poids total de la composition.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de plus un ou plusieurs colorants directs autres que le colorant mixte tel que défini dans les revendications 1 à 13.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un coupleur choisi parmi les métaphénylènediamines, les métaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition.
19. Composition selon la revendication 15 ou 16 dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le pH est compris entre 8 et 11.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans laquelle l'agent alcalin est choisi parmi l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

5       **22.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

10      **23.** Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20 pendant un temps suffisant pour obtenir l'éclaircissement et la coloration désirée.

15      **24.** Procédé selon la revendication 21 dans lequel l'agent oxydant est contenu dans une composition différente de celle contenant le colorant mixte tel que défini précédemment aux revendications 1 à 13.

20      **25.** Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale comprenant un agent alcalin et un colorant mixte tel que défini aux revendications 1 à 13 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

25      **26.** Utilisation des colorants tels que définis aux revendications 1 à 13 pour la teinture éclaircissante des fibres kératiniques.

20      **27.** Utilisation selon la revendication 24 pour obtenir une bonne résistance aux shampooings.

25      **28.** Utilisation selon la revendication 24 pour obtenir une bonne ténacité de la coloration dans le temps.

20      **29.** Utilisation selon la revendication 24 pour obtenir des compositions de teinture stable dans le temps.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001517

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	WO 03/006554 A (MOECKLI PETER ;CIBA SC HOLDING AG (CH); FROEHLING BEATE SUSANNE (D) 23 January 2003 (2003-01-23) claims 2A1,2A3; examples 13,14,19,26 ----- FR 2 825 625 A (OREAL) 13 December 2002 (2002-12-13) page 40, lines 6-8; claims 6-8; examples 10-12 ----- WO 02/30374 A (MOECKLI PETER ;CIBA SC HOLDING AG (CH)) 18 April 2002 (2002-04-18) application example 4 page 17, line 5 -----	1-29
X		1-29
X		1-29

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 November 2004

Date of mailing of the international search report

30/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vayssié, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/001517

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	US 6 416 770 B1 (RICHARD HERV EACUTE ET AL) 9 July 2002 (2002-07-09) application examples 3-5 column 12, lines 55,56 -----	1-29
X	EP 1 133 975 A (KAO CORP) 19 September 2001 (2001-09-19) the whole document -----	25-29
X	US 2001/044975 A1 (MATSUNAGA KENICHI ET AL) 29 November 2001 (2001-11-29) examples 6-13 -----	25-29

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/001517

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 03006554	A 23-01-2003	WO EP US	03006554 A1 1404762 A1 2004143913 A1	23-01-2003 07-04-2004 29-07-2004
FR 2825625	A 13-12-2002	FR EP WO	2825625 A1 1399116 A1 02100365 A1	13-12-2002 24-03-2004 19-12-2002
WO 0230374	A 18-04-2002	AU AU BR BR WO WO EP EP JP JP US US	1501602 A 1593602 A 0114585 A 0114586 A 0230374 A1 0231056 A1 1324741 A1 1325085 A1 2004510799 T 2004511609 T 2004049020 A1 2003177591 A1	22-04-2002 22-04-2002 26-08-2003 26-08-2003 18-04-2002 18-04-2002 09-07-2003 09-07-2003 08-04-2004 15-04-2004 11-03-2004 25-09-2003
US 6416770	B1 09-07-2002	FR AT AU CA DE DE EP ES WO JP	2773991 A1 248572 T 2059499 A 2318338 A1 69910975 D1 69910975 T2 1051144 A1 2207164 T3 9937276 A1 2002501011 T	30-07-1999 15-09-2003 09-08-1999 29-07-1999 09-10-2003 22-07-2004 15-11-2000 16-05-2004 29-07-1999 15-01-2002
EP 1133975	A 19-09-2001	JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP EP	2001261534 A 2001328925 A 2001288055 A 2001328929 A 2001288056 A 2001288058 A 2001288059 A 2002012524 A 2002012525 A 2002012532 A 2002012529 A 2001328930 A 2002012527 A 1133975 A2	26-09-2001 27-11-2001 16-10-2001 27-11-2001 16-10-2001 16-10-2001 16-10-2001 15-01-2002 15-01-2002 15-01-2002 15-01-2002 27-11-2001 15-01-2002 19-09-2001
US 2001044975	A1 29-11-2001	JP EP	2001261535 A 1133976 A2	26-09-2001 19-09-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document de Internationale No  
PCT/FR2004/001517

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	WO 03/006554 A (MOECKLI PETER ;CIBA SC HOLDING AG (CH); FROEHLING BEATE SUSANNE (D) 23 janvier 2003 (2003-01-23) revendications 2A1,2A3; exemples 13,14,19,26 -----	1-29
X	FR 2 825 625 A (OREAL) 13 décembre 2002 (2002-12-13) page 40, ligne 6-8; revendications 6-8; exemples 10-12 -----	1-29
X	WO 02/30374 A (MOECKLI PETER ;CIBA SC HOLDING AG (CH)) 18 avril 2002 (2002-04-18) application example 4 page 17, ligne 5 -----	1-29
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

· 30/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vayssié, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/001517

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	US 6 416 770 B1 (RICHARD HERV EACUTE ET AL) 9 juillet 2002 (2002-07-09) application examples 3-5 colonne 12, ligne 55,56 -----	1-29
X	EP 1 133 975 A (KAO CORP) 19 septembre 2001 (2001-09-19) le document en entier -----	25-29
X	US 2001/044975 A1 (MATSUNAGA KENICHI ET AL) 29 novembre 2001 (2001-11-29) exemples 6-13 -----	25-29

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document de Internationale No  
PCT/FR2004/001517

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 03006554	A	23-01-2003	WO EP US	03006554 A1 1404762 A1 2004143913 A1		23-01-2003 07-04-2004 29-07-2004
FR 2825625	A	13-12-2002	FR EP WO	2825625 A1 1399116 A1 02100365 A1		13-12-2002 24-03-2004 19-12-2002
WO 0230374	A	18-04-2002	AU AU BR BR WO WO EP EP JP JP US US	1501602 A 1593602 A 0114585 A 0114586 A 0230374 A1 0231056 A1 1324741 A1 1325085 A1 2004510799 T 2004511609 T 2004049020 A1 2003177591 A1		22-04-2002 22-04-2002 26-08-2003 26-08-2003 18-04-2002 18-04-2002 09-07-2003 09-07-2003 08-04-2004 15-04-2004 11-03-2004 25-09-2003
US 6416770	B1	09-07-2002	FR AT AU CA DE DE EP ES WO JP	2773991 A1 248572 T 2059499 A 2318338 A1 69910975 D1 69910975 T2 1051144 A1 2207164 T3 9937276 A1 2002501011 T		30-07-1999 15-09-2003 09-08-1999 29-07-1999 09-10-2003 22-07-2004 15-11-2000 16-05-2004 29-07-1999 15-01-2002
EP 1133975	A	19-09-2001	JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP EP	2001261534 A 2001328925 A 2001288055 A 2001328929 A 2001288056 A 2001288058 A 2001288059 A 2002012524 A 2002012525 A 2002012532 A 2002012529 A 2001328930 A 2002012527 A 1133975 A2		26-09-2001 27-11-2001 16-10-2001 27-11-2001 16-10-2001 16-10-2001 16-10-2001 15-01-2002 15-01-2002 15-01-2002 15-01-2002 27-11-2001 15-01-2002 19-09-2001
US 2001044975	A1	29-11-2001	JP EP	2001261535 A 1133976 A2		26-09-2001 19-09-2001