

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 024 357**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **14 57476**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/72 (2016.01), A 61 Q 5/10**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 01.08.14.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.02.16 Bulletin 16/05.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : PHELIPOT AURELIE, MIALLET
GREGORY, SIMONET FREDERIC et MOUGIN
NATHALIE.

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

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑤④ COMPOSITION COMPRENANT UN COPOLYMERE D'AMPS« ET UN PRECURSEUR DE COLORANT
D'OXYDATION ET/OU UN COLORANT DIRECT.

⑤⑦ L'invention concerne une composition en particulier
de coloration des fibres kératiniques comprenant :

a) au moins un copolymère comprenant au moins un
monomère d'acide 2-acrylamido -2-méthylpropane sulfo-
nique (AMPS®), au moins un monomère à groupement hy-
drophobe et au moins un monomère à insaturation
éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe
et,

b) au moins un précurseur de colorant d'oxydation et/ou
un colorant direct.

FR 3 024 357 - A1



**COMPOSITION COMPRENANT UN COPOLYMERE D'AMPS® ET UN
PRECURSEUR DE COLORANT D'OXYDATION ET/OU UN COLORANT DIRECT**

5

La présente invention concerne une composition de coloration des fibres kératiniques comprenant au moins un copolymère comprenant au moins un monomère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS®), au moins un monomère à groupement hydrophobe et au moins un monomère à insaturation éthylénique ne
10 comprenant pas de groupement hydrophobe, et au moins un précurseur de colorant d'oxydation et/ou un colorant direct.

Depuis longtemps, de nombreuses personnes cherchent à modifier la couleur de leurs cheveux, et notamment à les colorer par exemple afin de masquer leurs cheveux blancs.

15

Pour colorer de manière durable les fibres kératiniques humaines, des méthodes de coloration dite permanente également dénommée coloration d'oxydation, ont été développées. Elles mettent en œuvre des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation tels que des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols et des
20 composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de colorations, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diaminobenzènes aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques. La variété des molécules mises en jeu au niveau des
25 bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Le procédé de coloration permanente consiste donc à appliquer sur les
30 fibres kératiniques, des bases ou un mélange de bases et de coupleurs avec du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂ ou eau oxygénée) à titre d'agent oxydant, à laisser diffuser, puis à rincer les fibres. Les colorations qui en résultent présentent l'avantage d'être permanentes, puissantes, et résistantes vis-à-vis des agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux
35 frottements.

Le deuxième type de coloration est la coloration dite semi-permanente ou coloration directe, qui consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour lesdites fibres, à laisser pauser, puis à les rincer.

5 Afin de réaliser ces colorations, les colorants directs généralement employés sont choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques, et les colorants naturels.

10 Les compositions contenant un ou plusieurs colorant(s) direct(s) sont appliqués sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincées. Les colorations qui en résultent, sont des colorations généralement chromatiques.

15 Pour localiser le produit de teinture sur les cheveux afin qu'il ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de colorer, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, certains polyuréthanes, les cires, et en outre, à des mélanges d'agents tensioactifs non ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) convenablement choisie, qui engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensioactifs.

20 On a également découvert l'utilisation de polymères amphiphiles comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique et plus particulièrement les polymères ou copolymères d'acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, faisant l'objet de la demande de brevet FR2818537 pour obtenir des solutions de coloration épaissies ou sous forme de gel, stables à la
25 conservation.

Cependant, les formules ainsi épaissies, ou gélifiées, posent un problème d'utilisation lors du mélange de l'oxydant avec un support de coloration. En effet, il se produit dès les premiers instants du mélange une fluidification très importante des deux formules. Même si cette phase de fluidification n'est que transitoire, l'utilisation de ces
30 formules oxydantes est problématique, tout particulièrement pour les professionnels.

La présente invention a pour but de pallier aux inconvénients de l'art antérieur et donc de proposer des compositions colorantes qui soient faciles d'utilisation, notamment facile à appliquer et à étaler sur les cheveux, qui présentent un bon épaississement tout en ayant de bonnes propriétés tinctoriales, notamment une
35 faible sélectivité.

Ce but est atteint par la présente invention qui a pour objet une composition en particulier de coloration des fibres kératiniques comprenant :

- 5 - au moins un copolymère comprenant au moins un monomère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS®), au moins un monomère à groupement hydrophobe et au moins un monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe et,
- 10 - au moins un précurseur de colorant d'oxydation et/ou un colorant direct.

La composition selon l'invention permet d'améliorer de manière significative l'application de la composition sur les fibres kératiniques ainsi que les propriétés tinctoriales de la composition notamment en terme de sélectivité.

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

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

Copolymère d'AMPS® :

20 La composition selon l'invention comprend au moins un copolymère comprenant au moins un monomère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS®), au moins un monomère à groupement hydrophobe et au moins un monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe.

25 Par groupement hydrophobe, on entend au sens de la présente invention une chaîne grasse hydrocarbonée comportant de 6 à 50 atomes de carbone ramifiée ou non, saturée ou insaturée.

Le ou les copolymères peuvent être réticulés en présence d'un agent de réticulation.

30 Par copolymère réticulé, on entend un copolymère non linéaire se présentant à l'état de réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau mais gonflable à l'eau et conduisant à l'obtention d'un gel chimique.

L'agent de réticulation est choisi parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

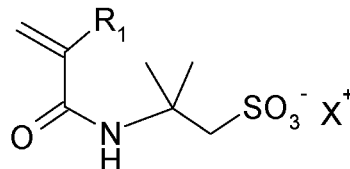
L'agent de réticulation est plus particulièrement choisi parmi le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le tétraallyloxyéthane, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diallyl urée, le triallyl amine, le triacrylate de triméthylol propane ou le méthylène-bis(acrylamide) ou un mélange de ces composés.

5 De préférence, l'agent de réticulation est le triacrylate de triméthylol propane.

De préférence, le ou les copolymères d'AMPS® sont réticulés par un agent de réticulation, de préférence, le triacrylate de triméthylol propane.

10 Le ou les monomères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique du copolymère contenu dans la composition conforme à l'invention sont sous forme libre ou sont neutralisé(s) partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniacque) ou une base organique telle que la mono-, di-, ou tri-éthanolamine, un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés
15 basiques comme l'arginine et la lysine ainsi que le mélange de ces composés.

Selon l'invention, les monomères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS®) répondent de préférence à la formule générale (1) suivante :



(1)

20 Dans laquelle X^+ désigne un contre ion cationique, en particulier un métal alcalin ou alcalino terreux, ou un ammonium, de préférence l'ammonium, ou un mélange de cations ; R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C_1 - C_6 tel que le méthyle, de préférence R_1 désigne un atome d'hydrogène,

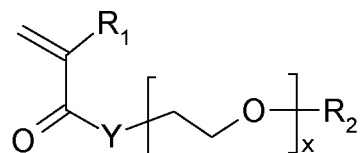
25 De préférence, le ou les monomères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique selon l'invention sont partiellement ou totalement salifiés sous forme de sel d'ammonium.

De préférence, le ou les monomères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique selon l'invention sont totalement salifiés, de préférence sous forme de sel d'ammonium.

30 Le ou les copolymères d'AMPS® comprennent au moins un monomère à groupement hydrophobe qui est de préférence un monomère à insaturation éthylénique comportant au moins une chaîne grasse hydrocarbonée comprenant de 6

à 50 atomes de carbone, préférentiellement de 6 à 22 et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone.

Le monomère à groupement hydrophobe est de préférence choisi parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (2) :



5

(2)

dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C_1 - C_6 , de préférence méthyle ; Y désigne O ou NH ; R_2 désigne un radical hydrocarboné comprenant de 6 à 50 atomes de carbone et plus
10 préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre allant de 0 à 100.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, dans la formule (2), Y désigne un atome d'oxygène.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, dans la formule (2),
15 le groupe R_1 représente un méthyle.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, x représente un nombre entier compris entre 3 et 25, de préférence x est égal à 4.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, dans la formule (2), le groupe R_2 représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, dans la
20 formule (2), Y désigne un atome d'oxygène, le groupe R_1 représente un méthyle, le groupe R_2 représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone, et x représente un nombre entier compris entre 3 et 25, de préférence x est égal à 4.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le monomère
25 hydrophobe de formule (2) est le méthacrylate de lauryle tétraéthoxylé (4OE), correspondant au composé de formule (2) dans laquelle le groupe Y désigne O, le groupe R_2 représente un radical alkyle comportant 12 atomes de carbone et x est égal à 4.

De préférence, le monomère à groupement hydrophobe est le méthacrylate
30 de lauryle tétraéthoxylé.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère d'AMPS® peut comprendre au moins un monomère de formule (2) dans laquelle x est

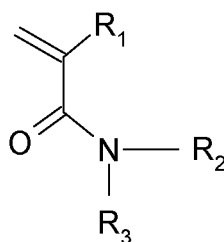
égal à 0, avec Y représentant un atome d'oxygène, le groupe R₁ représentant un méthyle, le groupe R₂ représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone.

5 Dans ce mode de réalisation, le monomère à groupement hydrophobe est de préférence le méthacrylate de lauryle.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère d'AMPS® comprend au moins un monomère de formule (2) dans laquelle x est égal à 0, avec de préférence Y désignant un atome d'oxygène, le groupe R₁ représentant un méthyle, le groupe R₂ représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone et au moins un
10 monomère de formule (2) dans laquelle Y désigne un atome d'oxygène, le groupe R₁ représente un méthyle, le groupe R₂ représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone, et x représente un nombre entier compris entre 3 et 25, de préférence x est égal à 4.

De préférence, le copolymère d'AMPS® comprend en tant que monomères
15 à groupement hydrophobe le méthacrylate de lauryle et le méthacrylate de lauryle tetraéthoxylé.

Le ou les copolymères d'AMPS® comprennent également au moins un monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe
20 répondant de préférence à la formule générale (3) suivante :



(3)

dans laquelle R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C₁-C₄, de préférence R₁ désigne un atome d'hydrogène, R₂
25 désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ et R₃ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ de préférence R₂ et R₃ désignent un méthyle.

Le monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe est choisi parmi les (meth)acrylamides tel que l'acrylamide, les acides (meth)acryliques et leurs esters ((meth)acrylates) tel que l'acrylate de (2-
30 hydroxyéthyle), les vinyl pyrrolidone, les N-(C₁-C₄)alkylacrylamides, les N,N-di(C₁-C₄)alkylacrylamide tel que le N,N-diméthyl acrylamide.

De préférence, le monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe est le N,N-diméthyl acrylamide.

De préférence, le copolymère d'AMPS® est choisi parmi les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, de préférence totalement salifié, de N,N-diméthylacrylamide, de méthacrylate de lauryle tetraéthoxylé et de methacrylate de lauryle, de préférence réticulé, comme par exemple le copolymère commercialisé sous la dénomination Sepimax zen par la société Seppic, et de dénomination INCI Polyacrylate crosspolymer-6.

Le ou les copolymères d'AMPS® décrits ci-dessus peuvent être présents dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

Précurseurs de colorant d'oxydation et/ou colorants directs :

La composition selon l'invention comprend au moins un précurseur de colorant d'oxydation et/ou un colorant direct.

A titre de précurseurs de colorant d'oxydation, on peut citer des bases d'oxydation éventuellement combinées à un ou plusieurs coupleurs.

Les bases d'oxydation peuvent être 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 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 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 -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 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
 5 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
 10 paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl 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-acétylaminoéthoxy
 15 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-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-
 20 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'-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 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-
 30 fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

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 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.

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-diméthylpipérazinium-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 :

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

La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentes en quantité comprise allant de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence allant de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

Les coupleurs additionnels conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques sont choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, 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-1,3-dihydroxybenzène, le 5-amino-6-chloro-2-méthyl phénol le 2-méthyl-5-aminophénol, le 2-méthyl-5-hydroxyéthylaminophénol, le 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 5 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le thymol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2 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-méthyl pyridine, la 10 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 et des 15 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.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont 20 généralement présents en quantité totale allant de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition, de préférence allant de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Le ou les colorants directs selon l'invention peuvent être choisis parmi les 25 colorants directs synthétiques et les colorants directs naturels ou leurs mélanges.

Par colorant direct, on entend tout colorant ne nécessitant pas la présence d'un agent oxydant chimique autre que l'air pour colorer.

Par colorant direct synthétique, on entend tout colorant direct n'existant pas à l'état naturel, y compris les colorants issus de l'hémisynthèse.

30 A titre d'exemples de colorants directs synthétiques convenables, on peut citer les colorants directs azoïques ; méthiniques ; carbonyles ; aziniques ; xanthéniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-(hétéro)aryle méthanes ; les (métallo)porphyrines ; et les phtalocyanines, seuls ou en mélanges.

Plus particulièrement, les colorants directs synthétiques azoïques 35 comprennent une fonction -N=N- dont les deux atomes d'azote ne sont pas

simultanément engagés dans un cycle. Il n'est toutefois pas exclu que l'un des deux atomes d'azote de l'enchaînement -N=N- soit engagé dans un cycle.

A titre d'exemple de colorants directs azoïques, on peut citer les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3ème édition :

- 5 - Disperse Red 17
- Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- 10 - Basic Brown 17
- Disperse Black 9.

Les colorants directs de la famille des méthines sont plus particulièrement des composés comprenant au moins un enchaînement choisi parmi $>C=C<$ et $-N=C<$ dont les deux atomes ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il est
15 toutefois précisé que l'un des atomes d'azote ou de carbone des enchaînements peut être engagé dans un cycle.

Plus particulièrement, les colorants méthines sont issus de composés de type méthine, azométhine, hydrazono, mono- et di- arylméthane, indoamines (ou
20 diphénylamines), indophénols, indoanilines, (hémi)cyanines tels que les colorants styryles, streptocyanines, carbocyanines, azacarbocyanines, diazacarbocyanines, tétraazacarbocyanines tels que les tétraazapentaméthines, et leurs isomères optiques et géométriques.

Parmi les colorants directs azoïques, azométhines, méthines ou tétraazapentaméthines utilisables selon l'invention, on peut citer les colorants
25 cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP 714954 ; FR 2189006, FR 2285851, FR-2140205, EP 1378544, EP 1674073.

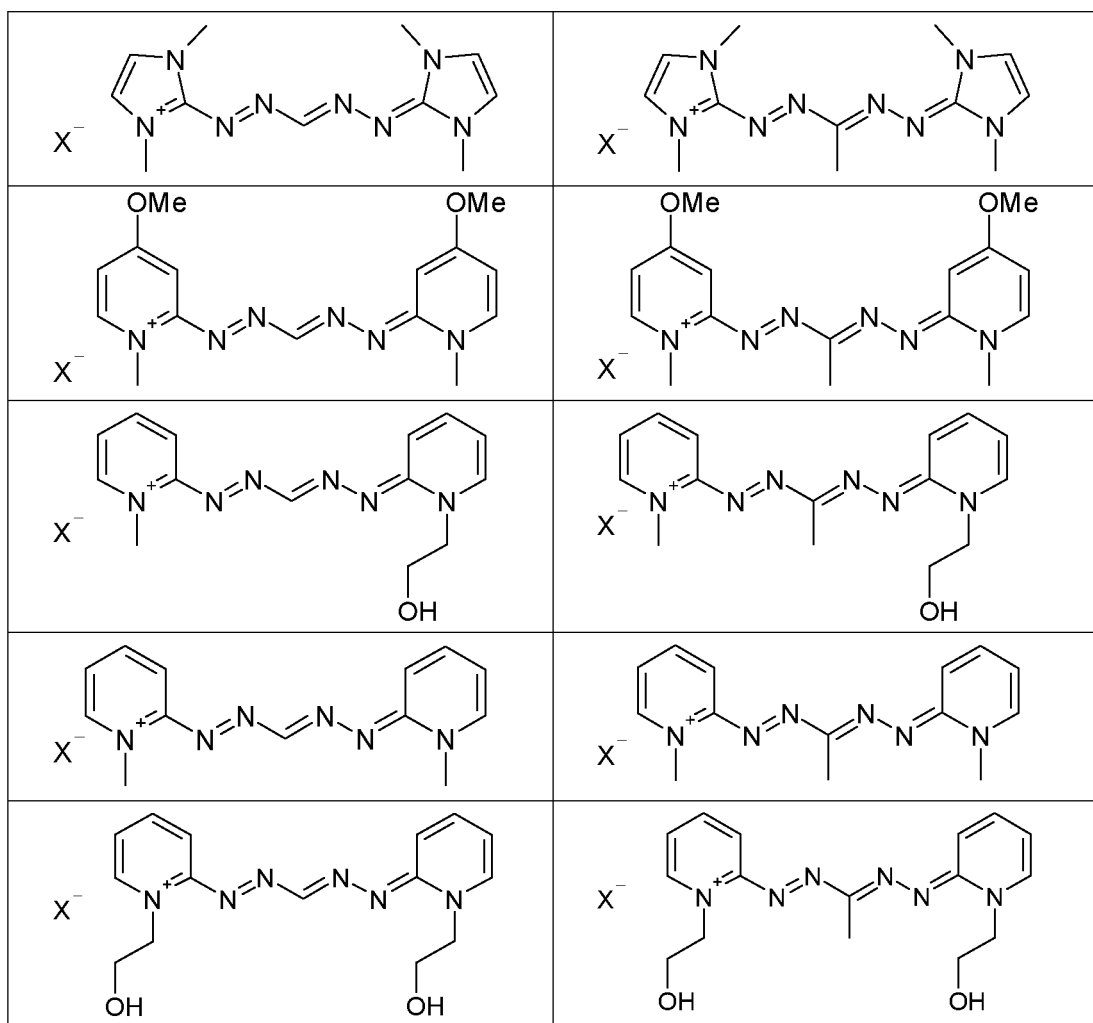
Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

- 30 - 2- β -hydroxyéthylamino-5-[bis-(β -4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-
benzoquinone
- 2- β -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-
benzoquinone
- 3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-
benzoquinone imine

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

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

5 Parmi les colorants de type tétraazapentaméthiniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants figurant dans le tableau ci-dessous :



10 X- représentant un anion choisi de préférence parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate.

Concernant les colorants directs synthétiques de la famille des carbonyles, on peut citer par exemple les colorants choisis parmi les quinone, acridone, benzoquinone, anthraquinone, naphtoquinone, benzanthrone, anthranthrone, pyranthrone, pyrazolanthrone, pyrimidinoanthrone, flavanthrone, idanthrone, flavone,

15

(iso)violanthrone, isoindolinone, benzimidazolone, isoquinolinone, anthrapyridone, pyrazoloquinazolone, périnone, quinacridone, quinophthalone, indigoïde, thioindigo, naphthalimide, anthraprimidine, dicétopyrrolopyrrole, coumarine.

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

- Disperse Red 15
- Solvent Violet 13
- Disperse Violet 1
- Disperse Violet 4
- 10 - Disperse Blue 1
- Disperse Violet 8
- Disperse Blue 3
- Disperse Red 11
- Disperse Blue 7
- 15 - Basic Blue 22
- Disperse Violet 15
- Basic Blue 99

ainsi que les composés suivants :

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

25 Concernant les colorants directs synthétiques de la famille des aziniques, on peut citer notamment les azine, fluorindine, acridine, (di)oxazine, (di)thiazine.

A titre d'exemple de colorants aziniques, on peut citer les composés suivants :

- Basic Blue 17
- 30 - Basic Red 2.

Concernant les colorants directs synthétiques de la famille des xanthéniques, on peut citer notamment les xanthène, thioxanthène, pyronine.

Les colorants directs synthétiques nitrés (hétéro)aryles sont plus particulièrement des colorants directs nitrés benzéniques ou nitrés pyridiniques.

Parmi les colorants directs nitrés benzéniques utilisables selon l'invention, on peut citer de manière non limitative les composés suivants :

- 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- 1-amino-2 nitro-4- β -hydroxyéthylaminobenzène
- 5 - 1-amino-2 nitro-4-bis(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1,4-bis(β -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-(β -hydroxyéthylamino)-benzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 10 - 1-amino-3-méthyl-4- β -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
- 1-amino-2-nitro-4- β -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
- 1,2-diamino-4-nitrobenzène
- 1-amino-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1,2-bis-(β -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
- 15 - 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène
- 20 - 1- β -hydroxyéthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Méthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- β, γ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-4- β, γ -dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène
- 25 - 1- β, γ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
- 1- β -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
- 30 - 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-6-bis-(β -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène

- 1-Hydroxy-4- β -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.

Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

- Basic Green 1
- 5 - Basic Violet 3
- Basic Violet 14
- Basic Blue 7
- Basic Blue 26

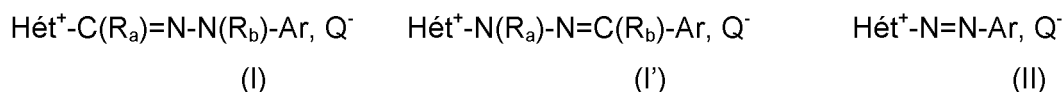
Concernant les colorants directs synthétiques de type (métallo)porphyrines
10 ou phtalocyanines, on peut mettre en œuvre des composés cationiques ou non, comprenant éventuellement un ou plusieurs métaux ou ions métalliques, comme par exemple des métaux alcalins et alcalino-terreux, le zinc et le silicium.

A titre d'exemples de colorants directs synthétiques particulièrement
convenables, on peut citer les colorants nitrés de la série benzénique ; les colorants
15 directs azoïques, méthiniques, azométhiniques, hydrazono ou styryle ; les azacarbocyanines comme les tétraazacarbocyanines (tétraazapentaméthines) ; les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques ; les colorants directs aziniques ; xanthéniques ; triarylméthaniques ; indoaminiques ; indigoïdes ; phtalocyanines, et porphyrines, seuls
20 ou en mélanges.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le
ou les colorants sont choisis parmi les colorants (poly)azoïques tels que les
(di)azoïques ; hydrazono ; (poly)méthines tels que styryles ; anthraquinones ou
naphthalimides. De préférence, ces colorants sont (poly)cationiques.

25 Selon un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, les colorants sont choisis parmi les colorants cationiques appelés « basic dyes ».

On peut citer les colorants cationiques hydrazono de formule (I) et (I'), les
azoïques (II) et (II') et les diazoïques (III) suivantes :



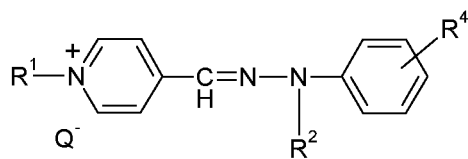
30 formules (I), (I'), (II), (II') et (III) avec :

- Het⁺ représentant un groupe hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par un ou plusieurs groupements alkyle en C₁-C₈ tels que méthyle ;
- 5 - Ar⁺ représentant un groupe aryle, tel que phényle ou naphthyle, à charge cationique exocyclique, préférentiellement ammonium particulièrement tri(alkyl en C₁-C₈)-ammonium tel que triméthylammonium ;
 - Ar représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupements électrodonneurs tels
 - 10 que i) alkyle en C₁-C₈ éventuellement substitué, ii) alcoxy en C₁-C₈ éventuellement substitué, iii) (di)(alkyl en C₁-C₈)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(alkyl en C₁-C₈)amino, v) N-(alkyl en C₁-C₈)-N-aryl(alkyl en C₁-C₈)amino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;
 - 15 - Ar' est un groupement divalent (hétéro)arylène éventuellement substitué tel que phénylène particulièrement para-phénylène, ou naphthalène, éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements alkyle en C₁-C₈, hydroxyle, ou alcoxy en C₁-C₈ ;
 - Ar'' est un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que
 - 20 phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements alkyle en C₁-C₈, hydroxyle, (di)(alkyl en C₁-C₈)amino, alcoxy en C₁-C₈ ou phényle ;
 - Ra et Rb, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₈ éventuellement substitué, préférentiellement par un
 - 25 groupement hydroxyle ;
 - ou alors le substituant Ra avec un substituant de Het⁺ et/ou Rb avec un substituant de Ar forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ;
 - particulièrement Ra et Rb, représentant un atome d'hydrogène ou un
 - 30 groupement alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;
 - Q- représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.

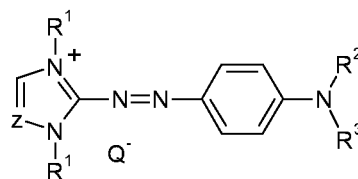
Les colorants peuvent être choisis parmi les colorants cationiques appelés « basic dyes ». On préfère plus particulièrement ceux de formule (I), (I') et (II) décrits

35 dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les colorants directs sont choisis parmi les composés suivants :



(I-1)

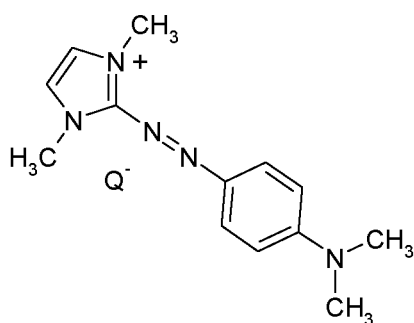


(II-1)

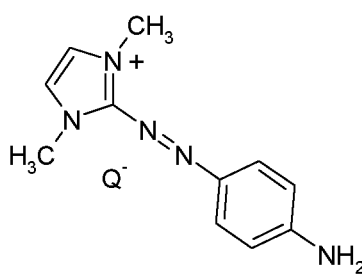
formules (I-1) et (II-1) dans lesquelles :

- 5
- R¹ représente un groupement alkyle en C₁-C₄ tel que méthyle ;
 - R² et R³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄ tel que méthyle ; et
 - R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que alkyle en C₁-C₈ éventuellement substitué, alcoxy en C₁-C₈ éventuellement substitué,
- 10
- (di)(alkyl en C₁-C₈)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R⁴ est un atome d'hydrogène,
 - Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,
 - Q⁻ est tel que défini précédemment.

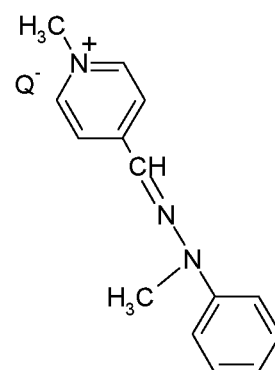
- 15
- Particulièrement, les colorants de formule (I-1) et (II-1) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés :



Basic Red 51



Basic Orange 31



Basic Yellow 87

avec Q⁻ tel que défini précédemment, et représentant particulièrement un halogénure tel qu'un chlorure, ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métytyle.

- 20
- On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-(β-hydroxyéthyl) aminobenzène.

Par colorants naturels, on entend tout colorant ou précurseur de colorant ayant une occurrence naturelle, qui est produit, soit par extraction (et éventuellement purification) depuis une matrice végétale ou animale, éventuellement en présence de composés naturels tels que la cendre ou l'ammoniac, soit par synthèse chimique.

5 A titre de colorants naturels, on peut citer la lawsone, le henné, la curcumine, la chlorophylline, l'alizarine, l'acide kermésique, la purpurine, la purporogalline, l'indigo, le pourpre de Tyr, le sorgho, l'acide carminique, la catéchine, l'épicatéchine, la juglone, la bixine, la bétanine, la quercétine, les colorants chroméniques, les colorants chromaniques dont l'hématéine et la braziléine, et les
10 acides laccaïques.

De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les espèces ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.

Le ou les colorants directs peuvent représenter de 0,0001 à 10 % en poids, de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition
15 tinctoriale.

Agent oxydant chimique :

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition selon l'invention comprend au moins un agent oxydant chimique.

20 Par agent oxydant chimique, on entend un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

En particulier, le ou les agents oxydants chimiques sont par exemple choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les
25 peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Avantageusement, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

Le ou les agents oxydants représentent généralement de 0,1 à 50 % en poids, de préférence de 0.5 à 20 %, mieux de 1 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition colorante.

30

Selon un mode de réalisation, la composition colorante selon l'invention ne comprend pas d'agent oxydant.

Selon un mode de réalisation, la composition colorante selon l'invention ne comprend pas d'agent oxydant, l'agent oxydant étant apporté par une composition
35 oxydante.

Agent alcalin:

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition selon l'invention comprend au moins un agent alcalinisant.

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

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

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

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



Formule (Ia) dans laquelle W est un radical divalent alkylène en C₁-C₆ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NRu; R_x, R_y, R_z, R_t, Ru et identiques ou différents, représentent un atome
25 d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆, aminoalkyle en C₁-C₆.

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

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

Conviennent en particulier à la réalisation de l'invention les amines organiques choisies parmi les alcanolamines telles que les mono-, di- ou tri-

alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C₁-C₄.

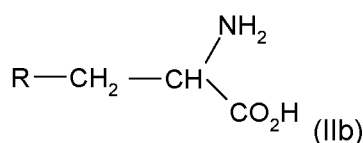
Parmi des composés de ce type, on peut citer la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N-diméthylaminoéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol,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

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

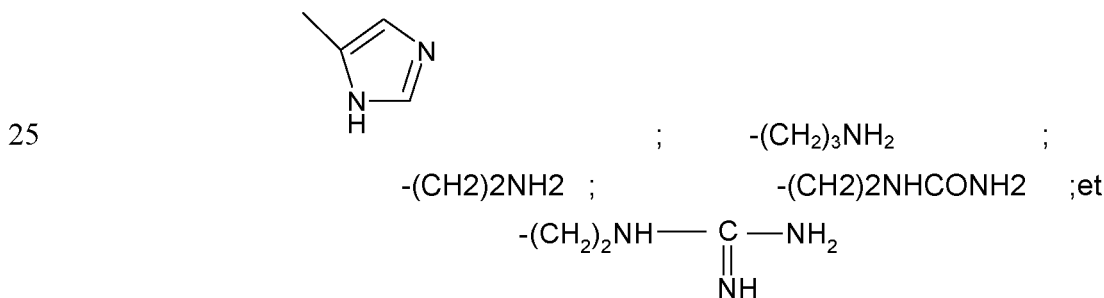
A titre d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine,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

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

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



Formule (IIb) dans laquelle R représente un groupe choisi parmi :



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

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

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

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

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

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

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

Encore plus préférentiellement, le ou les agents alcalinisants sont choisis parmi les alcanolamines et en particulier, la monoéthanolamine (MEA), et les acides aminés basiques, sous forme neutre ou ionique.

De préférence, l'agent alcalinisant est la monoéthanolamine.

De manière avantageuse, la composition selon l'invention présente une teneur en agent(s) alcalinisant(s) allant de 0,01 à 30 % en poids, de préférence de 0,1 à 20 % en poids par rapport au poids de la composition colorante.

30 De préférence, si la composition selon l'invention comprend de l'ammoniaque ou un de ses sels, alors la quantité pondérale d'agent(s) alcalinisant(s) autre que l'ammoniaque est supérieure à celle d'ammoniaque (exprimé en NH₃).

Solvants :

La composition selon l'invention peut également comprendre un solvant tel que de l'eau ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques ou un mélange de solvants organiques.

Par « solvant organique », on entend une substance organique capable de
5 dissoudre ou disperser une autre substance sans la modifier chimiquement.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C1-C4, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, l'héxylène glycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,
10 l'héxylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol.

Les solvants organiques ou l'eau peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 90 % en poids environ par rapport au poids total de la composition colorante, et encore plus préférentiellement entre 50 et
15 85% en poids environ.

De préférence, la composition tinctoriale selon l'invention est aqueuse.

Par « composition aqueuse » selon la présente demande, on entend une composition comprenant au moins 5% d'eau. De préférence, une composition aqueuse comprend plus de 10% en poids d'eau, plus préférentiellement plus de 20% en poids
20 d'eau, encore mieux au moins 30% d'eau, voire au moins 40% d'eau.

De préférence, la composition selon l'invention comprend de l'eau en une quantité allant de 50 à 90% par rapport au poids total de la composition, mieux de 75 à 85% par rapport au poids total de la composition

25 Additifs :

La composition selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions de traitement des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères,
30 zwitterioniques ou leurs mélanges différents des copolymères d'AMPS® utilisés dans la composition selon l'invention, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères différents des copolymères selon l'invention, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des
35 tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par

exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiant et des corps gras.

5 Les adjuvants 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 tinctoriale, de préférence entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition colorante.

Procédé de l'invention :

10 Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration des fibres kératiniques humaines, en particulier les cheveux comprenant l'application sur les fibres kératiniques de la composition selon l'invention, seul ou en présence d'un agent oxydant chimique, tel que décrit plus haut.

15 Lorsque le procédé met en œuvre un agent oxydant chimique, celui-ci peut être apporté via une composition oxydante.

De préférence, la composition oxydante est aqueuse.

Les compositions colorante (composition A) et oxydante (composition B) sont de préférence mélangées dans un rapport pondéral (A)/(B) allant de 0,2 à 10, de préférence allant de 0,5 à 2.

20 Dans ce mode de réalisation, au moment de l'emploi, la composition colorante selon l'invention est mélangée avec une composition oxydante comprenant un agent oxydant tel que décrit ci-dessus. Le mélange obtenu est ensuite appliquée sur les fibres kératiniques et laissé poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, ensuite peut suivre une étape de rinçage, de
25 lavage au shampooing, et à nouveau un rinçage et enfin un séchage. La composition colorante et la composition oxydante décrite peuvent être appliquées séquentiellement, dans n'importe quel ordre, avec ou sans rinçage intermédiaire.

Les fibres kératiniques peuvent être séchées à une température allant de 50 à 80°C ou laissées sécher à l'air libre.

30 Les fibres kératiniques peuvent être séchées à l'aide d'un sèche-cheveux, d'un casque ou d'un fer à lisser afin d'effectuer une étape de mise en forme.

Dispositif à plusieurs compartiments :

35 Un autre objet de l'invention est un dispositif à 2 compartiments pour la teinture des fibres kératiniques. Un premier compartiment renferme la composition

colorante (A) selon l'invention et un second compartiment renferme la composition oxydante (B) telle que décrite ci-dessus.

5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

Exemple :

On prépare les compositions suivantes (sauf mention contraire, les quantités sont exprimées en g% de matière active).

10

Ingrédients	Composition A (invention)	Composition B (comparatif)
p-phénylènediamine	0,54	0,54
Résorcinol	0,563	0,563
Copolymère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique/diméthylacrylamide/ méthacrylate de lauryle 40E /methacrylate de lauryle (Sepimax Zen – Seppic)	1	-
Copolymère AMPS/methacrylate de stearylethoxylé (25EO) réticulé par du triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) (Aristoflex HLS – Clariant)	-	1
Carboxyméthylamidon sodique (pomme de terre) réticulé	4,7	4,7
1-hydroxy-3-amino-benzène	0,075	0,075
Sulfate de N,N-bis(2-hydroxyethyl)-p-phénylènediamine, 1H ₂ O	0,052	0,052
Acide ethylene diamine tetracétique	0,2	0,2
Ammonium hydroxide	1,646	1,646
Monoethanolamine	5	5
Acide ascorbique	0,25	0,25
Ethanol	0,3	0,3
2,4-diaminophenoxyethanol HCl	0,013	0,013
Metabisulfite de sodium	0,7	0,7
Parfum	0,5	0,5
Eau distillée	Qs 100	Qs100

Protocole :

La composition selon l'invention A et la composition comparative B sont mélangées avec 1 fois $\frac{1}{2}$ leur poids d'oxydant 20 volumes (6g% en peroxyde d'hydrogène).

5 Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux à 90% blancs naturels (BN) et des mèches de cheveux à 90% blancs permanentés (BP), à raison de 15 g de mélange pour 1g de cheveux.

Après 30 minutes de temps de pause à température ambiante, les cheveux sont rincés à l'eau, lavés avec un shampoing standard puis séchés.

10

Mesure de viscosité des compositions:

Les mesures de viscosité sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre Rheomat RM 180 (taux de cisaillement 200 s⁻¹, 25°C, mesure à 30 s, mobile 3).

15 Lorsque la viscosité des compositions colorantes est importante, les compositions colorantes sont faciles à appliquer et à étaler sur les cheveux.

Les résultats obtenus sont les suivants (exprimés en mPa.s) :

formule	Composition A (invention)	Composition B (comparatif)
Composition colorante seule	2540 mPa.s	855 mPa.s
Composition colorante + agent oxydant	1190 mPa.s	940 mPa.s

20 La composition A selon l'invention présente une viscosité plus importante que la composition comparative B. Ainsi, la composition A selon l'invention est facile à utiliser, c'est-à-dire facile à appliquer et à étaler sur les cheveux.

Résultats colorimétriques:

La coloration des cheveux est évaluée au spectrocolorimètre Minolta 2600D (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans le système CIEL*a*b*.

25 Dans ce système, L* représente l'intensité. La chromaticité est mesurée par les valeurs a* et b*, a* représentant l'axe rouge/vert et b* l'axe jaune/bleu.

La sélectivité est représentée par l'écart de couleur ΔE entre les mèches naturelles colorées (représentatives de la racine des cheveux) et les mèches

permanentées colorées (représentatives de la pointe des cheveux) et est obtenu par la formule suivante :

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

Dans cette équation, L^* , a^* et b^* représentent les valeurs mesurées sur cheveux naturels colorés et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées sur cheveux permanentés colorés.

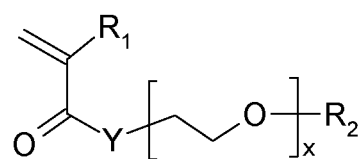
Plus la valeur ΔE est importante, plus la différence de couleur entre les mèches de cheveux naturels et les mèches de cheveux permanentés est importante, ce qui est représentatif d'une moindre homogénéité entre la racine et la pointe des cheveux, donc d'une plus grande sélectivité.

	Type de cheveux	L^*	a^*	b^*	ΔE
Composition A (invention)	BN	20,77	2,88	4,00	0,57
	BP	20,69	2,32	3,94	
Composition B (comparatif)	BN	24,51	2,79	5,39	4,99
	BP	20,92	1,62	2,13	

La composition A selon l'invention conduit à une valeur de ΔE plus faible que la composition B, la coloration obtenue avec la composition A est donc moins sélective par rapport à la composition comparative B.

REVENDEICATIONS

1. Composition en particulier de coloration des fibres kératiniques comprenant :
- 5 a) au moins un copolymère comprenant au moins un monomère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS®), au moins un monomère à groupement hydrophobe et au moins un monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe et,
- b) au moins un précurseur de colorant d'oxydation et/ou un colorant direct.
- 10
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le ou les copolymères d'AMPS® sont réticulés par un agent de réticulation, de préférence le triacrylate de triméthylol propane.
- 15
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les monomères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique sont totalement salifiés, de préférence sous forme de sel d'ammonium.
- 20
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le copolymère comprend au moins un monomère à groupement hydrophobe de formule (2) :



(2)

- 25 dans laquelle R1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1-C6, de préférence méthyle ; Y désigne O ou NH ; R2 désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comprenant de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre allant
- 30 de 0 à 100.

5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que dans la formule (2), Y désigne un atome d'oxygène, R₁ représente un méthyle et R₂ représente un radical alkyle comportant de 12 à 18 atomes de carbone.
- 5 6. Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que, dans la formule (2), x représente un nombre entier compris entre 3 et 25, de préférence x est égal à 4.
- 10 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédente caractérisée en ce que le monomère à groupement hydrophobe est le méthacrylate de lauryle tetraéthoxylé.
- 15 8. Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que dans la formule (2), x est égal à 0.
- 15 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le monomère à groupement hydrophobe est le méthacrylate de lauryle.
- 20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédente caractérisée en ce que le copolymère d'AMPS® comprend en tant que monomère à groupement hydrophobe le méthacrylate de lauryle et le méthacrylate de lauryle tetraéthoxylé.
- 25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe est choisi parmi les (meth)acrylamides tel que l'acrylamide, les acides (meth)acryliques et leurs esters ((meth)acrylates) tel que l'acrylate de (2-hydroxyéthyle), les vinyl pyrrolidone, les N-(C₁-C₄)alkylacrylamides, les N,N-di(C₁-C₄)alkylacrylamide tel que le N,N-diméthyl acrylamide.
- 30 12. Composition selon l'un quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le monomère à insaturation éthylénique ne comprenant pas de groupement hydrophobe est le N,N-diméthyl acrylamide.
- 35 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le copolymère d'AMPS® est un copolymère d'acide 2-

acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, de préférence totalement salifié, de N,N-diméthylacrylamide, de méthacrylate de lauryle tetraéthoxylé et de methacrylate de lauryle, de préférence réticulé.

- 5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ou les copolymères d'AMPS® sont présents dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les précurseurs de colorant d'oxydation sont choisis parmi les bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs coupleurs.
- 15 16. Composition selon la revendication 15, caractérisé en ce que les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.
- 20 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs synthétiques et les colorants directs naturels ou leurs mélanges.
- 25 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les colorants directs sont choisis parmi les colorants (poly)azoïques tels que les (di)azoïques ; hydrazono ; (poly)méthines tels que styryles ; anthraquinones ou naphthalimides.
- 30 19. Procédé de coloration des fibres kératiniques humaines comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle que définie selon les revendications 1 à 18, seule ou en présence d'un agent oxydant.
- 35



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 801608
FR 1457476

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 848 109 A1 (OREAL [FR]) 11 juin 2004 (2004-06-11) * page 1, ligne 6-13 * * pages 11-12; exemple 1 * -----	1,4,8, 11,12, 15,16,19	A61K8/72 A61Q5/10
X	US 2014/086854 A1 (KLUG PETER [DE] ET AL) 27 mars 2014 (2014-03-27) * page 1, alinéa 0001 * * page 17; exemple 6 * * Formulation 13; page 23 * -----	1,3-5, 11,12, 15,16,19	
X	FR 2 818 544 A1 (OREAL [FR]) 28 juin 2002 (2002-06-28) * page 1, ligne 7-10 * * 2ème polymère du Tableau; page 39 * -----	1,3-6, 11,17,19	
X	JP 2013 047205 A (SEIWA KASEI CO LTD) 7 mars 2013 (2013-03-07) * page 3, alinéa 0009 * * page 10; exemple 2; tableau 3 * * page 8; exemple 1; tableau 2 * -----	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
A	WO 2010/084055 A2 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; IVANOVA) 29 juillet 2010 (2010-07-29) * le document en entier * -----	1-19	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 avril 2015		Durand-Oral, Ilknur	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1457476 FA 801608**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-04-2015**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2848109	A1	11-06-2004	AUCUN	

US 2014086854	A1	27-03-2014	CN 103492437 A	01-01-2014
			DE 102011013341 A1	08-12-2011
			EP 2683751 A1	15-01-2014
			JP 2014511423 A	15-05-2014
			US 2014086854 A1	27-03-2014
			WO 2012119746 A1	13-09-2012

FR 2818544	A1	28-06-2002	AT 387184 T	15-03-2008
			DE 60133041 T2	26-02-2009
			EP 1345576 A1	24-09-2003
			FR 2818544 A1	28-06-2002
			WO 02051366 A1	04-07-2002

JP 2013047205	A	07-03-2013	AUCUN	

WO 2010084055	A2	29-07-2010	AUCUN	
