

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 décembre 2019 (26.12.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/243507 A1

(51) Classification internationale des brevets :

A61Q 5/10 (2006.01) *A61K 8/81* (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01) *A61K 8/87* (2006.01)

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2019/066363

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) :

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international :

20 juin 2019 (20.06.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1855432 20 juin 2018 (20.06.2018) FR

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

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

(72) Inventeurs : MULLER, Sabrina ; L'Oréal R&I CAPI, 11-13 rue Dora Maar, 93400 SAINT-OUEN (FR). CHARRIER, Delphine ; L'Oréal R&I CAPI, 11-13 rue Dora Maar, 93400 SAINT-OUEN (FR). MILIC, Mladen ; L'Oréal R&I CAPI, 11-13 rue Dora Maar, 93400 SAINT-OUEN (FR). YADEL, Cindy ; L'Oréal R&I CAPI, 11-13 rue Dora Maar, 93400 SAINT-OUEN (FR). CARDONNEL, Fanny ; L'Oréal R&I CAPI, 11-13 rue Dora Maar, 93400 SAINT-OUEN (FR).

(74) Mandataire : FEVRIER, Murielle ; L'OREAL RIO, 9 rue Pierre Dreyfus, 92110 CLICHY (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(54) Title: HAIR DYEING COMPOSITION COMPRISING AN OXIDATION DYE, A SCLEROGLUCAN GUM AND AN ASSOCIATIVE CELLULOSE POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION DE COLORATION CAPILLAIRE COMPRENANT UN COLORANT D'OXYDATION, UNE GOMME DE SCLEROGLUCANE ET UN POLYMERE CELLULOSIQUE ASSOCIATIF

(57) Abstract: The present invention relates to a composition for dyeing keratin fibers, in particular human keratin fibers such as hair, comprising one or more oxidation dyes, one or more scleroglucan gums in a total weight content greater than or equal to 0.5 % relative to the total weight of the composition, and one or more associative polymers comprising at least one fatty chain having 8 to 30 carbon atoms, preferably non-ionic. The invention also relates to a method for dyeing keratin fibers using said composition and to a multi-compartment device suitable for implementing said composition according to the invention.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant un ou plusieurs colorant(s) d'oxydation, une ou plusieurs gomme(s) de scléroglycane, en une teneur totale en poids supérieure ou égale à 0,5% par rapport au poids total de la composition, un ou plusieurs polymères associatifs comprenant au moins une chaîne grasse comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence non ionique. L'invention concerne également un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre ladite composition ainsi qu'un dispositif à plusieurs compartiments, approprié pour la mise en œuvre de ladite composition selon l'invention.



WO 2019/243507 A1

COMPOSITION DE COLORATION CAPILLAIRE COMPRENANT UN
COLORANT D'OXYDATION, UNE GOMME DE SCLEROGLUCANE ET UN
POLYMERE CELLULOSIQUE ASSOCIATIF

5 La présente invention a trait au domaine de la coloration des fibres kératiniques et plus particulièrement à celui de la coloration capillaire.

Parmi les méthodes de coloration des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, on peut citer la coloration d'oxydation ou permanente. Plus particulièrement, ce mode de coloration met en œuvre un ou plusieurs colorants d'oxydation, habituellement une ou plusieurs bases d'oxydation éventuellement associées à un ou plusieurs coupleurs.

10 En général, des bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para-phénylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols ainsi que des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, permettent d'accéder à des espèces colorées.

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

20 Les procédés de coloration d'oxydation consistent donc à employer avec ces compositions tinctoriales, une composition comprenant au moins un agent oxydant, en général le peroxyde d'hydrogène, en condition de pH alcalin dans la grande majorité des cas. Cet agent oxydant a pour rôle de révéler la coloration, par une réaction de condensation oxydative des colorants d'oxydation entre eux.

25 La coloration d'oxydation doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agressions extérieures telles que la lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les frottements.

30 Le procédé de coloration doit également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles

5 tout au long d'une même fibre kératinique, qui comporte en général des zones différemment sensibilisées (c'est-à-dire abîmées) de sa pointe à sa racine, afin d'obtenir une coloration la plus homogène possible des fibres kératiniques. Les compositions de coloration doivent également
10 permettre de conférer de bonnes propriétés cosmétiques aux fibres kératiniques, en particulier du soin, de la douceur et/ou de la discipline, présenter de bonnes qualités d'usage, en particulier être faciles à appliquer, tout en permettant d'atteindre des résultats couleur visibles (c'est-à-dire notamment intenses, chromatiques), homogènes et tenaces.

15 Les compositions mises en œuvre dans un procédé de coloration doivent, en outre, présenter de bonnes propriétés de mélange et d'application sur les fibres kératiniques, et notamment de bonnes propriétés rhéologiques pour ne pas couler, lors de leur application, sur le visage, le cuir chevelu, ou en dehors des zones que l'on se propose de
20 teindre, cela permet notamment une application homogène des racines jusqu'au pointes.

En particulier on cherche à obtenir des compositions de coloration stables dans le temps pendant plusieurs semaines. Par « stable » au sens de la présente invention on entend en particulier que
25 des caractéristiques physiques telles que l'aspect, le pH et/ou la viscosité varient peu, voire ne varie pas, au court du temps, en particulier, que la viscosité de la composition n'évolue pas ou peu pendant le stockage et/ou que la composition ne déphase pas pendant le stockage.

30 En effet, il est souhaitable que les compositions de coloration soient stables dans le temps, en particulier stables après 1 mois à 45°C, voire après 2 mois à 45°C.

On cherche également à obtenir des compositions de coloration stables sur une large gamme de pH et en particulier vis-à-vis de pH
35 extrêmes, par exemple à des pH alcalins allant de 9 à 12. Enfin, les compositions de coloration peuvent parfois être déstabilisées (déphasées) par des teneurs élevés en certains composés, et il est donc souhaitable que ces compositions soient stables dans ces conditions, en particulier qui ne déphase pas.

40 Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet une composition (A), pour la coloration des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant :

- un ou plusieurs colorant(s) d'oxydation ;
 - une ou plusieurs gomme(s) de scléroglycane, en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5% en poids, par rapport au poids de la composition ;
- 5 - un ou plusieurs polymères associatifs cellulose comprenant au moins une chaîne grasse comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence non ionique.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition de coloration prête à l'emploi des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, obtenue après

10 mélange d'une composition (A) comprenant:

- un ou plusieurs colorant(s) d'oxydation ;
 - une ou plusieurs gomme(s) de scléroglycane, en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5% en poids, par rapport au poids de la
- 15 composition ;
- un ou plusieurs polymères associatifs cellulose comprenant au moins une chaîne grasse comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence non ionique ;
- et d'une composition (B) comprenant un ou plusieurs agent(s)
- 20 oxydant(s) chimique(s).

Par « composition prête à l'emploi », on entend au sens de l'invention, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres kératiniques.

25

L'invention vise également un procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre l'application sur les fibres d'une composition colorante (A) telle que définie précédemment, et d'une

30 composition oxydante (B) comprenant au moins un agent oxydant chimique, de préférence choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, la composition oxydante (B) étant mélangée avec la composition colorante juste avant l'emploi

35 (application sur lesdites fibres) (extemporanément) ou au moment de l'emploi, ou bien les compositions colorantes et oxydantes étant appliquées séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

L'invention a également pour objet un dispositif (ou " kit ") à plusieurs compartiments permettant la mise en œuvre de la composition de coloration des fibres kératiniques, de préférence comprenant au moins deux compartiments, un premier compartiment contenant la composition colorante (A) telle que définie précédemment, et le second compartiment contenant au moins une composition oxydante (B) comprenant au moins un agent oxydant chimique, de préférence choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant application, pour donner la formulation après mélange ; en particulier le kit peut être un dispositif aérosol.

Au sens de la présente invention, par « composition pour la coloration » ou par « composition colorante », on entend une composition destinée à être appliquée sur les fibres kératiniques, de préférence les fibres kératiniques humaines et en particulier les cheveux, éventuellement après mélange avec une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant chimique. Au sens de la présente invention, par « composition colorante prête à l'emploi » ou « composition prête à l'emploi », on entend une composition résultant du mélange d'une composition colorante et d'une composition oxydante. La composition colorante prête à l'emploi peut être préparée juste avant l'application sur lesdites fibres kératiniques.

Les compositions selon l'invention permettent ainsi de conduire à de très bonnes performances de coloration des fibres kératiniques, notamment en termes de montée, d'intensité, de chromaticité et/ou de sélectivité. Elles permettent également d'obtenir des compositions ayant de bonnes propriétés rhéologiques pour ne pas couler, lors de leur application, sur le visage, le cuir chevelu, ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre.

Les compositions selon l'invention sont stables. Par « stable » au sens de la présente invention on entend en particulier que des caractéristiques physiques telles que l'aspect, le pH et/ou la viscosité varient peu, voire ne varie pas, au court du temps, en particulier, que la viscosité de la composition n'évolue pas ou peu pendant le stockage et/ou que la composition ne déphase pas au cours du stockage. En

particulier, il est souhaitable que les compositions de coloration soient stables dans les temps, en particulier stables après 1 mois à 45°C, voire après 2 mois à 45°C.

De plus les compositions selon l'invention présentent l'avantage d'être stables (ne déphasent pas) indépendamment du pH et en particulier vis-à-vis de pH extrêmes (par exemple à des pH alcalins allant de 9 à 12). Enfin, les compositions sont de préférence stables (ne déphasent pas) même en présence d'une teneur importante en certains composés, comme par exemple des colorants d'oxydation et/ou des composés cationiques., en particulier des polymères cationiques

Par ailleurs, les compositions de l'invention sont de façon avantageuse translucides, ce qui leur confère un aspect visuel esthétique et attrayant pour le consommateur et elles présentent de bonnes qualités d'application (facilité d'étalement, d'allongement du gel).

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

Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de... à ... » et « variant de ... à ... » .

Les fibres kératiniques sont de préférence des fibres kératiniques humaines, de préférence les cheveux.

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

Avantageusement, la composition selon l'invention présente une texture épaissie, sous forme de crème ou de gel, de préférence de gel, de préférence elle est translucide.

Ainsi, la composition selon l'invention présente généralement à température ambiante une viscosité supérieure à 50 cps, de préférence comprise entre 200 et 100000 cps, plus préférentiellement entre 500 et 50000 cps, et encore plus préférentiellement entre 800 à 10000 cps, mieux de 1000 à 8000 cps mesurée à 25°C à une vitesse de rotation de 200 tours/mn à l'aide d'un rhéomètre tel que le rheomat RM 180 équipé d'un mobile n° 3 ou 4, la mesure étant effectuée après 60 secondes de rotation

du mobile (temps au bout duquel on observe une stabilisation de la viscosité et de la vitesse de rotation du mobile.

Colorants d'oxydation

5 La composition selon l'invention comprend un ou plusieurs colorants d'oxydation.

Les précurseurs de colorant d'oxydation utilisables dans la présente invention sont en général choisis parmi les bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs coupleurs.

10 Les bases d'oxydation peuvent être de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Préférentiellement, la ou les bases d'oxydation de l'invention
 15 sont choisies parmi les paraphénylènediamines et les bases hétérocycliques. Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
 20 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -
 25 hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2 hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl
 30 paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,- β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4' aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy
 35 paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- β

hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl
5 paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylène-diamine, la 2,6-diméthyl
paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-
diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)
paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -
10 acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl
paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide sont
particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre
d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-
15 diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-
aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)
tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-
aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-
aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-
20 amino, 3' méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-
diaminophénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le
para-amino phénol, le 4-amino-3-méthyl phénol, le 4-amino-3-fluoro
phénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl
25 phénol, le 4-amino-2-méthyl phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl
phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino-2-
aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl)
phénol, le 4-amino-2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un
acide.

30 Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le
2-amino phénol, le 2-amino-5-méthyl phénol, le 2-amino-6-méthyl
phénol, le 5-acétamido-2- amino phénol, et leurs sels d'addition.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut en particulier les
dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés
35 pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5 diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3 amino pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition.

5 D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5 a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308.

A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; le 2- β -hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine; le 2-(4-diméthylpypérazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine; ainsi que leurs sels d'addition.

Plus particulièrement les bases d'oxydation selon l'invention sont choisies parmi les 3-aminopyrazolo-[1,5 a]-pyridines de préférence substituées en position 2 par :

30 a) un groupe (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino les groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy, amino, ou imidazolium ;

35 b) un groupe hétérocycloalkyle comprenant de 5 à 7 chaînons, et de 1 à 3 hétéroatomes, cationique ou non, éventuellement substitué par

un ou plusieurs groupes (C₁-C₆)alkyle tel que di(C₁-C₄)alkylpipérazinium ;

5 c) un groupe (C₁-C₆)alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que β -hydroxyalkoxy ainsi que leurs sels d'addition.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88 169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4 hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2 hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4 dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6 triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5 diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino-1- (4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phényl pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition. De préférence les bases d'oxydation hétérocycliques de l'invention sont choisies parmi les 4,5-diaminopyrazoles telle que le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole. On peut aussi utiliser le 4-5-diamino-1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

De préférence, on utilisera un 4,5-diaminopyrazole et encore plus préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)-pyrazole et/ou l'un de ses sels.

A titre de dérivés pyrazoliques, on peut également citer les diamino N,N-dihydropyrazolopyrazolones et notamment celles décrites dans la demande FR-A-2 886 136 telles que les composés suivants et leurs sels d'addition : 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 4-amino-5-(3-diméthylamino-pyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one, 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

On préférera utiliser la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un de ses sels.

A titre de bases hétérocycliques, on utilisera préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un de leurs sels.

La ou les bases d'oxydation utilisées dans le cadre de l'invention sont en général présentes en quantité allant de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition colorante, de préférence allant de 0,005 à 5 %.

Les coupleurs additionnels conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques sont de préférence choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy benzène, le 1-hydroxy-3-aminobenzène, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino-2-chloro-6-méthyl phénol, le 2-méthyl-5-hydroxyéthylaminophénol, le
5 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le thymol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2
10 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-
15 méthyl pyridine, la 1-H-3-méthyl pyrazole-5-one, la 1-phényl-3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, leurs sels d'addition avec un acide, et leurs mélanges.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation
20 et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

25 Dans le cadre de la présente invention, lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs sont généralement présents en quantité totale allant de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition colorante, de préférence allant de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition colorante.

30 De préférence, la teneur totale en colorants d'oxydation dans la composition selon l'invention est comprise entre 0,001 à 20% en poids ; de préférence entre 0,001% et 10% en poids, de préférence entre 0,01% et 5% en poids, par rapport au poids de la composition.

35 Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention comprend au moins une base d'oxydation et au moins un coupleur.

Gommes de scléroglycane

Selon l'invention, la composition (A) comprend une ou plusieurs gommes de scléroglycane, en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5% en poids par rapport au poids de la composition.

5 Les gommes de scléroglycane sont des polysaccharides d'origine microbienne produits par un champignon de type *Sclerotium*, en particulier *Sclerotium rolfsii*. Ce sont des polysaccharides constitués uniquement de motifs glucose.

10 Les gommes de scléroglycane peuvent être modifiées ou non. De préférence les gommes de scléroglycane utilisées dans la présente invention sont non modifiées.

15 Des exemples de gommes de scléroglycane utilisables dans la présente invention sont, de manière non limitative, les produits vendus sous la dénomination ACTIGUM CS, en particulier ACTIGUM CS 11, par la société SANOFI BIO INDUSTRIES et sous la dénomination AMIGUM ou AMIGEL par la société ALBAN MULLER INTERNATIONAL.

D'autres gommes de scléroglycane, telles que celle traitée au glyoxal décrite dans la demande de brevet français n° 2 633 940, peuvent également être utilisées.

20 La ou les gommes de scléroglycane utilisables selon l'invention représentent de préférence de 0,5 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 3 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 2 % en poids voire de 0,7 à 1,5% en poids, par rapport au poids total de la composition (A).

25 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition oxydante (B) comprend une ou plusieurs gommes de scléroglycane, de préférence en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5% en poids par rapport au poids de la composition.

30 De préférence selon ce mode de réalisation, la ou les gommes de scléroglycane utilisables selon l'invention représentent de préférence de 0,5 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 3 % en poids, encore plus préférentiellement et encore plus préférentiellement de 0,5 à 2 % en poids, voire de 0,7 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition oxydante (B).

35

Polymères Associatifs

40 La composition selon l'invention comprend un ou plusieurs polymères celluloseux associatifs. Les polymères celluloseux associatifs selon l'invention sont des polymères celluloseux

comprenant au moins une chaîne grasse comportant de 8 à 30 atomes de carbone et dont les molécules sont capables, dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

5 De préférence, la chaîne grasse comporte de 10 à 30 atomes de carbone.

Un cas particulier de polymères cellulosiques associatifs sont des polymères amphiphiles, c'est-à-dire des polymères comportant une ou plusieurs parties hydrophiles qui les rendent solubles dans l'eau et
10 une ou plusieurs parties hydrophobes comprenant au moins une chaîne grasse par lesquelles les polymères interagissent et se rassemblent entre eux ou avec d'autres molécules.

Les polymères cellulosiques associatifs pouvant être utilisés dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les
15 polymères associatifs non ioniques, anioniques, cationiques et amphotères, et leurs mélanges. Selon un mode de réalisation particulier, le ou les polymères cellulosiques associatifs sont non ioniques.

Selon un second mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les
20 polymère(s) associatifs(s) est/sont choisi(s) parmi les polymères associatifs non ioniques.

Les polymères cellulosiques associatifs de type non ionique sont choisis de préférence parmi :

- (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une
25 chaîne grasse ;

De préférence parmi :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle
30 sont de préférence en C₈-C₂₂, , de préférence comme la cetylhydroxyéthyl cellulose commercialisée notamment sous la référence NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C₁₆) vendu par la société Ashland, ou le produit Polysurf 67CS vendu par la société Ashland,

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société
35 AMERCHOL

- et leurs mélanges.

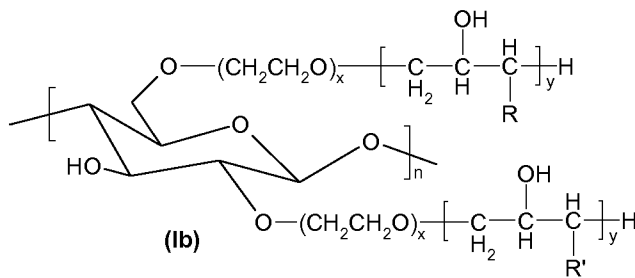
40 De façon particulièrement préférée, le ou les polymères cellulosiques associatifs sont non ioniques, et de préférence choisis parmi les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse.

De préférence, le ou les polymères associatifs non ioniques sont choisis parmi les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂, et les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, et leurs mélanges, de préférence la cétylehydroxyéthylcellulose.

Selon un troisième mode de réalisation le ou les polymère(s) associatifs(s) est/sont choisi(s) parmi les polymères cellulosiques associatifs cationiques. Les polymères cellulosiques associatifs de type cationique sont choisis de préférence parmi les dérivés de cellulose quaternisée.

Parmi les polymères associatifs cationiques, on peut citer, seuls ou en mélange :

- les dérivés de cellulose quaternisée, et en particulier :
- i) les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle linéaire ou ramifié, arylalkyle linéaire ou ramifié, alkylaryle linéaire ou ramifié comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci ;
 - ii) les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle linéaire ou ramifié, arylalkyle linéaire ou ramifié, alkylaryle linéaire ou ramifié comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci ;
 - iii) les hydroxyéthylcelluloses de formule (Ib) :



- dans laquelle :
- R et R', identiques ou différents, représentent un groupement ammonium RaRbRcN⁺Q⁻, dans lequel Ra, Rb, Rc, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃₀ préférentiellement C₁-C₂₀, tel que méthyle ou dodécyle ; et Q⁻ représente un contre-ion anionique tel qu'un halogénure comme un chlorure ou bromure ; et
 - n, x et y, identiques ou différents, représentent un nombre entier compris entre 1 et 10000.

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

5 On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées à chaînes grasses en C8-C30, le produit QUATRISOFT LM 200®, commercialisé par la société AMERCHOL/DOW CHEMICAL (dénomination INCI Polyquaternium-24) et les produits CRODACEL QM® (dénomination INCI PG-Hydroxyethylcellulose Cocodimonium Chloride),
10 CRODACEL QL® (alkyle en C12) (dénomination INCI PG-Hydroxyethylcellulose Lauryldimonium Chloride) et CRODACEL QS® (alkyle en C18) (dénomination INCI PG-Hydroxyethylcellulose Stearyldimonium Chloride) commercialisés par la société CRODA.

On peut également citer les hydroxyéthylcelluloses de formule (Ib) dans
15 lesquels R représente l'halogénure de triméthylammonium et R' représente l'halogénure de diméthyl dodécylammonium plus préférentiellement R représente le chlorure de triméthylammonium $\text{Cl}^-, (\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ et R' représente du chlorure de diméthyl dodécylammonium $\text{Cl}^-, (\text{CH}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{N}^+$. Ce type de polymère est connu sous la dénomination
20 INCI Polyquaternium-67 ; comme produits commerciaux, on peut citer les polymères SOFTCAT POLYMER SL® tels que les SL-100, SL-60, SL-30 et SL-5 de la société AMERCHOL /DOW CHEMICAL.

Plus particulièrement les polymères de formule (Ib) sont ceux dont la viscosité est comprise inclusivement entre 2000 et 3000 cPs.
25 Préférentiellement la viscosité est comprise inclusivement entre 2700 et 2800 cPs. Typiquement le SOFTCAT POLYMER SL-5 a une viscosité de 2500 cPs, le SOFTCAT POLYMER SL-30 a une viscosité de 2700 cPs, le SOFTCAT POLYMER SL-60 a une viscosité de 2700 cPs et le SOFTCAT POLYMER SL-100 a une viscosité de 2800 cPs.

30 Le ou les polymères associatifs cationiques sont de préférence choisis parmi les polymères cationiques (B) dérivés de cellulose quaternisée, particulièrement choisis parmi les hydroxyéthylcelluloses de formule (Ib) et encore mieux le polyquaternium-67.

35 Le ou les polymères cellulosiques associatifs, de préférence non ioniques, sont présents dans la composition en une teneur en poids totale comprise de préférence entre 0,01 et 10%, et encore plus préférentiellement entre 0,05 et 5% du poids total de la composition, mieux entre 0,1 et 2% en
40 poids par rapport au poids total de la composition.

Acides carboxyliques

La composition colorante (A) selon l'invention peut avantageusement comprendre un ou plusieurs acides carboxyliques, et/ou leurs sels d'addition et/ou leurs solvates, ledit ou lesdits acides carboxyliques étant
5 des composés aliphatiques, comprenant de 2 à 10 atomes de carbone et comprenant de préférence au moins deux groupements carboxyliques.

De façon préférés, ils sont choisis parmi les acides dicarboxyliques et/ou tricarboxyliques aliphatiques comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 8 atomes de carbone, mieux de 2 à 6 atomes
10 de carbone.

En particulier, le ou les acides carboxyliques est/sont saturés ou insaturés, substitués ou non substitués.

De préférence, les acides carboxyliques peuvent être choisis parmi
15 l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide malique, l'acide glutarique, l'acide citraconique, l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide tartrique, l'acide fumarique, et leurs mélanges.

De façon préférée, le ou les acides carboxyliques comprennent au moins deux groupes carboxyliques et sont choisis parmi l'acide malonique,
20 l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide glutarique, l'acide succinique et leurs mélanges ; de préférence choisis parmi l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide maléique, et leurs mélanges.

De manière plus particulièrement préférée, l'acide carboxylique est l'acide citrique.

25 La teneur totale en acide(s) carboxylique(s) et/ou leurs sels d'addition et/ou leurs solvates varie de préférence de 0.1% à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition (A).

De préférence, la teneur totale en acide(s) carboxylique(s) varie de 0,1 à 20, préférentiellement de 0.5 % à 10% en poids, mieux de 1% à 7%
30 en poids, par rapport au poids total de la composition, mieux encore de 2 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).

Agents alcalins

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon
35 l'invention comprend un ou plusieurs agents alcalins. Le ou les agents alcalins (également appelés agents alcalinisants) peuvent être minéraux, organiques et/ou hybrides.

Selon un premier mode de réalisation avantageux de l'invention, le ou les agent(s) alcalin(s) sont choisis parmi le ou les agents alcalins minéraux, de préférence choisis parmi l'ammoniaque, encore appelé hydroxyde d'ammonium, (ou agents précurseurs d'ammoniac comme les sels d'ammonium, par exemple les halogénures d'ammonium et en particulier le chlorure d'ammonium), les silicates, les phosphates, les carbonates ou bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que métasilicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les carbonates ou bicarbonates de sodium ou de potassium, les hydroxydes de sodium ou de potassium, ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, le ou les agents alcalins sont choisis parmi les alcanolamines et/ou les acides aminés.

Selon un premier mode de réalisation préféré, le ou les agents alcalins sont choisis parmi les alcanolamines.

Par alcanolamine on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en C1 à C8 porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxy.

Convient en particulier à la réalisation de l'invention les amines organiques choisies parmi les alcanolamines telles que les mono-, di- ou tri-alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C1 à C4.

Les composés de ce type, sont de préférence choisis parmi la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N,N-diméthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanol-amine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane, et leurs mélanges, de préférence la monoéthanolamine (MEA).

Selon un second mode de réalisation préféré, le ou les agents alcalins sont choisis parmi les acides aminés.

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

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

De préférence, le ou les agents alcalins, présents dans la composition selon l'invention, sont choisis parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, et/ou les acides aminés sous forme neutre ou ionique, en particulier l'arginine, les métasilicates de métaux alcalins ou alcalinoterreux.

De préférence, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agents alcalins.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la composition selon l'invention comprend :

- un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) minéraux, de préférence choisis parmi l'ammoniaque et/ou les métasilicates de métaux alcalins ou alcalinoterreux de préférence l'ammoniaque; et
- un ou plusieurs agents alcalins organiques, de préférence choisis parmi les alcanolamines et/ou les acides aminés, de préférence parmi les alcanolamines, de préférence la monoéthanolamine.

La composition selon l'invention comprend de préférence un ou plusieurs agent(s) alcalin(s), de préférence elle comprend un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) minéral(aux) et un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) organique(s) choisi(s) parmi les alcanolamine(s).

Lorsque la composition comprend de l'ammoniaque (hydroxyde d'ammonium), sa teneur va de préférence de 0,1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 8% en poids, mieux de 1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

Lorsque la composition comprend une ou plusieurs alcanolamines, leur teneur totale va de préférence de 0,5 à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 9% en poids, mieux de 2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

De façon préférée la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agents alcalins, et ils sont présents en une teneur totale

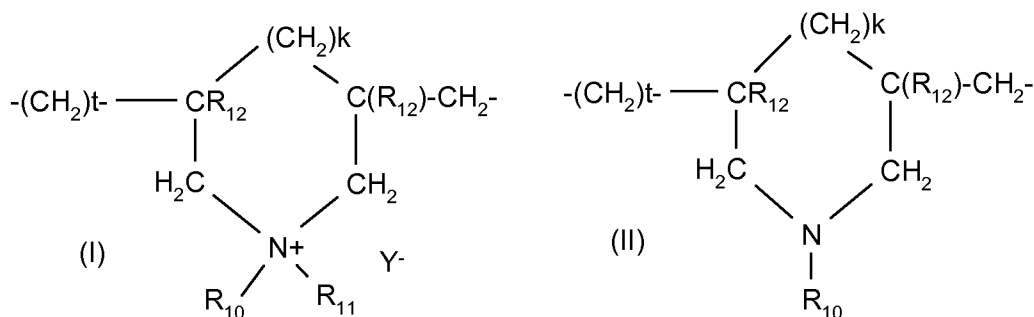
allant de 1 à 20% en poids, plus préférentiellement de 3 à 18% en poids, mieux de 5 à 16 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Polymères cationiques

5 Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la composition comprend un ou plusieurs polymères cationiques différents des polymères associatifs cationiques cités précédemment.

Comme polymères cationiques utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer en particulier :

10 (1) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (I) ou (II) :



15

dans lesquelles

- k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;

- R₁₂ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

20 - R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C1-C6, un groupement hydroxyalkyle en C1-C5, un groupement amidoalkyle en C1-C4; ou bien R₁₀ et R₁₁ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement hétérocyclique tel que pipéridinyle ou morpholinyle; R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement

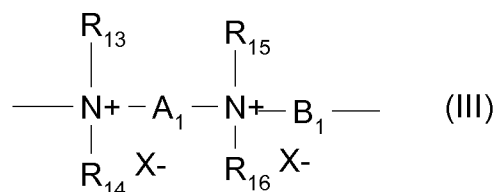
25 alkyle en C1-C4;

- Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

On peut citer plus particulièrement l'homopolymère de sels (par exemple chlorure) de diméthyldiallylammonium par exemple vendu sous la

30 dénomination "MERQUAT 100" par la société NALCO, De préférence, les polymères de la famille (1) sont choisis parmi les homopolymères de dialkyl diallyl ammonium.

(2) les polymères de diammonium quaternaire comprenant des motifs récurrents de formule :



5 dans laquelle :

- R13, R14, R15 et R16, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques en C1-C12, ou bien R13, R14, R15 et R16, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles comprenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote

10 ou bien R13, R14, R15 et R16 représentent un radical alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R17-D ou -CO-NH-R17-D où R17 est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

- A1 et B1 représentent des groupements divalents polyméthyléniques comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

- X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique; étant entendu que A1, R13 et R15 peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ;

20 en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement (CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_p-, avec n et p, identiques ou différents, étant des entiers variant de 2 à 20, et D désignant :

30 a) un reste de glycol de formule -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes: -(CH₂CH₂O)_x-CH₂CH₂- et -[CH₂CH(CH₃)O]_y-CH₂CH(CH₃)- où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

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

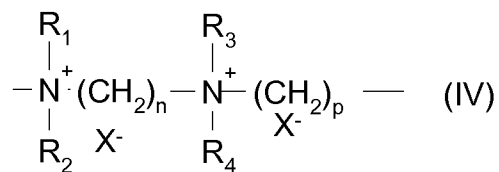
c) un reste de diamine bis-primaire de formule -NH-Y-NH- où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical divalent -CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂- ;

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

De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure. Ces polymères ont une masse molaire moyenne en nombre (Mn) généralement comprise entre 1000 et 100000.

10

On peut citer plus particulièrement les polymères cationiques qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



15 dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20, et X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Un composé de formule (IV) particulièrement préféré est celui pour lequel R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent un radical méthyle, n=3, p=6 et X = Cl, dénommé Hexadimethrine chloride selon la nomenclature INCI (CTFA).

20

De préférence, le ou les polymère(s) cationique(s) est/sont choisi(s) parmi les homopolymères de dialkyl diallyl ammonium, en particulier les homopolymères de sels de diméthyldiallylammonium, les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) ci-dessus, en particulier le poly(diméthyliminio)-1,3-propanediyl(diméthyliminio)-1,6-hexanediyl dichloride, dont le nom INCI est hexadimethrine chloride ; et leurs mélanges.

30

Lorsqu'ils sont présents, la teneur totale en polymères cationiques (différents des polymères associatifs et des polymères fixants) dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,1 à 7 %, par rapport au poids de la composition, encore

35

plus avantageusement de 0,5 à 5 % en poids, mieux de 0,5 à 3 % en poids par rapport au poids de la composition.

Tensioactifs

5 De préférence, la composition selon la présente invention comprend également un ou plusieurs agents tensioactifs, ceux-ci peuvent être choisis parmi les agents tensioactifs anioniques, les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, les agents tensioactifs non-ioniques et les agents tensioactifs cationiques, et leurs mélanges, de
10 préférence parmi les agents tensioactifs non ioniques, les agents tensioactifs cationiques et leurs mélanges.

On entend par « agent tensioactif anionique », un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de
15 préférence parmi les groupements CO_2H , CO_2^- , SO_3H , SO_3^- , OSO_3H , OSO_3^- , H_2PO_3 , HPO_3^- , PO_3^{2-} , H_2PO_2 , HPO_2^- , PO_2^{2-} , POH et PO^- .

Parmi les produits commerciaux, on peut citer les produits vendus par la société COGNIS sous les dénominations PLANTAREN®
20 (600 CS/U, 1200 et 2000) ou PLANTACARE® (818, 1200 et 2000); les produits vendus par la société SEPPIC sous les dénominations ORAMIX CG 110 et ORAMIX® NS 10; les produits vendus par la société BASF sous la dénomination LUTENSOL GD 70 ou encore les produits vendus par la société CHEM Y sous la dénomination AG10 LK.

25 De préférence, on utilise les alkyl C_8/C_{16} -(poly)glycoside 1,4, notamment en solution aqueuse à 53%, tels que ceux commercialisés par COGNIS sous la référence PLANTACARE® 818 UP.

Préférentiellement, les tensioactifs non ioniques sont choisis
30 parmi :

- les alcools gras oxyéthylénés, comportant au moins une chaîne alkyle en C_8 à C_{40} , notamment en C_8 - C_{20} , encore mieux en C_{10} - C_{18} , saturée ou non, linéaire ou ramifiée, et comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2
35 à 40 moles, voire de 3 à 20 moles d'oxyde d'éthylène; et

- les (alkyl C_6 - C_{24})(poly)glycosides, et plus particulièrement les (alkyl C_8 - C_{18})(poly)glycosides ;

- et leurs mélanges ;

et plus préférentiellement encore parmi les (alkyl C₆-C₂₄)(poly)glycosides, préférentiellement les (alkyl C₈-C₁₈)(poly)glycosides.

5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs tensioactifs non ioniques, de préférence choisis parmi les alkyl(poly)glycosides. De préférence la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs tensioactifs choisis parmi les (alkyl C₆-C₂₄)(poly)glycosides, plus
10 préférentiellement parmi les (alkyl C₈-C₁₈)(poly)glycosides, de préférence parmi les alkyl C₈/C₁₆-(poly)glucosides, de préférence de type 1,4, et de préférence choisis parmi les décylglucosides et/ou les caprylyl/capryl glucosides et/ou les cocoglucosides.

15 Selon un premier mode de réalisation, le ou les agents tensioactifs sont non ioniques, de préférence choisis parmi les (alkyl en C₆-C₂₄)polyglycosides.

20 Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un ou plusieurs agents tensioactifs cationiques. De préférence, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

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

30 les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium ou le
35 méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylammonium, ou encore, enfin, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl-(myristylacétate)-ammonium

commercialisé sous la dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK.

On peut par exemple aussi citer le Finquat CT-P proposé par la société FINETEX (Quaternium 89), le Finquat CT proposé par la société
5 FINETEX (Quaternium 75).

- les sels d'ammonium quaternaire contenant une ou plusieurs fonctions esters, le chlorure ou le méthylsulfate de diacyloxyéthyltriméthylammonium, de diacyloxyéthylhydroxyéthyl
10 méthylammonium, de monoacyloxyéthylhydroxyéthylméthylammonium, de triacyloxyéthylméthylammonium, de monoacyloxyéthylhydroxyéthyltriméthylammonium, et leurs mélanges.

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

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

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-
20 4137180.

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

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

De préférence, le ou les agents tensioactifs cationiques, sont choisis parmi les sels de cetyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxy
30 éthylméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le chlorure de béhényltriméthylammonium, le chlorure de cetyltriméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium, et leurs mélanges.

La composition comprend, de préférence un ou plusieurs agents
35 tensioactifs en une teneur totale allant de 0,01 à 20 % en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 10 % en poids, mieux de 0,1 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition comprend, de préférence un ou plusieurs agents tensioactifs non ioniques en une teneur totale allant de 0,01 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 5 % en poids, mieux de 0,1 à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition

5 La composition comprend, de préférence un ou plusieurs agents tensioactifs cationiques en une teneur totale allant de 0,01 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 5 % en poids, mieux de 0,1 à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

10 De manière préférée, le ou les agents tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs cationiques ou non ioniques, et leurs mélanges, préférentiellement cationiques. De préférence la composition selon l'invention comprend au moins un ou plusieurs tensioactifs cationiques et un ou plusieurs tensioactifs non ioniques.

15

Alcools gras non oxyalkylénés

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend de plus un ou plusieurs alcools gras.

20 Plus particulièrement, ledit alcool gras est choisi parmi les alcools non (poly)oxyalkylénés (l'alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone) et non (poly)glycérolés.

Selon un mode de réalisation, l'alcool gras non oxyalkylène ou non polyglycerolé est un alcool gras qui comprend un radical hydroxy et au moins une chaîne grasse présentant de 10 à 30 atomes de carbone, plus particulièrement de 14 à 22 atomes de carbone et de façon encore plus avantageuse, de 16 à 18 atomes de carbone, saturés ou insaturés, les chaînes grasses étant éventuellement substituées par un ou deux groupements hydroxyle supplémentaires. Lorsque l'alcool est insaturé, il comprend de 1 à 3 doubles liaisons carbone-carbone (-C=C-), conjuguées ou non. De préférence, l'alcool gras est un monoalcool.

30 A titre d'exemples d'alcools gras, on peut citer l'alcool laurique, cétylique, stéarylique, béhénique, myristique, linoléïque, undécylénique, palmitoléïque, linoléinique, arachidonique, érucique, isocétylique, isostéarylique, isobéhénylique, l'alcool oléique et leurs mélanges.

De préférence, la composition comprend un ou plusieurs monoalcool gras non (poly)oxyalkylénés et non (poly)glycérolés, comprenant de 14 à

30 atomes de carbone et plus précisément, de 16 à 18 atomes de carbone, saturés.

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition présente une teneur en alcool(s) gras comprise entre 1 et 25 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence entre 2 et 20 % en poids et conformément à une variante encore plus préférée de l'invention, de 6 à 18 % en poids.

10 *Milieu*

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

15 Plus particulièrement, les solvants organiques sont choisis parmi les monoalcools ou les diols, linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl 2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol ; le glycérol ; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; les glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C₁-C₄, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

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

35 Les compositions mises en œuvre selon l'invention comprennent généralement de l'eau ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques ou un mélange de solvants organiques.

La composition selon l'invention comprend de préférence de l'eau.

De préférence la teneur en eau varie de 5 à 95% en poids, plus préférentiellement de 10 à 90 % en poids, mieux de 20 à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

5 *pH du milieu*

Le pH de la composition selon l'invention varie généralement de 1 à 12 De façon préférée, le pH de la composition (A) selon l'invention est basique.

10 Par « pH basique » au sens de la présente invention, on entend un pH supérieur à 7.

De préférence, le pH de la composition (A) selon l'invention est supérieur à 8, et particulièrement va de 8,5 à 12.

De préférence le pH de la composition est compris entre 9 et 12.

Ajusteur de pH

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

20 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux comme par exemple l'acide chlorhydrique, (ortho)phosphorique, l'acide borique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou les acides organiques comme par exemple les composés comprenant au moins une fonction acide sulfonique, une fonction acide phosphonique ou une fonction acide phosphorique, ou les composés à
25 fonction acide carboxylique tels que ceux décrits précédemment.

Autres additifs

30 La composition selon l'invention peut également renfermer divers additifs utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration des cheveux, tels que des agents épaississants minéraux, et en particulier des charges telles que des argiles, le talc ; des agents épaississants organiques différents des gommes de scléroglycane ; des agents antioxydants ; des agents de pénétration ; des agents séquestrants ; des parfums ; des agents dispersants ; des agents filmogènes ; des céramides ;
35 des agents conservateurs ; des agents opacifiants, des corps gras et/ou des colorants directs additionnels.

Les additifs ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 40 % en poids par rapport au poids de la

composition, de préférence entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés
5 avantageuses attachées intrinsèquement à la composition ou aux composition(s) utiles dans le procédé de coloration conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration
10 mettant en œuvre une composition de coloration (A) telle que décrite précédemment, avec une composition oxydante (B) comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

En particulier, L'invention vise également un procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques
15 humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre l'application sur les fibres d'une composition colorante (A) telle que définie précédemment, et d'une composition oxydante (B) comprenant au moins un agent oxydant chimique, de préférence choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de
20 préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, la composition oxydante (B) étant mélangée avec la composition colorante (A) juste avant l'emploi (application sur lesdites fibres) (extemporanément) ou au moment de l'emploi, ou bien les compositions colorantes et oxydantes étant appliquées séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

25

Agent oxydant :

La composition oxydante (B) mise en œuvre avec la composition colorante (A) selon l'invention contient un ou plusieurs agent(s)
30 oxydant(s) chimique(s), de préférence choisi(s) parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène.

Par « agent oxydant chimique » on entend un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

De préférence, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis
35 parmi le peroxyde d'hydrogène, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs, les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux tel que le peroxyde de carbonate de sodium ou appelé percarbonate de

sodium et les peracides et leurs précurseurs ; les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les agents oxydants chimiques solides générateurs de peroxyde d'hydrogène tels que le peroxyde d'urée et les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène notamment ceux comprenant un monomère hétérocyclique vinylique tels que les complexes polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ en particulier se présentant sous forme de poudres ; les oxydases produisant du peroxyde d'hydrogène en présence d'un substrat adéquat (par exemple le glucose dans le cas de glucose oxydase ou l'acide urique avec l'uricase).

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les agents oxydants chimiques est/sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène choisis parmi a) le peroxyde d'urée, b) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène choisis parmi le polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ ; c) les oxydases ; (e) les perborates et f) le percarbonates ; et leurs mélanges.

De manière préférée, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés, et les mélanges de ces composés,

De manière particulièrement préférée, l'agent oxydant chimique est du peroxyde d'hydrogène.

De manière préférée, le ou les agents oxydants chimiques représentent de 0,05 à 40 % en poids, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, plus préférentiellement de 1 à 20 % en poids, et mieux de 1,5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition oxydante (B).

De préférence, la composition oxydante (B) selon l'invention ne contient pas de sels peroxygénés.

Comme indiqué précédemment, selon un mode de réalisation de l'invention, la composition oxydante (B) comprend une ou plusieurs gommés de scléroglycane, de préférence en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5% en poids par rapport au poids de la composition.

De préférence selon ce mode de réalisation, la ou les gommés de scléroglycane utilisables selon l'invention représentent de préférence de 0,5 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 3 % en poids, mieux de 0,5 à

2%, voire de 0,7 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition oxydante (B).

5 La composition oxydante (B) peut également renfermer divers composés additionnels ou divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration des cheveux notamment tels que définis précédemment.

10 La composition oxydante (B) est généralement une composition aqueuse. Par composition aqueuse, on entend au sens de l'invention une composition comprenant plus de 20 % en poids d'eau, de préférence plus de 30 % en poids d'eau, et de manière encore plus avantageuse plus de 40 % en poids d'eau.

15 De préférence, la composition oxydante (B) comprend usuellement de l'eau qui représentent généralement de 10 à 98 % en poids, de préférence de 20 à 96 % en poids, de préférence de 50 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

20 Cette composition oxydante (B) peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques hydrosolubles tels que décrits précédemment. Elle peut aussi comprendre un ou plusieurs agents acidifiants.

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

Habituellement, le pH de la composition (B), est inférieur à 7.

30 Le pH de la composition (B) de l'invention est avantageusement compris entre 1 et 7, de préférence entre 1 et 4, et plus préférentiellement de 1,5 à 3,5.

Enfin, la composition oxydante (B) se présente sous diverses formes, comme par exemple une solution, une émulsion ou un gel.

PROCEDE DE COLORATION

35 Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en appliquant la composition colorante (A) telle que définie précédemment et la composition oxydante (B) successivement et sans rinçage intermédiaire, l'ordre étant indifférent. Selon une variante préférée, on applique sur les matières kératiniques, sèches ou humides, une composition prête à

l'emploi obtenue par mélange extemporané, au moment de l'emploi, de la composition colorante (A) telle que définie précédemment et de la composition oxydante (B). Selon ce mode de réalisation, de préférence le rapport pondéral R des quantités de (A) / (B) varie de 0,1 à 10 de préférence de 0,2 à 2, mieux de 0,3 à 1.

En outre, indépendamment de la variante mise en œuvre, l'application de la composition prête à l'emploi sur les matières kératiniques (résultant soit du mélange extemporané des compositions colorantes (A) et oxydantes (B) ou de leur application successive partielle ou totale) est laissé en place pour une durée, en général, de l'ordre de 1 minute à 1 heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

La température durant le procédé est classiquement comprise entre la température ambiante (entre 15 à 25°C) et 80°C, de préférence entre la température ambiante et 60°C.

A l'issue du traitement, les matières kératiniques sont éventuellement rincées à l'eau, subissent éventuellement un lavage suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

De préférences les fibres kératiniques sont des fibres kératiniques humaines, de préférence des cheveux humains.

L'invention a également pour objet une composition de coloration prête à l'emploi des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, obtenue par mélange extemporané, au moment de l'emploi d'une composition (A) comprenant:

- un ou plusieurs colorant(s) d'oxydation ;
- une ou plusieurs gommes de scléroglycane, en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5% en poids, par rapport au poids de la composition ;
- un ou plusieurs polymères associatifs comprenant au moins une chaîne grasse comportant de 8 à 30 atomes de carbone ;
- et d'une composition (B) comprenant
- un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s).

Par « extemporané » on entend notamment moins de 30 minutes, de préférence moins de 15 minutes avant l'application sur les fibres kératiniques, de préférence moins de 5 minutes. En particulier, le mélange est appliqué immédiatement après sa préparation.

Selon un mode particulier de l'invention, le ou les agents oxydants chimiques représente(nt) de préférence une teneur totale variant de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 0,5 à 15% en poids, ou encore plus préférentiellement de 1 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition prête à l'emploi.

Enfin, l'invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments comprenant dans un premier compartiment une composition colorante (A) comme décrite auparavant, et dans un second, une composition oxydante (B) comprenant un ou plusieurs agents oxydants, ces compositions ayant été décrites auparavant.

En particulier, l'invention a également pour objet un dispositif (ou " kit ") à plusieurs compartiments permettant la mise en œuvre de la composition de coloration des fibres kératiniques, de préférence comprenant au moins deux compartiments, un premier compartiment contenant la composition colorante (A) telle que définie précédemment, et le second compartiment contenant au moins une composition oxydante (B) comprenant au moins un agent oxydant chimique, de préférence choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence le peroxyde d'hydrogène, les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant application, pour donner la formulation après mélange ; en particulier le kit peut être un dispositif aérosol.

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

En particulier, la coloration des fibres kératiniques obtenue dans ces exemples peut être avantageusement évaluée dans le système CIE $L^* a^* b^*$, au moyen d'un Spectrocolorimètre Datacolor Spectraflash SF600X.

Dans ce système $L^* a^* b^*$, les trois paramètres désignent respectivement l'intensité de la couleur (L^*), a^* indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de L^* est élevée, plus la couleur est claire. Plus la valeur de a^* est élevée, plus la couleur est rouge, plus la valeur de b^* est élevée, plus la couleur est jaune.

La variation (ou l'importance) de la coloration entre les mèches de cheveux non traitées et les mèches de cheveux après traitement est définie par le paramètre DE* et est calculé selon l'équation suivante :

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

Dans cette équation, les paramètres L*, a* et b* représentent les valeurs mesurées sur les mèches de cheveux après la coloration et les paramètres L₀*, a₀* et b₀* représentent les valeurs mesurées sur les mèches de cheveux non traitées. Plus la valeur de DE* est grande, meilleure est la coloration des fibres kératiniques.

Dans le système CIE L*, a*, b*, la chromaticité est calculée selon l'équation suivante:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

Plus la valeur de C* est élevée et plus la coloration est chromatique.

Exemple 1 :

On a préparé les compositions colorantes suivantes à partir des ingrédients suivants dans les proportions suivantes indiquées en gramme de matière active :

	Composit ion comparati ve C1 hors invention	Composition comparative C2 hors invention	Composition comparative C3 hors invention	Composition A1 (selon l'invention)
Ammonium Hydroxide	2,47	2,47	2,47	2,47
Ethanolamine	4	4	4	4
EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2
Sodium Sulfite	0,5	0,5	0,5	0,5
Colorants d'oxydation	1,401	1,401	1,401	1,401
Fragance	qs	qs	qs	qs
Hexadimethrine Chloride	0,3	0,3	0,3	0,3
Polyquaternium-6	0,4	0,4	0,4	0,4
Cetyl hydroxyéthylcellulose	0,2	0,2	0,2	0,2

	Composit ion comparati ve C1 hors invention	Composition comparative C2 hors invention	Composition comparative C3 hors invention	Composition A1 (selon l'invention)
Xanthan Gum	1	-	-	-
Algin	-	-	1	-
Sclerotium Gum	-	-	-	1
Hydroxypropyl cellulose	-	1	-	-
Eau	Qs 100	Qs 100	Qs 100	Qs 100
Glycérine	10	10	10	10
Cetrimonium Chloride	0,25	0,25	0,25	0,25
Caprylylcapryl Glucoside	0,6	0,6	0,6	0,6
Acide Ascorbique	0,4	0,4	0,4	0,4

Evaluation visuelle de la stabilité des compositions

- 5 La stabilité des compositions colorantes a été évaluée en observant les compositions à T0 (immédiatement après préparation de la composition) puis après 2 mois de stockage à 45°C.

	Composition C1	Composition C2	Composition C3	Composition A1
Observation à T0 à température ambiante (25°C)	Texture liquide Non homogène (déphasage)	Texture liquide Non homogène (déphasage)	Texture liquide Non homogène (déphasage)	Gel translucide Homogène (pas de déphasage)
Observation après 2 mois à 45°C	Texture liquide Non homogène (déphasage)	Texture liquide Non homogène (déphasage)	Texture liquide Non homogène (déphasage)	Gel translucide Homogène (pas de déphasage)

- 10 On observe que la composition A1 selon l'invention est homogène et forme un gel translucide à T0. Après 2 mois à 45° la composition A1 selon l'invention est stable ; elle est homogène et translucide. Les compositions comparatives C1, C2 et C3 dans

lesquelles la gomme de scléroglycane a été remplacée poids pour poids par un autre agent épaississant de type polysaccharide ne sont pas stables. En effet, elles ne sont pas homogènes, dès T0 on observe un déphasage de ces compositions.

5

Exemple 2:

On a préparé les compositions suivantes à partir des ingrédients suivants dans les proportions suivantes indiquées en gramme :

	Composition A2 selon l'invention	Composition Comparative C4 hors invention
Ammonium Hydroxide	2,47	2,47
Ethanolamine	4,47	4,47
EDTA	0,2	0,2
Sodium Sulfite	0,5	0,5
TOLUENE-2,5-DIAMINE	0,4	0,4
2-METHYL-5-HYDROXYETHYLAMINOPHENOL	0,264	0,264
4-AMINO-2-HYDROXYTOLUENE	1,304	1,304
HYDROXYETHOXY AMINOPYRAZOLOPYRIDINE HCL	1,76	1,76
p-Aminophénol	0,128	0,128
Fragance	qs	qs
Cetyl Hydroxyéthylcellulose	0,2	0,4
Sclerotium gum	0,6	0,4
Eau	Qs 100	qs 100
Glycérine	10	10

Coco-bétaine	0,15	0,15
Caprylylcapryl Glucoside	0,6	0,6
Acide Ascorbique	0,4	0,4

Evaluation visuelle de la stabilité des compositions

La stabilité des compositions colorantes a été évaluée en observant les compositions à T0 (immédiatement après préparation de la composition) puis après 2 mois de stockage à température ambiante (25°C), et après 2 mois de stockage à 45°C.

	Composition A2 selon l'invention	Composition comparative C4
Observation à T0 (immédiatement après préparation)	Homogène (Pas de Déphasage) Texture : Gel lisse	Homogène (Pas de Déphasage) Texture : Gel lisse
Observation après 2 mois à 25°C	Homogène (Pas de Déphasage) Texture : Gel lisse	Déphasage : Gel avec présence d'un relargage liquide
Observation après 2 mois à 45°C	Texture Gel lisse Homogène (pas de déphasage)	Déphasage : Gel avec présence d'un relargage liquide

On observe que la composition A2 selon l'invention qui comprend une teneur en gomme de scléroglycane supérieure ou égale à 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition est stable à température ambiante ainsi qu'à 45° pendant 2 mois, contrairement à la composition comparative C4 qui comprend une teneur en gomme de scléroglycane de 0,4% en poids, par rapport au poids de la composition. Les compositions A2 et C4 comprennent la même teneur totale en agent(s) épaississant(s) (0,8%). La composition comparative C4 n'est donc pas stable.

Exemple 3

On a préparé la composition suivante à partir des ingrédients suivants dans les proportions suivantes indiquées en gramme :

	Composition A3 selon l'invention
Ammonium hydroxide	1,23
Arginine	3
Ethanolamine	5
EDTA	0,2
Sodium Sulfite	0,5
Acide Citrique	3,3
Sodium Métasilicate	2
Toluène -2,5-diamine	0,16
4-amino-2-hydroxytoluène	0,92
5-Amino-6-Chloro-o-Crésol	0,2
1-Hydroxyéthyl diaminopyrazole sulfate	4,5- 1,44
p-Aminophénol	0,12
Fragance	qs
Polyquaternium-11	1,84
Hexadimethrine Chloride	1,2
Polyquaternium-6	0,8
Cetylhydroxyéthylcellulose	0,2
Sclérotium gum	1
Eau	Qs 100
Glycérine	10
Cétrimonium Chloride	0,25
Caprylyl/capryl glucoside	0,6
Acide ascorbique	0,4

Evaluation visuelle de la stabilité des compositions

La stabilité de la composition colorante a été évaluée en les observant à T0 puis après 48h à température ambiante (25°C), puis après 2 mois de stockage à 45°C.

	Composition A3
Observation à T0 (immédiatement après préparation) à température ambiante (25°C)	Gel translucide Homogène (pas de déphasage)
Observation après 2 mois à 45°C	Gel translucide Homogène (pas de déphasage)

On observe que la composition A3 selon l'invention est homogène et forment un gel translucide à T0. Après 2 mois à 45° la

composition A3 selon l'invention est stable et sous forme de gel homogène et translucide.

Exemple 4

5

La composition A3 de l'exemple 3 a été mélangée avec 1 fois son poids d'oxydant 20 volumes (6 g% ma en H₂O₂). Le mélange ainsi obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux naturels à 90% blancs.

10 Le rapport de bain « mélange/mèche » est respectivement de 10/1 (g/g).

Le temps de pause de 30 minutes, sur plaque chauffante réglée à 27°C. A l'issue du temps de pause, les mèches sont rincées puis séchées sous casque à 40°C.

15 La couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE L*a*b* au moyen d'un Spectrocolorimètre Datacolor Spectraflash SF600X

On obtient une coloration intense (L*=24.95) des fibres kératiniques.

Exemple 5

20

On prépare la composition suivante selon l'invention qui comprend des colorants d'oxydation dans la composition ci-dessous

	Concentration (G/%)
P-Phenylenediamine	0,224
Resorcinol	0,5
Cetyl Hydroxyethylcellulose	0,2
Hydroxypropyl Bis(N-Hydroxyethyl-P-Phenylenediamine) Hcl	0,0454
Ammonium Hydroxide	2,5
Ethanolamine	4
Polyquaternium-6	1,5
Sclerotium Gum	1
Ascorbic Acid	0,4
Glycerin	10

M-Aminophenol	0,04
Edta	0,2
2-Methylresorcinol	0,1
2,4-Diaminophenoxyethanol Hcl	0,118
Isopropyl Alcohol	0,41
Cetearyl Alcohol	6
Hexadimethrine Chloride	3
Behentrimonium Chloride	2,0
	Qs 100

Cette composition est mélangée avec un agent oxydant contenant du peroxyde d'hydrogène dans les conditions décrites précédemment.

- 5 On obtient ainsi une composition stable dans le temps, qui ne déphase pas et qui permet d'obtenir une coloration intense des fibres kératiniques.

REVENDICATIONS

1. Composition de coloration (A) des fibres kératiniques, comprenant :

- 5 - une ou plusieurs bases d'oxydation ;
 - un ou plusieurs coupleurs,
 - un ou plusieurs gomme(s) de scléroglycane, en une teneur totale en poids supérieure ou égale à 0,5% par rapport au poids total de la composition ;
10 - un ou plusieurs polymères celluloseux associatifs comprenant au moins une chaîne grasse comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence non ionique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que
15 la ou les gommes de scléroglycane représentent de 0,5 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 3 % en poids, mieux de 0,5% à 2% en poids et encore plus préférentiellement de 0,7 à 1,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition (A).

20 3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylène-diamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques
25 et leurs sels d'addition ; et les coupleurs sont choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, et les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

30 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit ou lesdits polymères celluloseux associatifs sont présents en une teneur totale allant de 0,01 et 10%, et encore plus préférentiellement entre 0,05 et 5% du poids total de la composition, mieux entre 0,1 et 2% en poids par rapport au poids total
35 de la composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que dit ou lesdits polymères celluloseux associatifs sont non ioniques(s).

6. Composition selon l'une quelconque des des revendications précédentes, caractérisée en ce que dit ou lesdits polymères cellulosiques associatifs sont choisis parmi :

(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, de préférence choisies parmi

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C8-C22, de préférence comme la cetylhydroxyéthyl cellulose,

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol

- et leurs mélanges ;

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce ledit ou lesdits polymères cellulosiques associatifs non ioniques sont choisis parmi les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, de préférence choisis parmi les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂, et leurs mélanges, de préférence la cetylhydroxyethylcellulose.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs acides carboxyliques et/ou leurs sels d'addition et/ou leurs solvates choisis parmi l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide malique, l'acide glutarique, l'acide citraconique, l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide tartrique, l'acide fumarique, et leurs mélanges, de préférence parmi l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide glutarique, l'acide succinique, et leurs mélanges.

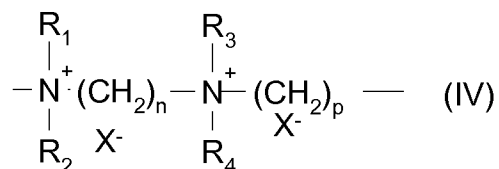
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins un alcool gras non oxyalkyléné non polyglycérolé..

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs agents alcalins, de préférence en une teneur totale allant de 1 à 20% en poids, plus préférentiellement de 3 à 18% en poids, mieux de 5 à 16 % en poids par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un ou plusieurs agents alcalins, de préférence choisis parmi l'ammoniaque, les métasilicates de métaux alcalins ou alcalino terreux les alcanolamines, les acides aminés, et leurs mélanges, de préférence de l'ammoniaque (hydroxyde d'ammonium) et une ou plusieurs alcanolamine(s), de préférence la monoethanolamine.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un ou plusieurs polymère(s) cationique(s) choisi(s) parmi :

- (1) les homopolymères de dialkyl diallyl ammonium, de préférence les homopolymères de diméthyldiallylammonium, ; et/ou
 - (2) les polymères cationiques qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



dans laquelle R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20, et X- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ; de préférence le polymère composé de motifs formule (IV) pour lequel R1, R2, R3 et R4 représentent un radical méthyle, n=3, p=6 et X = Cl, dénommé Hexadimethrine chloride .

13. Composition prête à l'emploi pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition (A) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14 et d'une composition oxydante (B) contenant au moins un agent oxydant chimique, de préférence choisis parmi le peroxyde

d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène

5 **14.** Procédé de coloration des fibres kératiniques, comprenant l'application sur les fibres d'une composition colorante (A) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, et d'une composition oxydante (B) comprenant au moins un agent oxydant chimique, de préférence choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de
10 préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, la composition oxydante (B) étant mélangée avec la composition colorante juste avant l'emploi (application sur lesdites fibres) (extemporanément) ou au moment de l'emploi, ou bien les compositions colorantes et oxydantes étant
15 appliquées séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
A61Q 5/10 (2006.01)i; A61K 8/73 (2006.01)i; A61K 8/81 (2006.01)i; A61K 8/87 (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61Q; A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	anonymous. "Root Vanish" 27 February 2015 (2015-02-27), retrieved from www.gnpd.com, abstract No. Database accession no. 3319563, Retrieved from: GNPD [online] MINTEL XP055562798 abstract	1-14
Y	WO 2016091816 A1 (OREAL [FR]) 16 June 2016 (2016-06-16) claims page 2, line 32 - page 3, line 3 pages 41-42; example 2	1-14
X	US 2011203605 A1 (ALLARD DELPHINE [FR] ET AL) 25 August 2011 (2011-08-25)	1-14
Y	claims page 1, paragraph 7 pages 8-9, paragraph 122-141 pages 12-13; example 1	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 August 2019		Date of mailing of the international search report 02 September 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Grillenberger, Sonja Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066363

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006117493 A1 (BUREIKO ANDREI S [GB] ET AL) 08 June 2006 (2006-06-08)	1-14
Y	claim 1 page 2, paragraph 13 page 5, paragraphs 54,56 pages 11-12; examples	1-14
X	US 2004060125 A1 (AUDOSET MARIE-PASCALE [FR]) 01 April 2004 (2004-04-01)	1-14
Y	claims 1,14 page 1, paragraph 8 page 9; example 1	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/066363

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016091816	A1	16 June 2016	FR	3029408	A1	10 June 2016
				WO	2016091816	A1	16 June 2016
US	2011203605	A1	25 August 2011	EP	2315615	A2	04 May 2011
				US	2011203605	A1	25 August 2011
				WO	2010023560	A2	04 March 2010
US	2006117493	A1	08 June 2006	AU	2005311860	A1	08 June 2006
				BR	PI0518802	A2	09 December 2008
				CA	2588373	A1	08 June 2006
				CN	101068598	A	07 November 2007
				JP	5179191	B2	10 April 2013
				JP	2008521924	A	26 June 2008
				US	2006117493	A1	08 June 2006
				US	2010307527	A1	09 December 2010
				WO	2006060569	A2	08 June 2006
US	2004060125	A1	01 April 2004	AT	332171	T	15 July 2006
				AU	4428901	A	30 October 2001
				DE	60121313	T2	26 July 2007
				EP	1274389	A1	15 January 2003
				ES	2267738	T3	16 March 2007
				FR	2807649	A1	19 October 2001
				JP	2003530417	A	14 October 2003
				US	2004060125	A1	01 April 2004
				WO	0178668	A1	25 October 2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/066363

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A61Q5/10 A61K8/73 A61K8/81 A61K8/87 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A61Q A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 27 février 2015 (2015-02-27), anonymous: "Root Vanish", XP055562798, extrait de www.gnpd.com Database accession no. 3319563 abrégé	1-14
Y	----- WO 2016/091816 A1 (OREAL [FR]) 16 juin 2016 (2016-06-16) revendications page 2, ligne 32 - page 3, ligne 3 pages 41-42; exemple 2 ----- -/--	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 26 août 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/09/2019
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Grillenberger, Sonja

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2011/203605 A1 (ALLARD DELPHINE [FR] ET AL) 25 août 2011 (2011-08-25)	1-14
Y	revendications page 1, alinéa 7 pages 8-9, alinéa 122-141 pages 12-13; exemple 1	1-14
X	US 2006/117493 A1 (BUREIKO ANDREI S [GB] ET AL) 8 juin 2006 (2006-06-08)	1-14
Y	revendication 1 page 2, alinéa 13 page 5, alinéas 54,56 pages 11-12; exemples	1-14
X	US 2004/060125 A1 (AUDOSET MARIE-PASCALE [FR]) 1 avril 2004 (2004-04-01)	1-14
Y	revendications 1,14 page 1, alinéa 8 page 9; exemple 1	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/066363

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016091816 A1	16-06-2016	FR 3029408 A1	10-06-2016
		WO 2016091816 A1	16-06-2016

US 2011203605 A1	25-08-2011	EP 2315615 A2	04-05-2011
		US 2011203605 A1	25-08-2011
		WO 2010023560 A2	04-03-2010

US 2006117493 A1	08-06-2006	AU 2005311860 A1	08-06-2006
		BR PI0518802 A2	09-12-2008
		CA 2588373 A1	08-06-2006
		CN 101068598 A	07-11-2007
		JP 5179191 B2	10-04-2013
		JP 2008521924 A	26-06-2008
		US 2006117493 A1	08-06-2006
		US 2010307527 A1	09-12-2010
		WO 2006060569 A2	08-06-2006

US 2004060125 A1	01-04-2004	AT 332171 T	15-07-2006
		AU 4428901 A	30-10-2001
		DE 60121313 T2	26-07-2007
		EP 1274389 A1	15-01-2003
		ES 2267738 T3	16-03-2007
		FR 2807649 A1	19-10-2001
		JP 2003530417 A	14-10-2003
		US 2004060125 A1	01-04-2004
WO 0178668 A1	25-10-2001		
