

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 852 836

②① N° d'enregistrement national : **03 50065**

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/135, A 61 K 7/09

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 25.03.03.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.10.04 Bulletin 04/40.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : SABBAGH ANNE et LEGRAND FRE-
DERIC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤④ **UTILISATION D'ACIDES HYDROXYCARBOXYLIQUES ET DE LEURS SELS COMME AGENTS COMPLEXANTS
DANS DES COMPOSITIONS REDUCTRICES POUR LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION
PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES.**

⑤⑦ L'invention se rapporte à l'utilisation d'acides hydroxy-
carboxyliques et de leurs sels en tant qu'agents com-
plexants dans des compositions réductrices destinées à la
décoloration ou à la déformation permanente de fibres kéra-
tiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines et
plus spécialement de cheveux.

Elle se rapporte également à des compositions réductri-
ces prêtes à l'emploi pour la décoloration ou la déformation
permanente de fibres kératiniques, qui renferment de tels
agents complexants, à des procédés et des dispositifs ou
"kits" de décoloration ou de déformation permanente de fi-
bres kératiniques, ainsi qu'à l'utilisation de ces composi-
tions, procédés et dispositifs pour la décoloration ou la
déformation permanente de fibres kératiniques humaines
et, plus spécialement, de cheveux.

FR 2 852 836 - A1



**UTILISATION D'ACIDES HYDROXYCARBOXYLIQUES ET DE LEURS
SELS COMME AGENTS COMPLEXANTS DANS DES COMPOSITIONS
REDUCTRICES POUR LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION
PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à
l'utilisation d'acides hydroxycarboxyliques et de leurs
10 sels en tant qu'agents complexants dans des
compositions réductrices destinées à la décoloration ou
à la déformation permanente de fibres kératiniques, en
particulier de fibres kératiniques humaines et plus
spécialement de cheveux.

15 Elle se rapporte également à des
compositions réductrices particulières pour la
décoloration ou la déformation permanente de fibres
kératiniques, qui renferment de tels agents
complexants, à des procédés et des dispositifs ou
20 "kits" de décoloration ou de déformation permanente de
fibres kératiniques, ainsi qu'à l'utilisation de ces
compositions, procédés et dispositifs pour la
décoloration ou la déformation permanente de fibres
kératiniques humaines et, plus spécialement, de
25 cheveux.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Pour décolorer des fibres kératiniques, on
utilise deux types de compositions : des compositions
30 dites oxydantes car elles renferment un ou plusieurs

agents aptes à oxyder la mélanine des cheveux et, partant, à la solubiliser pour en obtenir l'élimination totale ou partielle, et des compositions dites, au contraire, réductrices car elles contiennent un ou
5 plusieurs agents réducteurs comme l'acide ascorbique, les sulfites et les sulfinates, et qui sont plus spécialement destinées à la décoloration de cheveux ayant été antérieurement teints avec des pigments exogènes.

10 Par ailleurs, pour la déformation permanente des cheveux, il est usuel d'appliquer sur la chevelure préalablement mise sous tension, par exemple à l'aide de bigoudis si la déformation recherchée est une frisure, une composition contenant un ou plusieurs
15 agents réducteurs de manière à induire l'ouverture des ponts disulfures formés par les résidus cystéine de la kératine des cheveux, puis, généralement après un rinçage, de réoxyder la chevelure pour en fixer la déformation.

20 Les réducteurs préférentiellement utilisés dans le cadre de la déformation permanente des cheveux sont les thiols tels que l'acide thioglycolique et l'acide thiolactique, leurs sels et leurs esters, et les sulfites.

25 Qu'elles soient destinées à la décoloration ou à la déformation permanente, les compositions réductrices contiennent en principe un agent destiné à complexer les cations métalliques susceptibles de se trouver à l'état de traces dans ces compositions, ainsi
30 que ceux pouvant être présents sur les cheveux et provenant de l'air ambiant, de l'eau avec laquelle les

cheveux ont été lavés ou encore des shampoings ou autres produits capillaires avec lesquels ils ont été traités.

Il est, en effet, très important de
5 neutraliser ces cations métalliques, dans la mesure où ils sont susceptibles de catalyser la réaction de réduction et ce, de façon non contrôlée, ce qui peut se traduire par des effets indésirables sévères tels qu'une cassure des cheveux ou des brûlures du cuir
10 chevelu.

Actuellement, les agents complexants les plus couramment utilisés dans les compositions réductrices pour la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques sont l'acide
15 éthylènediamine tétraacétique (EDTA) et ses dérivés comme l'acide diéthylènetriamine pentaacétique (DPTA), généralement dans des proportions pondérales de l'ordre de 0,1 à 1%.

Toutefois, dans le cadre de ses travaux, la
20 Demanderesse a constaté que l'EDTA et ses dérivés présentent, dans ce type de compositions, des propriétés insuffisantes.

Un agent complexant destiné à entrer dans la constitution de compositions réductrices pour la
25 décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques, doit satisfaire à de nombreuses exigences.

En effet, outre qu'il doit présenter un pouvoir complexant élevé vis-à-vis des métaux de
30 manière à supprimer ou, à tout le moins, réduire le plus possible le risque d'une catalyse de la réaction

de réduction par les métaux susceptibles d'être présents, même à l'état de traces, dans ces compositions et sur ces fibres, il doit être compatible, et notamment ne pas réagir, avec les autres
5 constituants de ces compositions, et en particulier avec le ou les agents réducteurs.

Il doit également être stable en milieu aqueux, les compositions réductrices étant, en effet, appliquées généralement sur les fibres kératiniques
10 sous forme de compositions aqueuses.

Il doit aussi être d'une innocuité totale pour ces fibres et pour la peau, et être notamment dénué de tout caractère allergène.

Il est, en outre, souhaitable, dans un
15 souci de respect de l'environnement, qu'il soit biodégradable, et que son coût de production ou d'achat autorise son utilisation dans des compositions destinées à être vendues, non seulement à des professionnels, mais également dans la distribution
20 grand public.

Or, après de longues recherches menées sur la question, la Demanderesse a constaté que, de manière surprenante, certains acides hydroxycarboxyliques et leurs sels sont susceptibles de répondre à toutes ces
25 exigences et de représenter, par conséquent, des agents complexants de choix dans des compositions réductrices pour la décoloration et la déformation permanente de fibres kératiniques.

C'est cette constatation qui est à la base
30 de l'invention.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention a, en premier lieu, pour objet l'utilisation d'un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :

5



dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
 - 10 • X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium,
- 15 dans une composition réductrice pour la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques, pour complexer les cations métalliques présents dans cette composition et/ou sur les fibres kératiniques sur lesquelles ladite composition est destinée à être
- 20 appliquée.

Ainsi, les agents complexants utilisés dans le cadre de l'invention correspondent à des acides hydroxycarboxyliques et aux carboxylates correspondants.

25 La formule (I) comprenant 4 groupes d'atomes $H-C-OH$ chiraux, il va de soi que cette formule englobe tous les énantiomères et tous les diastéréoisomères des composés susceptibles de répondre à cette formule.

30 Conformément à l'invention, le cation monovalent ou divalent est choisi dans le groupe

constitué par les cations monovalents de métaux alcalins, les cations divalents de métaux alcalino-terreux, les cations divalents de métaux de transition, les cations monovalents issus d'amines organiques ou
5 d'ammonium.

A titre d'exemples de cations monovalents de métaux alcalins, on peut notamment citer le sodium (Na^+) et le potassium (K^+), tandis qu'à titre d'exemples de cations divalents de métaux alcalino-terreux, on
10 peut notamment citer le calcium (Ca^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}).

Au sens de la présente invention, on entend par "métal de transition", un métal comportant une sous-couche *d* incomplète, plus particulièrement à
15 l'état d'oxydation II, tel que le cobalt (Co^{2+}), le fer (Fe^{2+}), le manganèse (Mn^{2+}), le zinc (Zn^{2+}) et le cuivre (Cu^{2+}).

En ce qui concerne les cations monovalents issus d'amines organiques, on peut citer les cations
20 d'amines primaires, secondaires ou tertiaires, ou encore d'alcanolamines.

Lesdites amines présentent un ou plusieurs radicaux, identiques ou non, de type alkyle, linéaire ou ramifié en C_1 à C_{20} , comprenant éventuellement un
25 hétéroatome comme l'oxygène.

Pour ce qui a trait aux cations monovalents d'ammonium quaternaires, ces derniers comprennent trois radicaux, identiques ou non, choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C_1 à C_{20} ,
30 comprenant éventuellement un hétéroatome comme l'oxygène.

Conformément à l'invention, le cation monovalent ou divalent est, de préférence, choisi dans le groupe constitué par les cations monovalents de métaux alcalins, les cations divalents de métaux
5 alcalino-terreux et les cations divalents de métaux de transition.

Lorsque R représente un groupe CH_2OH , alors le ou les composés de formule (I) sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique
10 $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7)$, ses sels de métaux alcalins, ses sels de métaux alcalino-terreux, ses sels de métaux de transition, ses sels d'amines organiques, ses sels d'ammonium, et leurs mélanges comme, par exemple, des mélanges d'acide gluconique et de gluconate de sodium.

15 Plus particulièrement, le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, le gluconate de sodium $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na})$, le gluconate de potassium $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{K})$, le gluconate de calcium anhydre $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Ca})$, le gluconate
20 de calcium monohydraté $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O})$, le borogluconate de calcium $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_5\text{BO}_5)$, le gluconate de magnésium $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Mg})$, le gluconate de fer $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Fe})$, le gluconate de manganèse $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Mn})$, le gluconate de zinc $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Zn})$ et le gluconate de cuivre
25 $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Cu})$.

Lorsque R représente un groupe CO_2X , alors le ou les composés de formule (I) sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par l'acide mucique
($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$) - encore connu sous le nom d'acide
30 galactarique -, l'acide glucarique ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$), l'acide mannarique ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$), leurs sels de métaux alcalins,

leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition, leurs sels d'amines organiques, leurs sels d'ammonium, et leurs mélanges comme, par exemple, des mélanges d'acide mucique et de mucate de sodium ($C_6H_8O_8Na_2$).

De manière particulièrement préférée, le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'acide gluconique et l'acide mucique.

De préférence, le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 10% en poids et, mieux encore, de 0,001 à 5% en poids du poids total de la composition réductrice.

Conformément à l'invention, la composition réductrice comprend un ou plusieurs agents réducteurs, qui sont à la base de ses propriétés réductrices et qui peuvent être indifféremment choisis parmi tous les agents réducteurs dont l'utilisation a déjà été proposée dans le domaine de la décoloration et la déformation permanente de fibres kératiniques.

Toutefois, dans le cas d'une composition destinée à la décoloration, ce ou ces agents réducteurs sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par les réductones telles que l'acide ascorbique, l'acide érythorbique, leurs sels et leurs esters, les sulfites comme le sulfite de sodium, et les sulfinates comme l'hydroxyméthane-sulfinat de sodium, tandis que, dans le cas d'une composition destinée à la déformation permanente, on préfère utiliser un ou plusieurs thiols comme l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, la cystéamine, la cystéine, leurs sels et leurs esters, et/ou un ou plusieurs sulfites ou sulfinates, et tout

particulièrement l'acide thioglycolique, l'acide thio-lactique, leurs sels et leurs esters.

Il est rappelé que les réductones sont des lactones à caractère réducteur.

5 Dans tous les cas, le ou les agents réducteurs représentent, préférentiellement, de 0,1 à 30% en poids et, mieux encore, de 0,5 à 20% en poids du poids total de la composition réductrice.

De préférence, la composition réductrice
10 comprend, en plus du ou des composés de formule (I) et du ou des agents réducteurs, un ou plusieurs constituants choisis parmi : (A) les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, (B) les polymères amphiphiles non ioniques, anioniques,
15 cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, (C) les agents tensioactifs, (D) les agents d'ajustement de la rhéologie différents des polymères (B), (E) les agents d'ajustement du pH, et/ou (F) les solvants.

20

(A) les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères :

Au sens de la présente invention, on entend
par "polymère conditionneur cationique", tout polymère
25 qui comprend des groupes cationiques ou des groupes ionisables en groupes cationiques et qui permet d'améliorer les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques, en particulier le démêlage, la douceur, la brillance, le volume.

Les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères convenables sont, de manière avantageuse, choisis parmi ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir
5 notamment ceux décrits dans les brevets et demandes de brevets EP 337 354, FR 2 270 846, FR 2 383 660, FR 2 598 611, FR 2 470 596, FR 2 519 863, FR 2 788 974, et FR 2 788 976.

Cependant, à titre d'exemples plus précis
10 de polymères conditionneurs cationiques, on peut notamment citer les polymères cationiques comprenant au moins des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par
15 un substituant latéral directement relié à celle-ci. Ainsi, on peut citer :

(1) les copolymères d'acrylamide et de diméthyl-amino-éthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle
20 (Hercofloc de Hercules) ; les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (Bina Quat P 100 de Ciba Geigy) ; le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (Reten de
25 Hercules) ; les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non (gamme Gafquat d'ISP ; Copolymer 845, 958 et 937 d'ISP) ; les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone (Gaffix
30 VC 713 d'ISP) ; les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamidopropyl diméthylamine

(Styleze CC 10 d'ISP) ; les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthyl-amino-propyle quaternisés (Gafquat HS 100 d'ISP) ;

(2) les dérivés d'éthers de cellulose
5 comportant des groupements ammonium quaternaire tels que décrits dans FR 1 492 597. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement
10 triméthylammonium ;

(3) les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans
15 US 4,131,576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropylcelluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamido propyl-triméthylammonium, de diméthyl-
20 diallylammonium ;

(4) les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3,589,578, US 4,031,307, tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise
25 par exemple des gommes de guar modifiées par un sel, comme le chlorure notamment, de 2,3-époxypropyl triméthylammonium ;

(5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou
30 hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène,

de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2 162 025,
5 FR 2 280 361 ;

(6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine, éventuellement réticulés, éventuellement alcoylés ou s'ils comportent
10 une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. Ces polymères sont notamment décrits dans FR 2 252 840 et FR 2 368 508 ;

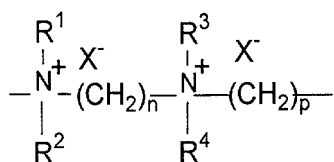
(7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalkylènes
15 polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialkylamino hydroxyalkyl dialkylène triamine dans lesquels le radical alkyle est en C₁-C₄. De tels
20 polymères sont notamment décrits dans FR 1 583 363 ;

(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
25 parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés en C₃-C₈, puis avec l'épichlorhydrine. De tels polymères sont notamment décrits dans US 3,227,615, US 2,961,347 ;

(9) les cyclopolymères d'alkyl diallyl
30 amine ou de dialkyl diallyl ammonium, sous forme d'homopolymères ou de copolymères, tels que décrits

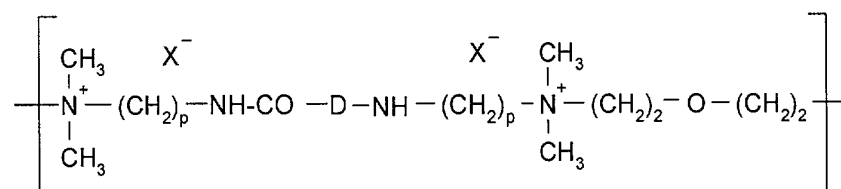
dans FR 2 080 759 et dans son certificat d'addition n°2 190 406 ;

(10) les polymères de diammonium quaternaire tels que décrits dans FR 2 320 330, 5 FR 2 270 846, FR 2 316 271, FR 2 336 434, FR 2 413 907, US 2,273,780, US 2,375,853, US 2,388,614, US 2,454,547, US 3,206,462, US 2,261,002, US 2,271,378, US 3,874,870, US 4,001,432, US 3,929,990, US 3,966,904, US 4,005,193, US 4,025,617, US 4,025,627, US 4,025,653, US 4,026,945, 10 US 4,027,020; par exemple, on peut citer ceux comprenant les motifs récurrents suivants:



dans laquelle les radicaux R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques 15 ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

(11) les polymères de poly(ammonium 20 quaternaire) constitués de motifs récurrents de formule :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un 25 groupement $-(\text{CH}_2)_r\text{-CO-}$ dans lequel r désigne un nombre

égal à 4 ou à 7, X^- est un anion. De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans US 4,157,388, US 4,702,906, US 4,719,282, EP 122 324 ;

(12) les polymères quaternaires de
5 vinylpyrrolidone et de vinylimidazole ;

(13) les polyamines du type polyéthylèneglycol (15) Tallow Polyamine (dénomination du dictionnaire CTFA) ;

(14) les polymères réticulés de sels de
10 méthacryloyloxyalkyl(C_1-C_4) trialkyl(C_1-C_4)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
15 quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de
20 méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50% en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale (Salcare® SC 92 de Ciba). On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyl oxyéthyl
25 triméthylammonium contenant environ 50% en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide (Salcare® SC 95, SC 96 de Ciba).

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

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

Le ou les polymères conditionneurs
5 substantifs amphotères susceptibles d'être présents dans la composition oxydante peuvent, eux, notamment être choisis parmi ceux comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au
10 moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ; ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de
15 sulfobétaïnes ; ou encore K et M désignent une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par
20 l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ; ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a réagi avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

25 Les polymères conditionneurs amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés, sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) les polymères résultant de la
30 copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que

plus particulièrement l'acide (méth)acrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, ou encore un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium, et d'un monomère basique

5 dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkyl-amino-alkyl-méthacrylate et acrylate, les dialkyl-amino-alkyl-méthacrylamide et acrylamide, comme décrits dans US 3,836,537. On peut citer le copolymère

10 acrylate de sodium/chlorure d'acrylamido propyl triméthyl ammonium (Polyquart KE 3033 de Cognis), le copolymère acide acrylique/chlorure de diméthyldiallyl ammonium (Merquat 280, 295, Plus 3330, de Nalco) ;

(2) les polymères comportant des motifs dérivant : a)

15 d'au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylamides N-substitués par un radical alkyle, notamment en C₂-C₁₂, b) d'au moins un monomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs (par exemple acides (méth)acrylique,

20 crotonique, itaconique, et les monoesters des acides ou anhydrides maléique, fumarique), et c) d'au moins un monomère basique tel que des esters à substituant amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides (méth)acrylique, fumarique, maléique, et le

25 produit de quaternisation du méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle. On utilise particulièrement les copolymères octylacrylamide/acrylate/butylaminoéthyl méthacrylate (Amphomer ou Lovocryl 47 par la société National

30 Starch) ;

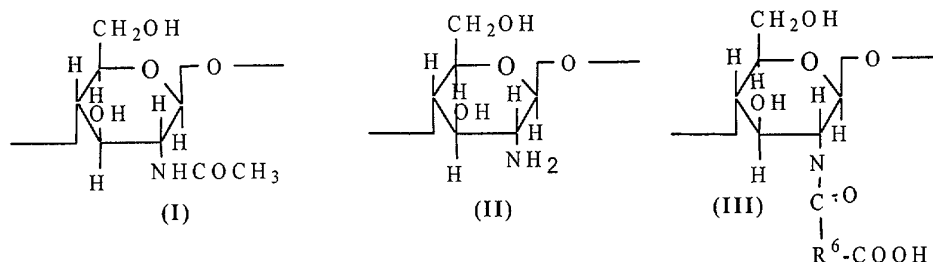
(3) les polyaminoamides réticulés et partiellement ou totalement alcoylés, dérivant de polyaminoamides de formule générale $-\text{CO}-\text{R}^5-\text{CO}-\text{Z}-$ dans laquelle R^5 est un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé ou non (par exemple les acides adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, itaconique), d'un acide monocarboxylique insaturé (comme l'acide (méth)acrylique), d'un ester d'alcool en C_1-C_6 des acides précités ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un de ces acides avec une amine bis-primaire ou secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono- ou bis-secondaire. De préférence, Z représente entre 60 et 100 moles %, le radical $-\text{NH}-[(\text{CH}_2)_x-\text{NH}]_p-$ avec $x=2$ et $p=2$ ou 3, ou $x=3$ et $p=2$; ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine; entre 0 et 40 moles % le radical ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine $-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{N}-$; entre 0 et 20 moles %, le radical $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ dérivant de l'hexaméthylène diamine. L'agent réticulant de ces polymères est un agent bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels de métaux alcalins ;

(4) les polymères comportant au moins des motifs zwitterioniques, comme par exemple le copolymère de méthacrylate de butyle/méthacrylate de diméthyl

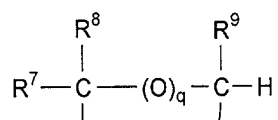
carboxy-méthyl-ammonio-éthyle (Diaformer Z301, Sandoz) ;

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules

(I), (II), (III) suivantes :



avec (I) représentant de 0 à 30%, (II) de 5 à 50% et (III) de 30 à 90% dans lequel R^6 représente un radical de formule :



10

dans laquelle q désigne zéro ou 1 ; et si $q=0$, les R^7 , R^8 , R^9 , identiques ou différents, représentent un hydrogène, un groupement méthyle, hydroxyle, acétoxy, amino, mono- ou di-alkylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alkylthio éventuellement porteur d'un groupe amino, sulfonique ; ou si $q=1$, les R^7 , R^8 , R^9 , identiques ou différents, représentent un hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides ;

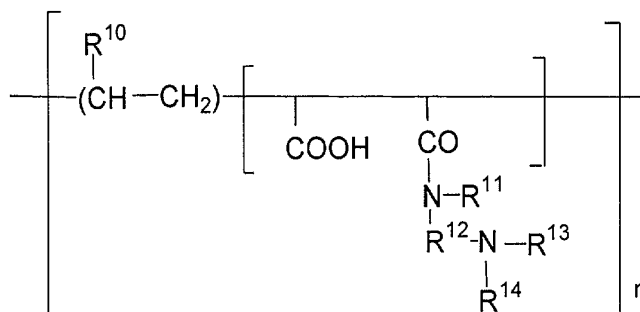
15

20

(6) les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane (Evalsan de Jan Dekker) ;

25

(7) les polymères tels que décrits dans
FR 1 400 366 :



5 dans laquelle R^{10} est un hydrogène, $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$,
phényle, R^{11} et R^{14} , identiques ou différents,
représentent un hydrogène, un radical alkyle (méthyle,
éthyle), R^{13} représente un radical alkyle (méthyle,
éthyle) ou un radical de formule $-\text{R}^{12}-\text{N}(\text{R}^{14})_2$, R^{12}
10 représentant $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, ainsi que
les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant
jusqu'à 6 atomes de carbone, r est tel que le poids
moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de
préférence entre 1000 et 1000000 ;

15 (8) les polymères amphotères du type
 $-\text{D}^1-\text{X}-\text{D}^1-\text{X}-$ choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de
l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur
les composés comportant au moins un motif de formule
20 $-\text{D}^1-\text{X}-\text{D}^1-\text{X}-\text{D}^1-$ où D^1 désigne un radical pipérazinyle et
 X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou
différents désignent un radical bivalent qui est un
radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant
jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale
25 substituée ou non par des groupements hydroxyle et
pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène,

d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, 5 alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule $-D^1-X-D^1-X-$ où D^1 désigne un radical pipérazinyle et X désigne le 10 symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs 15 radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs 20 fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude ;

(9) les copolymères alkyl(C_1-C_5)-vinyléther/anhydride maléique modifié partiellement par semi-amidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine 25 telle que la N,N-diméthyl-amino-propylamine, ou par semi-estérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

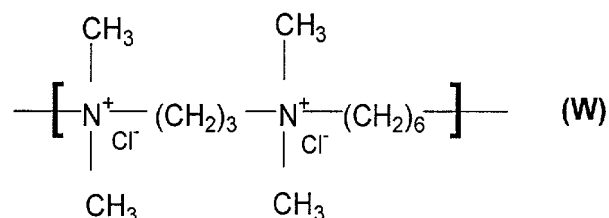
Parmi les polymères conditionneurs 30 cationiques ou amphotères utilisables, on préfère notamment :

(i) parmi les cationiques :

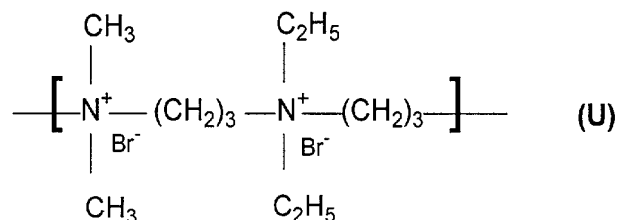
- l'homopolymère de chlorure de diméthyl-diallylammonium (Merquat 100 de Nalco);

- les copolymères de chlorure de diméthyl-diallylammonium et d'acrylamide (Merquat 2200 de Nalco);

- les polymères de type poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans FR 2 270 846, constitués de motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



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



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

- les polymères de type poly(ammonium quaternaire) de la famille (11) avec X^- désignant le chlore, et notamment ceux dont la masse moléculaire moyenne en poids est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000 ;

(ii) parmi les polymères amphotères :

- le copolymère chlorure de diméthyl-diallylammonium/acide acrylique (80/20) (Merquat 280 de Nalco-dénomination CTFA : Polyquaternium 22) ;
- 5 - le copolymère chlorure de diméthyl-diallylammonium /acide acrylique (95/5) (Merquat 295 de Nalco) ;
- le copolymère de chlorure de méthacrylamidopropyl trimonium, d'acide acrylique et
- 10 d'acrylate d'éthyle (Merquat 2001 de Nalco-dénomination CTFA : Polyquaternium 47) ;
- le terpolymère acrylamide/chlorure de diméthyldiallyl ammonium/acide acrylique (Merquat Plus 3330 de Nalco-dénomination CTFA : Polyquaternium 39).

15 Lorsque la composition réductrice comprend un ou plusieurs polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,01 à 10% en poids et, mieux encore, de 0,05 à 5% du poids total de cette composition.

20

(B) les polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe :

Plus particulièrement, la chaîne hydrophobe

25 est une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en C₆-C₃₀, comprenant éventuellement un ou plusieurs motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés).

Parmi les polymères amphiphiles cationiques

30 comportant une chaîne hydrophobe, on peut trouver des polyuréthannes cationiques ou des copolymères

cationiques comprenant des motifs vinyl lactame et en particulier vinyl pyrrolidone.

De préférence, les polymères amphiphiles comportant une chaîne hydrophobe sont de nature non ionique ou anionique.

A titre d'exemples de polymères amphiphiles non ioniques à chaîne hydrophobe, on peut citer entre autres :

(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, en C_6-C_{30} , comme les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe telle que définie auparavant, comme notamment Natrosol Plus Grade 330 CS (alkyles en C_{16} - commercialisé par la société Aqualon) ; Bermocoll EHM 100 (commercialisé par la société Berol Nobel), Amercell Polymer HM-1500 (hydroxyéthylcellulose modifiée par un groupement polyéthylène glycol (15) éther de nonylphénol - commercialisé par la société Amerchol) ;

(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe telle que définie, par exemple Jaguar XC-95/3 (chaîne alkyle en C_{14} - commercialisé par la société Rhodia Chimie) ; Esaflor HM 22 (chaîne alkyle en C_{22} - commercialisé par la société Lamberti) ; RE210-18 (chaîne alkyle en C_{14}) et RE205-1 (chaîne alkyle en C_{20}) commercialisés par la société Rhodia Chimie ;

(3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne hydrophobe telle que

définie auparavant comme par exemple Antaron ou Ganex V216 (copolymères vinylpyrrolidone/hexadécène) ; Antaron ou Ganex V220 (copolymères vinylpyrrolidone / eicosène), commercialisés par la société I.S.P ;

5 (4) les copolymères de (méth)acrylates d'alkyles en C_1-C_6 et de monomères amphiphiles comportant une chaîne hydrophobe ;

(5) les copolymères de (méth)acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne hydrophobe, tels que par exemple le
10 copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle ;

(6) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que
15 les composés Pure Thix commercialisés par la société Süd-Chemie ;

(7) les polyéthers polyuréthannes, linéaires (structure à blocs), greffés ou en étoile, comportant dans leur chaîne, au moins une séquence
20 hydrophile, généralement polyoxyéthylénée et pouvant comprendre entre 50 et 1000 motifs oxyéthylène environ, et au moins une séquence hydrophobe, qui peut comprendre des groupements aliphatiques seuls, éventuellement combinés à des enchaînements
25 cycloaliphatiques et/ou aromatiques. De préférence, les polyéthers polyuréthannes comportent au moins deux chaînes hydrophobes hydrocarbonées en C_6-C_{30} , séparées par une séquence hydrophile ; les chaînes hydrophobes pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes à
30 l'une ou plusieurs des extrémités de la ou des séquences hydrophiles.

Les polyéthers polyuréthannes comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, mais peuvent aussi comprendre des séquences hydrophiles liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

Les polyéthers polyuréthannes sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci. 271, 380-389 (1993). A titre d'exemples de polyéthers polyuréthannes, on peut citer Nuvis FX 1100 (désignation I.N.C.I. européenne et américaine "Steareth-100/PEG-136/H.M.D.I. Copolymer" commercialisé par la société Servo Delden) ; Rheolate 205, 208, 204 ou 212 (commercialisés par la société Rheox) ; Elfacos T210 (chaîne alkyle en C_{12} - C_{14}) Elfacos T212 (chaîne alkyle en C_{18}) commercialisés par la société Akzo.

Les polymères amphiphiles anioniques à chaîne hydrophobe, susceptibles d'être mis en œuvre comportent au moins à titre de chaîne hydrophobe, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en C_8 - C_{30} .

Plus particulièrement les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins une chaîne hydrophobe, réticulés ou non, comprennent au moins un motif hydrophile dérivé d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une fonction acide carboxylique, ou une fonction acide sulfonique, libre ou partiellement ou totalement neutralisée, et au moins un motif hydrophobe dérivé d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe, et éventuellement au moins un

motif de réticulation dérivés d'un ou plusieurs monomères polyinsaturés.

Des polymères amphiphiles anioniques du type décrit ci-dessus sont décrits et préparés, par exemple dans les brevets US 3,915,921 et US 4,509,949 (copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylates d'alkyles en C₁₀-C₃₀) ou dans le brevet EP 216 479 (copolymères d'acide (méth)acrylique et d'éthers allyliques d'alcools gras).

Les polymères amphiphiles comportant au moins un groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et au moins une partie hydrophobe sont, par exemple, décrits dans FR 00 16954 et FR 01 00328 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

On peut citer plus particulièrement parmi eux le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique (AMPS)/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude, le copolymère réticulé par du méthylène-bis-acrylamide constitué de 75% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH₃ et de 25% en poids de motifs acrylate de Genapol T-250, le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 90% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH₃ et de 10% en poids de motifs méthacrylate de Genapol T-250, ou le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH₃ et de 20% en poids de motifs méthacrylate de Genapol T-250.

On peut citer à titre d'exemples de polymères préférés, Carbopol ETD-2020 (copolymère acide acrylique/méthacrylate d'alkyle en C₁₀-C₃₀, réticulé -

commercialisé par la société Noveon) ; Carbopol 1382, Pemulen TR1, Pemulen TR2 (copolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C₁₀-C₃₀, réticulés - commercialisés par la société Noveon) le copolymère
 5 acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné (55/35/10); le copolymère acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de béhényle oxyéthyléné 25 OE (Aculyn 28 commercialisé par Rohm & Haas) et le copolymère réticulé acide
 10 méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéareth-10 allyl éther.

Lorsque la composition réductrice comprend un ou polymères amphiphiles à chaîne hydrophobe, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,05 à
 15 20 % en poids et, mieux encore, de 0,1 à 10 % du poids total de cette composition.

(C) les agents tensioactifs :

Le ou les agents tensioactifs susceptibles
 20 d'être présents dans la composition réductrice peuvent être indifféremment choisis parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et cationiques.

Des agents tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères ou cationiques convenant à la mise
 25 en œuvre de l'invention sont notamment les suivants :

• tensioactifs anioniques :

A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques susceptibles d'être utilisés, seuls ou en mélanges, on peut citer les sels, en particulier les
 30 sels alcalins (sels de sodium, sels de magnésium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools, ...) des

composés suivants : alkylsulfates, alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, 5 α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; alkyl(C₆-C₂₄)sulfosuccinates, alkyl(C₆-C₂₄)éthersulfosuccinates, alkyl(C₆-C₂₄)amidesulfosuccinates, alkyl(C₆-C₂₄)sulfoacétates ; acyl(C₆-C₂₄)sarcosinates et acyl(C₆-C₂₄)glutamates.

10 On peut aussi citer les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylpolyglucoside citrates, les alkylpolyglucoside tartrates, les alkylpolyglucoside sulfosuccinates et les alkylpolyglucoside sulfosuccinamates ; les acyl- 15 iséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces composés comportant, de préférence, de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryle désignant, de préférence, un groupement phényle ou benzyle.

20 Sont également utilisables les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique et stéarique, des acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyllactylates dont le radical acyle comporte de 8 à 20 25 atomes de carbone ; les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ; les acides alkyl(C₆-C₂₄)éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄)amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupes 30 oxydes d'alkylène et, plus spécialement oxydes d'éthylène, et leurs mélanges.

- tensioactifs non ioniques :

Les agents tensioactifs non ioniques sont des composés bien connus en eux-mêmes (voir, par exemple, le "Handbook of Surfactants", M.R. PORTER, Ed. Blackie & Son, Glasgow and London, 1991, 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique.

Ainsi, utilisés seuls ou en mélanges, ils peuvent notamment être choisis parmi les alcools, les α -diols, les alkylphénols polyéthoxylés et polypropoxylés ayant une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupes oxydes d'éthylène ou oxydes de propylène pouvant être notamment de 2 à 50 ; les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, les amides gras polyéthoxylés ayant, de préférence, de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 et, plus spécialement, de 1,5 à 4, groupes glycérol ; les esters d'acide gras du sorbitan oxyéthylénés comportant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol ; les alkylpolyglycosides ; les dérivés de N-alkyl glucamine et les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl(C₁₀-C₁₄) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

- tensioactifs amphotères :

Les agents tensioactifs amphotères (ou zwitterioniques), dont la nature ne revêt pas de caractère critique dans le cadre de la présente

invention, peuvent notamment être choisis, seuls ou en mélanges, parmi les dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques dont le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 18
5 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant, par exemple un carboxylate, un sulfonate, un sulfate, un phosphate ou un phosphonate.

On peut également citer les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les sulfobétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amido-
10 alkyl(C₁-C₆)bétaines et les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₆)sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut notamment citer les composés commercialisés par la
15 société Rhodia Chimie sous la dénomination commerciale Miranol[®], qui sont décrits dans US 2,528,378 et US 2,781,354 et qui sont classés dans le Dictionnaire CTFA, 5^{ème} édition, 1993, sous les désignations anglo-saxonnes "disodium cocoamphodiacetate", "disodium
20 lauroamphodiacetate", "disodium caprylamphodiacetate", "disodium capryloamphodiacetate", "disodium cocoamphodipropionate", "disodium lauroamphodipropionate", "disodium caprylamphodipropionate", "disodium capryloamphodipropionate", "lauroamphodiproponic acid" et
25 "cocoamphodipropionic acid".

• tensioactifs cationiques :

Comme agents tensioactifs cationiques aptes à être utilisés seuls ou en mélanges, on peut citer les sels d'amines grasses primaires, secondaires et
30 tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures et les

bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyl-
trialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de tri-
alkylhydroxyalkylammonium et d'alkylpyridinium ; les
dérivés d'imidazoline et les oxydes d'amines à
5 caractère cationique.

Lorsque la composition réductrice comprend
un ou plusieurs agents tensioactifs, alors celui-ci ou
ceux-ci représentent généralement de 0,01 à 40% en
poids et, mieux encore, de 0,1 à 30% du poids total de
10 cette composition.

(D) les agents d'ajustement de la rhéologie autres que
les polymères (B) :

Au sens de la présente invention, on entend
15 par "agent d'ajustement de la rhéologie", tout composé
propre à conférer une viscosité à la composition
réductrice telle que, une fois appliquée sur des fibres
kératiniques, cette dernière ne coule pas et reste
parfaitement localisée au point d'application.

20 Notons que ledit agent est dépourvu de
chaîne hydrophobe, c'est-à-dire de chaîne
hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non,
linéaire ou ramifiée, en C₈-C₃₀, comprenant
éventuellement un ou plusieurs motifs oxyalkylénés
25 (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés).

Le ou les agents d'ajustement de la
rhéologie susceptibles d'être présents dans la
composition réductrice sont des polymères d'origine
naturelle ou les polymères synthétiques, et sont
30 avantageusement choisis parmi ceux utilisés
classiquement dans le domaine cosmétique.

Comme exemples de polymères synthétiques, on peut citer, la polyvinylpyrrolidone, l'acide polyacrylique, le polyacrylamide, l'acide poly-2-acrylamidopropanesulfonique non réticulé (Simugel EG de la société SEPPIC), l'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique réticulé, libre ou partiellement neutralisé par l'ammoniaque (Hostacerin AMPS de Clariant), des mélanges d'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique non réticulé avec des éthers d'hydroxyalkylcellulose ou avec des poly(oxyde d'éthylène) tels que décrits dans le brevet US 4,540,510 ; des mélanges d'acide poly(méth)acrylamido-alkyl(C₁-C₄)-sulfonique, de préférence réticulé, avec un copolymère réticulé de l'anhydride maléique et d'un alkyl(C₁-C₅)vinyléther (Hostacerin AMPS/Stabileze QM de la société ISF).

Les polymères épaississants d'origine naturelle sont de préférence des polymères comportant au moins un motif sucre, comme les gommes de guar non ioniques, modifiées ou non par des groupements hydroxyalkyle en C₁-C₆ ; les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de sclérogucane ou de xanthane ; les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabique, ghatti, karaya, tragacathe, carraghénanne, agar et caroube ; les pectines ; les alginates ; les amidons ; les hydroxyalkyl(C₁-C₆)celluloses et carboxyalkyl(C₁-C₆)celluloses.

Notons que les termes "motif sucre" désignent une portion monosaccharidique (c'est-à-dire monosaccharide ou oside ou sucre simple), une portion

oligosaccharidique (chaînes courtes formées de l'enchaînement d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes) ou une portion polysaccharidique [longues chaînes constituées d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes, c'est-à-dire polyholosides ou polyosides]. Les unités saccharidiques peuvent être en outre substituées par des radicaux alkyle, ou hydroxyalkyle, ou alcoxy, ou acyloxy, ou carboxyle, les radicaux alkyle en C₁-C₄.

10 A titre d'exemples de gommes de guar non ioniques non modifiées, on peut citer entre autres Guargel D/15 (Noveon) ; Vidogum GH 175 (Unipeptine), Meypro-Guar 50 et Jaguar C (Meyhall/Rhodia Chimie) ; et à titre de gommes de guar non ioniques modifiées, 15 Jaguar HP8, HP60, HP120, DC 293, HP 105 (Meyhall/Rhodia Chimie) ; Galactasol 4H4FD2 (Aqualon).

Les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne, végétale sont bien connues de l'homme de l'art et décrites notamment dans l'ouvrage de Robert L. Davidson intitulé "Handbook of Water soluble gums and 20 resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

Parmi ces gommes, citons les scléroglycannes comme notamment Actigum CS de Sanofi Bio Industries ; Amigel de Alban Muller International, ainsi que les 25 scléroglycannes traités au glyoxal décrits dans FR 2 633 940) ; les gommes xanthanes comme Keltrol, Keltrol T, Keltrol Tf, Keltrol Bt, Keltrol Rd, Keltrol Cg (Nutrasweet Kelco), Rhodicare S, Rhodicare H (Rhodia Chimie) ; les dérivés d'amidon comme Primogel (Avebe) ; 30 les hydroxyéthylcelluloses telles que Cellosize QP3L, QP4400H, QP30000H, HEC30000A, Polymer PCG10 (Amerchol),

Natrosol 250HHR, 250MR, 250M, 250HHXR, 250HHX, 250HR, HX (Hercules), Tylose H1000 (Hoechst) ; les hydroxypropylcelluloses comme Klucel EF, H, LHF, MF, G (Aqualon) ; les carboxyméthylcelluloses comme Blanose 5 7M8/SF, raffinée 7M, 7LF, 7MF, 9M31F, 12M31XP, 12M31P, 9M31XF, 7H, 7M31, 7H3SXF (Aqualon), Aquasorb A500 (Hercules), Ambergum 1221 (Hercules), Cellogen HP810A, HP6HS9 (Montello), Primellose (Avebe).

La composition peut de plus comprendre, en 10 remplacement ou en association avec au moins un agent d'ajustement de la rhéologie, au moins un alkylamide d'acide carboxylique en C₆-C₃₀, linéaire ou non, saturé ou non, et portant éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle.

15 Par ailleurs, l'azote du groupement amide peut être mono- ou disubstitué. Il est de préférence monosubstitué.

L'amide peut comprendre de 1 à 20 motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), de 20 préférence, oxyéthylénés.

Lorsque la composition réductrice comprend un ou plusieurs agents d'ajustement de la rhéologie, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,05 à 20% en poids et, mieux encore, de 0,1 à 10% du 25 poids total de cette composition.

(E) les agents d'ajustement du pH :

Le pH de la composition réductrice peut être compris entre 1,5 et 12.

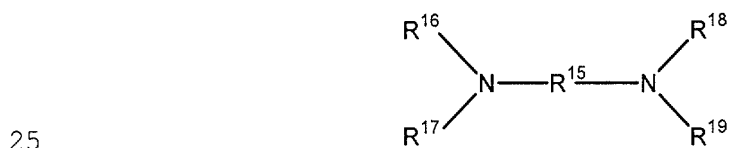
30 Toutefois, on préfère que ce pH soit compris entre 1,5 et 10 et, mieux encore, entre 1,5 et

7 dans le cas où la composition réductrice est destinée à la décoloration de fibres kératiniques, et qu'il soit compris entre 6 et 12 et, de préférence, entre 7 et 11 lorsque ladite composition est destinée à la
5 déformation permanente de fibres kératiniques.

De telles valeurs de pH peuvent être obtenues au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants.

A titre d'exemples d'agents acidifiants
10 susceptibles d'être utilisés, on peut citer les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide orthophosphorique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide borique et les acides
15 sulfoniques.

Les agents alcalinisants peuvent, eux, être notamment choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates alcalins ou d'ammonium, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs
20 dérivés, les hydroxyalkylamines, les éthylène-diamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés répondant à la formule (XIX) suivante :



(XIX)

dans laquelle :

- R^{15} est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; tandis que
- R^{16} , R^{17} , R^{18} et R^{19} , qui sont identiques ou
5 différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 .

Lorsque la composition réductrice comprend un ou plusieurs agents acidifiants ou un ou plusieurs
10 agents alcalinisants, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,01 à 30% en poids du poids total de cette composition.

(F) les solvants :

15 Les solvants susceptibles d'être présents dans la composition réductrice sont notamment l'eau et des mélanges composés d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, ce ou ces solvants organiques pouvant être en
20 particulier des alcools tels que l'éthanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool phényl-éthylque ou l'alcool cétylique, des polyols comme le propylèneglycol et le glycérol ; des éthers de glycols comme les éthers monométhylque, monoéthylque et
25 monobutylque d'éthylèneglycol, ainsi que des alkyl-éthers de glycols comme le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol.

Ce ou ses solvants organiques, lorsqu'ils sont présents dans la composition réductrice,
30 représentent généralement de 0,5 à 20% en poids et,

mieux encore, de 2 à 10% en poids du poids total de cette composition.

La composition réductrice peut encore comprendre, selon l'usage auquel elle est destinée et
5 les propriétés particulières que l'on souhaite lui conférer en fonction de cet usage, un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les charges minérales ou organiques telles que la silice ou les argiles, les
liants tels que la vinylpyrrolidone, les huiles ou les
10 cires, les polyalkylèneglycols ou les dérivés de polyalkylèneglycols, les lubrifiants tels que les stéarates de polyols ou les stéarates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les agents antimousse, les silicones volatiles ou non volatiles, cycliques,
15 linéaires ou ramifiées, et éventuellement modifiées, notamment par des groupements amines, les agents colorants, les agents matifiants comme les oxydes de titane, les conservateurs, et/ou les parfums.

Chacun de ces adjuvants peut représenter,
20 lorsqu'il est présent dans la composition réductrice, jusqu'à 30% en poids du poids total de cette composition.

Conformément à l'invention, la composition réductrice est, de préférence, destinée à la
25 décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, de cheveux.

L'utilisation des composés de formule (I) en tant qu'agents complexants dans des compositions
30 pour la décoloration ou la déformation permanente de

fibres kératiniques, et notamment de fibres capillaires, présente de nombreux avantages.

En effet, non seulement ces composés manifestent de remarquables propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques et réduisent, ainsi, considérablement le risque de voir la décoloration ou la déformation permanente s'accompagner d'effets indésirables du type cassure des cheveux ou brûlures du cuir chevelu, mais il s'avère qu'ils sont, de plus, très solubles dans l'eau et stables en milieu aqueux, compatibles avec l'ensemble des composés susceptibles d'entrer dans la constitution de compositions réductrices à visée capillaire, très bien tolérés par la peau, biodégradables, et relativement peu onéreux.

L'invention a également pour objet une composition réductrice pour la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques, comprenant au moins un agent réducteur, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend de plus au moins un composé répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent, issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium,

à la condition que, lorsque R est égal à CH_2OH , ledit agent réducteur est choisi parmi la cystéine, la cystéamine, leurs sels et leurs esters, les sulfites, les sulfinates et les réductones.

5 Il est rappelé que les réductones sont plus particulièrement choisies parmi l'acide ascorbique, l'acide érythorbique, leurs sels ou leurs esters.

Le cation monovalent ou divalent est, de préférence, choisi dans le groupe constitué par les
10 cations monovalents de métaux alcalins, les cations divalents de métaux alcalino-terreux, les cations divalents de métaux de transition, les cations monovalents issus d'amines organiques ou d'ammonium.

Comme précédemment, lorsque R représente un
15 groupe CH_2OH , alors le ou les composés de formule (I) sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par l'acide gluconique, ses sels de métaux alcalins, ses sels de métaux alcalino-terreux, ses sels de métaux de transition, ses sels d'amines organiques, ses sels
20 d'ammonium, et leurs mélanges.

Plus préférentiellement, le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, le gluconate de sodium, le gluconate de potassium, le gluconate de calcium
25 anhydre, le gluconate de calcium monohydraté, le borogluconate de calcium, le gluconate de magnésium, le gluconate de fer, le gluconate de manganèse, le gluconate de zinc et le gluconate de cuivre.

Lorsque R représente un groupe CO_2X , alors
30 le ou les composés de formule (I) sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par l'acide mucique,

l'acide glucarique, l'acide mannarique, leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition, et leurs mélanges, auquel cas le ou les agents réducteurs sont, de
5 préférence, choisis parmi les réductones et en particulier l'acide ascorbique, l'acide érythorbique, leurs sels et leurs esters, les thiols, et en particulier l'acide thioglycolique, l'acide thio-
diglycolique, l'acide thiolactique, la cystéamine, la
10 cystéine, leurs sels et leurs esters, les sulfites et les sulfinates.

De manière particulièrement préférée, le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'acide gluconique et l'acide mucique.

15 Conformément à l'invention, on préfère notamment les compositions réductrices comprenant :

- de l'acide gluconique et/ou de l'acide mucique en tant qu'agent(s) complexant(s), et de l'acide ascorbique et/ou du sulfite de sodium et/ou de
20 l'hydroxyméthane sulfinat de sodium en tant qu'agent(s) réducteur(s) ;

- de l'acide mucique en tant qu'agent complexant, et de l'acide thioglycolique et/ou de l'acide thiolactique et/ou de la cystéine en tant
25 qu'agent(s) réducteur(s).

De manière encore plus préférée, le composé de formule (I) est l'acide mucique.

Dans tous les cas, le ou les composés de formule (I) représentent, de préférence, de 0,001 à 10%
30 en poids et, mieux encore, de 0,001 à 5% en poids du poids total de la composition réductrice, tandis que le

ou les agents réducteurs représentent, avantageusement, de 0,1 à 30% en poids et, mieux encore, de 0,5 à 20% en poids du poids total de cette composition.

Comme précédemment, la composition
5 réductrice comprend de préférence, en plus du ou des composés de formule (I) et du ou des agents réducteurs, un ou plusieurs : (A) polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, et/ou (B) polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou
10 amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, et/ou (C) agents tensioactifs, et/ou (D) agents d'ajustement de la rhéologie différents des polymères (B), et/ou (E) agents d'ajustement du pH, et/ou (F) solvants.

Ces polymères, agents tensioactifs, agents
15 d'ajustement de la rhéologie, agents d'ajustement du pH et solvants peuvent être choisis parmi ceux énumérés ci-avant et sont, de préférence, présents dans la composition réductrice dans des proportions analogues à celles précédemment indiquées.

20 Selon l'usage auquel elle est destinée et les propriétés particulières que l'on souhaite lui conférer, la composition réductrice peut encore comprendre un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les charges minérales ou organiques, les liants, les
25 lubrifiants, les agents antimousse, les silicones, les agents colorants, les agents matifiants, les conservateurs, et/ou les parfums.

L'invention a aussi pour objet un procédé de décoloration ou de déformation permanente de fibres
30 kératiniques, comprenant les étapes consistant à :

a) appliquer sur les fibres kératiniques une composition réductrice telle que précédemment définie ;

5 b) laisser reposer la composition réductrice sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la décoloration ou la déformation recherchée ;

c) rincer les fibres kératiniques pour en éliminer la composition réductrice ;

10 d) laver les fibres kératiniques une ou plusieurs fois, les rincer après chaque lavage et, éventuellement, les sécher ;

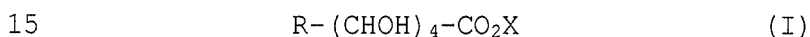
ledit procédé comprenant de plus, entre les étapes c) et d), dans le cas d'une déformation permanente, les
15 étapes consistant à : i) appliquer sur les fibres kératiniques une composition oxydante, par exemple à base de peroxyde d'hydrogène ; ii) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la déformation
20 recherchée ; et iii) rincer les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition oxydante.

A l'étape b), le temps pendant lequel on laisse la composition réductrice reposer sur les fibres kératiniques peut varier de 1 à 60 minutes, mais est,
25 de préférence, compris entre 10 et 45 minutes, tandis que, à l'étape ii), le temps de repos de la composition oxydante sur les fibres kératiniques est de l'ordre de 1 à 20 minutes et, de préférence, de 1 à 10 minutes.

Dans le cas d'une déformation permanente,
30 des moyens mécaniques de mise sous tension des fibres kératiniques tels que des bigoudis, peuvent être

utilisés avant, pendant ou après application de la composition réductrice et être ôtés avant ou après le rinçage de la composition oxydante.

L'invention a aussi pour objet un
5 dispositif ou "kit" pour la décoloration de fibres
kératiniques, comprenant au moins deux compositions A
et B destinées à être mélangées ensemble pour obtenir
une composition réductrice prête à l'emploi, ledit
dispositif étant caractérisé en ce que l'une au moins
10 des compositions A et B contient un ou plusieurs agents
réducteurs, et l'une au moins des compositions A et B
contient un ou plusieurs composés répondant à la
formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation
20 monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin,
d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de
transition, d'une amine organique, ou un cation
ammonium,

à la condition que, lorsque R est égal à CH_2OH , ledit
25 agent réducteur est choisi parmi la cystéine, la
cystéamine, leurs sels et leurs esters, les sulfites,
les sulfinates et les réductones.

L'invention a encore pour objet un
dispositif ou "kit" pour la déformation permanente de
30 fibres kératiniques, comprenant, d'une part, soit une
composition A, soit au moins deux compositions A' et B'

destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une composition réductrice prête à l'emploi, et, d'autre part, une composition oxydante C prête à l'emploi ou au moins deux compositions D et E destinées à être
5 mélangées ensemble pour obtenir une composition oxydante prête à l'emploi, ledit dispositif étant caractérisé en ce que, soit la composition A, soit l'une au moins des compositions A' et B' contient un ou plusieurs agents réducteurs, et, soit la composition A,
10 soit l'une au moins des compositions A' et B' contient au moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :



15

dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin,
20 d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium,

à la condition que, lorsque R est égal à CH_2OH , ledit agent réducteur est choisi parmi la cystéine, la
25 cystéamine, leurs sels et leurs esters, les sulfites, les sulfinates et les réductones.

Que les dispositifs soient destinés à la décoloration ou à la déformation permanente, les compositions A, A' et B' peuvent être des solutions ou
30 se présenter, l'une sous la forme d'une poudre ou d'une

crème, et l'autre sous la forme d'une composition aqueuse.

L'invention a, en outre, pour objet l'utilisation d'une composition réductrice, d'un
5 procédé de décoloration ou de déformation permanente, ou d'un dispositif tels que précédemment définis pour la décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, de cheveux.

10 Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui se réfère à des exemples de réalisation de compositions réductrices pour la décoloration d'une part, et pour la
15 déformation permanente d'autre part, de fibres kératiniques.

Il va de soi que ces exemples sont donnés à titre illustratif et en aucun cas limitatif de l'objet de l'invention.

20

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1 : compositions réductrices prêtes à l'emploi pour la décoloration de fibres kératiniques

On a préparé trois compositions réductrices
25 prêtes à l'emploi - respectivement A, B et C - pour la décoloration de fibres kératiniques. Leur composition qualitative et quantitative est présentée dans le tableau I ci-après, dans lequel les quantités des différents constituants sont exprimées en grammes.

TABLEAU I

Constituants	A	B	C
Hydroxyméthane sulfinat de Na	7	7	---
Acide ascorbique	---	---	10
Sulfite de sodium	---	---	3
Alcool cétylique	3	3	3
Laurylsulfate de Na	0,7	0,7	0,5
Alcool benzylique	2	2	2
Propylèneglycol	10	10	10
Acide mucique*	---	0,02	0,03
Solution aqueuse à 50% d'acide gluconique**	0,1	---	---
Solution aqueuse à 85% de H_2PO_4	q.s.p. pH = 2,7		
Eau	q.s.p. 100 g		

* Mucilance - Société SOLIANCE

** Gluconal® GA-50-SG - Société AKZO NOBEL

Les compositions A, B et C ont été appliquées, dans un rapport de bain de 10 g de composition pour 1 g de cheveux, sur des cheveux
5 naturellement gris (à 90% de cheveux blancs) et préalablement teintés par la nuance 6.66 de la gamme l'OREAL MAJIROUGE®.

Après 30 minutes de pose, les cheveux ont été rincés abondamment à l'eau, puis traités par une
10 solution aqueuse de H_2O_2 à 3% pendant 2 minutes au terme desquelles les cheveux ont été à nouveau rincés abondamment à l'eau. Les cheveux ont été alors lavés avec un shampooin standard, puis séchés au sèche-cheveux.

15 On a observé une décoloration puissante et homogène des cheveux traités par les compositions A, B et C. En effet, dans les trois cas, les reflets rouges intenses conférés par la teinture ont pratiquement totalement disparu, laissant apparaître à nouveau les
20 cheveux presque tels qu'ils étaient avant de subir cette teinture.

EXEMPLE 2 : compositions réductrices prêtes à l'emploi pour la déformation permanente de fibres kératiniques

25 On a préparé deux compositions réductrices prêtes à l'emploi - respectivement D et E - pour la déformation permanente de fibres kératiniques. Leur composition qualitative et quantitative est présentée dans le tableau II ci-après, dans lequel les quantités
30 des différents constituants sont exprimées en grammes.

TABLEAU II

Constituants	D	E
Acide thioglycolique	9,2	9,2
Solution aqueuse à 20% de NH ₃	9,3	9,3
Carbonate d'ammonium	4,5	4,5
Solution aqueuse à 30% de cocoylamidopropylbétaine/ monolaurate de glycérol (25:5)	1,3	1,3
Solution aqueuse à 60% d'un polymère cationique de formule W	1,7	1,7
Acide mucique*	0,03	---
Solution aqueuse à 50% d'acide gluconique**	---	1
Eau	q.s.p. 100 g	

* Mucilance - Société SOLIANCE

5 ** Gluconal® GA-50-SG - Société AKZO NOBEL

Les compositions D et E ont été appliquées sur des cheveux humides préalablement enroulés sur des bigoudis de 9 mm de diamètre.

Après 15 minutes de pose, les cheveux ont
5 été rincés abondamment à l'eau, puis traités par une solution aqueuse de H_2O_2 à 8 volumes et de pH 3 pendant 5 minutes au terme desquelles les cheveux ont été rincés une nouvelle fois abondamment à l'eau.

Les bigoudis ont été alors otés et les
10 cheveux séchés.

Ces cheveux, qu'ils aient été traités par la composition D ou la composition E, ont présenté une belle frisure homogène.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'au moins un composé
répondant à la formule générale (I) suivante :

5



dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- 10 • X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium,

15 dans une composition réductrice pour la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques, pour complexer les cations métalliques présents dans cette composition et/ou sur les fibres kératiniques sur lesquelles ladite composition est destinée à être
20 appliquée.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le cation monovalent ou divalent est choisi dans le groupe constitué par les cations
25 monovalents de métaux alcalins, les cations divalents de métaux alcalino-terreux, les cations divalents de métaux de transition, et les cations monovalents issus d'amines organiques ou d'ammonium.

30 3. Utilisation selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle le ou les composés de

formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, ses sels de métaux alcalins, ses sels de métaux alcalino-terreux, ses sels de métaux de transition, ses sels d'amines organiques, ses sels d'ammonium, et leurs mélanges.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, le gluconate de sodium, le gluconate de potassium, le gluconate de calcium anhydre, le gluconate de calcium monohydraté, le borogluconate de calcium, le gluconate de magnésium, le gluconate de fer, le gluconate de manganèse, le gluconate de zinc et le gluconate de cuivre.

5. Utilisation selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide mucique, l'acide glucarique, l'acide mannarique, leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition, leurs sels d'amines organiques, leurs sels d'ammonium, et leurs mélanges.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'acide gluconique et l'acide mucique.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 10% en poids du poids total de la composition réductrice.

5

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 5% en poids du poids total de la composition réductrice.

10

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition réductrice comprend un ou plusieurs agents réducteurs choisis dans le groupe constitué par les réductones, leurs sels et leurs esters, les sulfites et les sulfinates.

15

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la composition réductrice comprend un ou plusieurs agents réducteurs choisis dans le groupe constitué par les thiols, leurs sels et leurs esters, les sulfites et les sulfinates.

20

11. Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle le ou les agents réducteurs sont choisis dans le groupe constitué par l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, la cystéine, la cystéamine, leurs sels et leurs esters.

25

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans laquelle le ou les agents

30

réducteurs représentent de 0,1 à 30% en poids du poids total de la composition réductrice.

13. Utilisation selon l'une quelconque des
5 revendications 9 à 12, dans laquelle le ou les agents réducteurs représentent de 0,5 à 20% en poids du poids total de la composition réductrice.

14. Utilisation selon l'une quelconque des
10 revendications précédentes, dans laquelle la composition réductrice comprend, de plus, un ou plusieurs polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, dans des proportions de 0,01 à 10% en poids et, de préférence, de 0,05 à 5% en poids du poids total
15 de ladite composition.

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition réductrice comprend, de plus, un ou
20 plusieurs polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, dans des proportions de 0,05 à 20% en poids et, de préférence, de 0,1 à 10% en poids du poids total de ladite composition.

25

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition réductrice comprend, de plus, un ou
plusieurs agents tensioactifs, dans des proportions de
30 0,01 à 40% en poids et, de préférence, de 0,1 à 30% en poids du poids total de ladite composition.

17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition réductrice comprend, de plus, un ou
5 plusieurs agents d'ajustement de la rhéologie différents des polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, dans des proportions de 0,05 à 20% en poids et, de préférence, de 0,1 à 10% en poids du
10 poids total de ladite composition.

18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition réductrice comprend, de plus, un ou
15 plusieurs agents acidifiants ou alcalinisants, dans des proportions de 0,01 à 30% en poids du poids total de ladite composition.

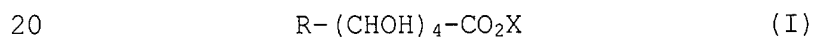
19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition réductrice comprend, de plus, un ou
20 plusieurs solvants choisis dans le groupe constitué par l'eau et les mélanges composés d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques acceptables sur le plan
25 cosmétique, ce ou ces solvants représentant de 0,5 à 20% en poids et, de préférence, de 2 à 10% en poids du poids total de ladite composition.

20. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition réductrice comprend, de plus, un ou
30 revendications précédentes, dans laquelle la composition réductrice comprend, de plus, un ou

plusieurs adjuvants choisis dans le groupe constitué par les charges minérales ou organiques, les liants, les lubrifiants, les agents antimousse, les silicones, les agents colorants, les agents matifiants, les conservateurs et les parfums.

21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition réductrice est une composition destinée à la décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques humaines et, de préférence, de cheveux.

22. Composition réductrice pour la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques, comprenant au moins un agent réducteur, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus au moins un composé répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium,

à la condition que, lorsque R est égal à CH_2OH , ledit agent réducteur est choisi parmi la cystéine, la

cystéamine, leurs sels et leurs esters, les sulfites, les sulfinates et les réductones.

23. Composition selon la revendication 22,
5 caractérisée en ce que le cation monovalent ou divalent est choisi dans le groupe constitué par les cations monovalents de métaux alcalins, les cations divalents de métaux alcalino-terreux, les cations divalents de métaux de transition, et les cations monovalents issus
10 d'amines organiques ou d'ammonium.

24. Composition selon la revendication 22 ou la revendication 23, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe
15 constitué par l'acide gluconique, ses sels de métaux alcalins, ses sels de métaux alcalino-terreux, ses sels de métaux de transition, ses sels d'amines organiques, ses sels d'ammonium, et leurs mélanges.

20 25. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, le gluconate de sodium, le gluconate de potassium, le gluconate de calcium anhydre, le gluconate de calcium monohydraté,
25 le borogluconate de calcium, le gluconate de magnésium, le gluconate de fer, le gluconate de manganèse, le gluconate de zinc et le gluconate de cuivre.

30 26. Composition selon la revendication 22 ou la revendication 23, caractérisée en ce que le ou

les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide mucique, l'acide glucarique, l'acide mannarique, leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition, leurs sels d'amines organiques, leurs sels d'ammonium, et leurs mélanges.

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs sont choisis dans le groupe constitué par les réductones, les thiols, leurs sels et leurs esters, les sulfites et les sulfinates.

28. Composition selon la revendication 22 ou la revendication 23, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'acide gluconique et l'acide mucique.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'acide gluconique et/ou de l'acide mucique en tant qu'agent(s) complexant(s) et de l'acide ascorbique et/ou du sulfite de sodium et/ou de l'hydroxyméthane sulfinatate de sodium en tant qu'agent(s) réducteur(s).

30. Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'acide mucique en tant qu'agent complexant et de l'acide thio-glycolique et/ou de la cystéine et/ou de l'acide lactique en tant qu'agent(s) réducteur(s).

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 30, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 10% en poids et, de préférence, de 0,001 à 5% en poids du poids total de ladite composition.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 31, caractérisée en ce que le ou les agents réducteurs représentent de 0,1 à 30% en poids et, de préférence, de 0,5 à 20% en poids du poids total de ladite composition.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 32, caractérisée en ce qu'elle comprend, de plus, un ou plusieurs constituants choisis dans le groupe constitué par les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, les polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, les agents tensioactifs, les agents d'ajustement de la rhéologie différents des polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, les agents d'ajustement du pH et les solvants.

25

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 33, caractérisée en ce qu'elle comprend, de plus, un ou plusieurs adjuvants choisis dans le groupe constitué par les charges minérales ou organiques, les liants, les lubrifiants, les agents

30

antimousse, les silicones, les agents colorants, les agents matifiants, les conservateurs et les parfums.

35. Procédé de décoloration ou de
5 déformation permanente de fibres kératiniques, comprenant les étapes consistant à :

a) appliquer sur les fibres kératiniques une composition réductrice selon l'une quelconque des revendications 22 à 34 ;

10 b) laisser reposer la composition réductrice sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la décoloration ou la déformation recherchée ;

c) rincer les fibres kératiniques pour en
15 éliminer la composition réductrice ;

d) laver les fibres kératiniques une ou plusieurs fois, les rincer après chaque lavage et, éventuellement, les sécher ;
ledit procédé comprenant de plus, entre les étapes c)
20 et d), dans le cas d'une déformation permanente, les étapes consistant à : i) appliquer sur les fibres kératiniques une composition oxydante ; ii) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la
25 fixation de la déformation recherchée ; et iii) rincer les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition oxydante.

36. Dispositif ou "kit" pour la
30 décoloration de fibres kératiniques, comprenant au moins deux compositions A et B destinées à être

mélangées ensemble pour obtenir une composition réductrice prête à l'emploi, caractérisé en ce que l'une au moins des compositions A et B contient un ou plusieurs agents réducteurs, et l'une au moins des
 5 compositions A et B contient un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :



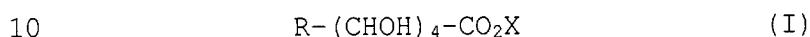
10 dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de
 15 transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium,

à la condition que, lorsque R est égal à CH_2OH , ledit agent réducteur est choisi parmi la cystéine, la cystéamine, leurs sels et leurs esters, les sulfites,
 20 les sulfinates et les réductones.

37. Dispositif ou "kit" pour la déformation permanente de fibres kératiniques, comprenant, d'une part, soit une composition A, soit au moins deux
 25 compositions A' et B' destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une composition réductrice prête à l'emploi, soit une composition A, soit au moins deux compositions A' et B' destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une composition réductrice prête
 30 à l'emploi et, d'autre part, une composition oxydante C prête à l'emploi ou au moins deux compositions D et E

destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une composition oxydante prête à l'emploi, caractérisé en ce que, soit la composition A, soit l'une au moins des compositions A' et B' contient un ou plusieurs agents
5 réducteurs, et soit la composition A, soit l'une au moins des compositions A' et B' contient au moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation
15 monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium,

à la condition que, lorsque R est égal à CH_2OH , ledit
20 agent réducteur est choisi parmi la cystéine, la cystéamine, leurs sels et leurs esters, les sulfites, les sulfinates et les réductones.

38. Utilisation d'une composition selon
25 dans l'une quelconque des revendications 22 à 34, ou d'un procédé selon la revendication 35, ou d'une trousse selon la revendication 36 ou la revendication 37, pour la décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques humaines et, plus spécialement,
30 de cheveux.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 631494
FR 0350065

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2001/008031 A1 (CANNELL DAVID W ET AL) 19 juillet 2001 (2001-07-19) * alinéa [0042]; exemple 1 *	22-34	A61K7/13

X	EP 0 531 111 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 10 mars 1993 (1993-03-10) * page 10 *	22-34	

X	EP 0 375 388 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 27 juin 1990 (1990-06-27) * page 21, ligne 16-20 *	22-34	

X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 07, 3 juillet 2003 (2003-07-03) & JP 2003 081782 A (LION CORP), 19 mars 2003 (2003-03-19) * abrégé * * exemple 12 *	22-38	

X	WO 03 015730 A (OREAL ;CANNELL DAVID W (US); NGUYEN NGHI VAN (US)) 27 février 2003 (2003-02-27)	1-35, 37, 38	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Y	* alinéas [0005],[0006],[0011]; exemple 3 *	1-38	A61K

X	FR 2 100 198 A (ATLAS CHEM IND) 17 mars 1972 (1972-03-17)	1-35, 37, 38	
Y	* page 1, ligne 22-27 * * page 4 * * tableaux 1-3 *	1-38	

X	EP 0 488 242 A (KAO CORP) 3 juin 1992 (1992-06-03) * exemple 1 *	22-35, 37, 38	

-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 novembre 2003		Sala-Jung, N	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 631494
FR 0350065

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 361 (C-459), 25 novembre 1987 (1987-11-25) & JP 62 132814 A (SANSHIDOU SEIYAKU KK), 16 juin 1987 (1987-06-16) * abrégé * * page 118; tableau 1 * ---	1-38	
X	US 5 804 172 A (AULT FREDERICK K) 8 septembre 1998 (1998-09-08)	1-38	
Y	* colonne 1, ligne 20-25,54-61 * * colonne 2, ligne 17-20,40-44 * * colonne 3, ligne 16-20; exemple 1 * ---	1-38	
X	DE 101 09 730 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 5 septembre 2002 (2002-09-05) * alinéas [0004],[0007],[0032],[0036]; exemple 5 * -----	22-35, 37,38	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche			Examineur
27 novembre 2003			Sala-Jung, N
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0350065 FA 631494**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-11-2003

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2001008031	A1	19-07-2001	AU 763972 B2	07-08-2003
			AU 9181198 A	08-03-1999
			BR 9811974 A	15-08-2000
			CA 2300125 A1	25-02-1999
			CN 1267212 T	20-09-2000
			EP 1028701 A2	23-08-2000
			WO 9908650 A2	25-02-1999
			JP 2001515023 T	18-09-2001
			ZA 9807466 A	13-08-1999

EP 0531111	A	10-03-1993	AU 2212192 A	11-03-1993
			BR 9203451 A	06-04-1993
			CA 2077153 A1	05-03-1993
			EP 0531111 A1	10-03-1993
			JP 5194151 A	03-08-1993
			US 5300284 A	05-04-1994
			ZA 9206720 A	04-03-1994

EP 0375388	A	27-06-1990	AT 102011 T	15-03-1994
			AU 626364 B2	30-07-1992
			AU 4712289 A	28-06-1990
			BR 8906716 A	06-11-1990
			CA 2005811 A1	22-06-1990
			DE 68913476 D1	07-04-1994
			DE 68913476 T2	01-06-1994
			EP 0375388 A2	27-06-1990
			ES 2062048 T3	16-12-1994
			IN 170996 A1	27-06-1992
			JP 1714853 C	27-11-1992
			JP 2221216 A	04-09-1990
			JP 4000963 B	09-01-1992
			US 5081151 A	14-01-1992
			ZA 8909841 A	28-08-1991

JP 2003081782	A	19-03-2003	AUCUN	

WO 03015730	A	27-02-2003	US 2003079299 A1	01-05-2003
			WO 03015730 A1	27-02-2003

FR 2100198	A	17-03-1972	CA 946598 A1	07-05-1974
			DE 2132509 A1	05-01-1972
			FR 2100198 A5	17-03-1972
			GB 1304979 A	31-01-1973
			IT 1000014 B	30-03-1976
			JP 53043908 B	24-11-1978
			US 3696044 A	03-10-1972

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0350065 FA 631494**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-11-2003**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0488242 A	03-06-1992	JP 2019236 C	19-02-1996
		JP 4198119 A	17-07-1992
		JP 7045388 B	17-05-1995
		EP 0488242 A1	03-06-1992
		US 5200175 A	06-04-1993

JP 62132814 2 A		AUCUN	

US 5804172 A	08-09-1998	AT 205075 T	15-09-2001
		AU 3249293 A	19-07-1993
		CA 2125691 A1	24-06-1993
		DE 69232049 D1	11-10-2001
		DE 69232049 T2	06-06-2002
		EP 0679078 A1	02-11-1995
		WO 9311737 A1	24-06-1993

DE 10109730 A	05-09-2002	DE 10109730 A1	05-09-2002
		WO 02067881 A2	06-09-2002
		EP 1363586 A2	26-11-2003
