

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①① N° de publication : **3 130 582**

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

②① N° d'enregistrement national : **21 14263**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/34 (2022.01), A 61 Q 5/10**

①②

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ Procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre une composition cosmétique comprenant du propane-1,3-diol et une composition colorante.

②② Date de dépôt : 22.12.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 22.11.24 Bulletin 24/47.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : BRUYERE Julie, WUNSCH Karl et  
MARIO Maud.

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

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA.

**FR 3 130 582 - B1**



## Description

### **Titre de l'invention : Procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre une composition cosmétique comprenant du propane-1,3-diol et une composition colorante**

- [0001] La présente invention porte sur un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres d'un mélange extemporané d'au moins une composition cosmétique comprenant du propane-1,3-diol et d'au moins une composition colorante.
- [0002] L'invention porte en outre sur un dispositif à compartiments multiples comprenant au moins un premier compartiment renfermant la composition cosmétique comprenant du propane-1,3-diol et au moins un deuxième compartiment renfermant la composition colorante.
- [0003] Dans les procédés de coloration des fibres kératiniques, il est connu de colorer des fibres kératiniques par différentes techniques à partir de colorants directs pour des colorations non permanentes ou de précurseurs de colorants d'oxydation pour des colorations permanentes.
- [0004] La coloration non permanente ou coloration directe consiste à teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs. Ces colorants sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres kératiniques. Ils sont appliqués sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincés.
- [0005] Certains de ces colorants peuvent être utilisés dans des conditions éclaircissantes ce qui permet d'obtenir des colorations visibles sur des cheveux foncés.
- [0006] Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques de façon permanente par la coloration d'oxydation. Cette technique de coloration consiste à appliquer sur les fibres kératiniques une composition contenant des précurseurs de colorant tels que des bases d'oxydation et des coupleurs. Ces précurseurs sous l'action d'un agent oxydant vont former dans le cheveu une ou plusieurs espèces colorées.
- [0007] Cependant, les procédés de coloration actuels peuvent présenter un certain nombre d'inconvénients. En effet, après application de la composition mise en œuvre dans le procédé sur les fibres kératiniques, la puissance tinctoriale obtenue peut ne pas être entièrement satisfaisante, voire faible, et conduire à une gamme restreinte de couleurs. Les colorations obtenues peuvent également ne pas être suffisamment tenaces face à des agents extérieurs tels que la lumière, les shampooings, la transpiration et être aussi trop sélectives, c'est-à-dire que l'écart de coloration est trop important le long d'une

même fibre kératinique qui est différemment sensibilisée entre sa pointe et sa racine.

[0008] En outre, les consommateurs sont également à la recherche de procédé de coloration mettant en œuvre des compositions plus respectueuses de l'environnement.

[0009] Ainsi, il existe un réel besoin de mettre à disposition un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, ne présentant pas les inconvénients mentionnés ci-avant, c'est-à-dire qui soit capable de conduire à de bonnes performances, notamment en termes de montée en couleur, de puissance et de chromaticité, tout en ayant une faible sélectivité et une bonne ténacité, pour une large gamme de nuances.

[0010] La présente invention a donc pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané :

i) d'au moins une composition cosmétique A comprenant :

- du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids de la composition A,
- un ou plusieurs agents alcalins,
- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges, et

ii) d'au moins une composition colorante B comprenant :

- un ou plusieurs agents alcalins,
- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges ;

étant entendu que lorsque les compositions A et/ou B comprennent au moins un colorant d'oxydation, le mélange extemporané comprend en outre un ou plusieurs agents oxydants ; le ou lesdits agents oxydants étant présents dans la composition B et/ou dans une composition oxydante C.

[0011] Lorsque le ou lesdits agents oxydants sont présents dans la composition colorante B, alors ladite composition colorante B est de préférence elle-même issue du mélange d'une composition comprenant un ou plusieurs agents alcalins et un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges et d'une composition oxydante additionnelle comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

[0012] Le procédé selon l'invention conduit à de bonnes propriétés tinctoriales avec des teneurs moindres en colorant(s) et/ou en agent oxydant au cours du procédé de coloration.

[0013] Le propane-1,3-diol est en outre un solvant respectueux de l'environnement, pouvant être produit biologiquement. Il répond donc également à la demande des consommateurs de procédés de coloration des fibres kératiniques qui soient plus res-

pectueux de l'environnement.

- [0014] Le procédé selon l'invention permet donc d'atteindre les objectifs ci-dessus, notamment en termes de montée en couleur, de puissance de la coloration, de chromaticité, de sélectivité, de ténacité de la coloration, en particulier aux shampooings, ainsi que de bonnes qualités d'usage, en particulier une application facile tout le long de la fibre.
- [0015] Le procédé selon l'invention permet également de conduire à de bonnes propriétés cosmétiques, notamment en termes de brillance, un toucher plus naturel, et à un bon niveau de confort du cuir chevelu.
- [0016] La présente invention porte également sur un dispositif à plusieurs compartiments comprenant au moins un premier compartiment renfermant la composition cosmétique A selon l'invention telle que décrite ci-avant, et au moins un deuxième compartiment renfermant la composition B selon l'invention.
- [0017] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui suit.
- [0018] 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 ... ».
- [0019] Par ailleurs, l'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».
- [0020] *Propane-1,3-diol*  
La composition cosmétique A mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend du propane-1,3-diol.
- [0021] La teneur totale en propane-1,3-diol, présent dans la composition cosmétique A mise en œuvre dans le procédé de l'invention, est supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique A. De préférence, la teneur totale en propane-1,3-diol, présent dans la composition cosmétique A, va de 3 à 15% en poids, plus préférentiellement de 4 à 10% en poids, plus préférentiellement encore de 4 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique A.
- [0022] *Agent alcalin*  
La composition cosmétique A et la composition colorante B mises en œuvre dans le procédé selon l'invention comprennent un ou plusieurs agent(s) alcalin(s).
- [0023] Le ou les agents alcalins peuvent être choisis parmi les agents alcalins minéraux, organiques ou hybrides.
- [0024] Au sens de la présente invention, on utilise indifféremment les termes « agent alcalin » ou « agent alcalinisants ».
- [0025] Le ou les agents alcalinisants minéraux sont, de préférence, choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino

terreux tels que l'(hydrogéo)carbonate de sodium et l'(hydrogéo)carbonate de potassium, les phosphates de métaux alcalins ou alcalino terreux tels que les phosphates de sodium ou les phosphates de potassium, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les silicates ou métasilicates de métaux alcalins ou alcalino terreux tels que le métasilicate de sodium et leurs mélanges.

- [0026] Le ou les agents alcalinisants organiques sont de préférence choisis parmi les alcanolamines, les acides aminés, les amines organiques différentes des alcanolamines, les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, le 1,3 diaminopropane, la spermine, la spermidine et leurs mélanges.
- [0027] 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 hydroxyle.
- [0028] 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.
- [0029] En particulier la ou les alcanolamine(s) sont choisie(s) 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.
- [0030] De manière avantageuse, les acides aminés sont des acides aminés basiques comprenant une fonction amine supplémentaire. De tels acides aminés basiques sont choisis, de préférence, parmi l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.
- [0031] L'amine organique peut être aussi choisie parmi les amines organiques de type hétérocycliques. On peut en particulier citer, outre l'histidine déjà mentionnée dans les acides aminés, la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, le benzimidazole. L'amine organique peut être aussi choisie parmi les dipeptides d'acides aminés. A titre de dipeptides d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer la carnosine, l'anserine et la balénine. L'amine organique peut aussi être choisie parmi les composés comportant une fonction guanidine. A titre d'amines de ce type différentes de l'arginine utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer la créatine, la créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la glycoyamine, la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidinopropionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)ethane-1-sulfonique.)
- [0032] A titre de composés hybrides on peut en particulier utiliser le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine.

- [0033] Le ou les agents alcalins sont de préférence choisis parmi les alcanolamines tels que la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine ; l'ammoniaque, les carbonates ou les bicarbonates tels que l'(hydrogène)carbonate de sodium et l'(hydrogène)carbonate de potassium, les silicates ou métasilicates de métaux alcalins ou alcalino terreux tels que le métasilicate de sodium et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi l'ammoniaque et les alcanolamines, mieux parmi les alcanolamines, mieux encore l'agent alcalin est la monoéthanolamine.
- [0034] De préférence, le ou les agent(s) alcalin(s) sont organiques.
- [0035] Selon un mode de réalisation particulier, l'une des compositions A et B selon l'invention est exempte d'ammoniaque.
- [0036] Selon un autre mode de réalisation particulier, les compositions A et B selon l'invention sont toutes les deux exemptes d'ammoniaque.
- Par « exempte d'ammoniaque », on entend que la composition cosmétique A et/ou la composition colorante B selon l'invention ne comprennent pas d'ammoniaque. En d'autres termes, la teneur en ammoniaque dans la composition cosmétique A et/ou la composition colorante B est de 0% en poids, par rapport au poids de ladite composition.
- [0037] Avantagement, la teneur totale du ou des agents alcalins, présents dans la composition cosmétique A ou dans la composition colorante B, va de 0,01 à 10% en poids, de préférence de 0,05 à 8% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.
- [0038] Avantagement, la teneur totale du ou des agents alcalins, présents dans le mélange extemporané des compositions A et B du procédé de l'invention, va de 0,01 à 10% en poids, de préférence de 0,05 à 8% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total du mélange.
- [0039] Dans un mode de réalisation particulier, le ou les agents alcalins sont choisis parmi les alcanolamines et leurs mélanges, de préférence la monoéthanolamine, et la teneur totale de la ou des alcanolamines, présentes dans la composition cosmétique A et/ou la composition colorante B selon l'invention, va de préférence de 0,01 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.
- [0040] Selon ce mode de réalisation particulier, la teneur totale de la ou des alcanolamines, présentes dans le mélange extemporané appliqué dans le procédé selon l'invention, va de préférence de 0,01 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total du mélange.
- [0041] Selon un mode de réalisation, le pH de la composition cosmétique A ou de la composition colorante B est compris entre 5 et 8, de préférence entre 6 et 7.

- [0042] Le pH des compositions A et B peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agent(s) acide(s) ou alcalin(s) habituellement utilisé(s) en teinture des fibres céramiques tels que ceux décrits précédemment, ou bien encore à l'aide de systèmes tampons connus de l'homme du métier.
- [0043] *Colorants*  
La composition cosmétique A et la composition colorante B mises en œuvre dans le procédé de coloration selon l'invention comprennent en outre un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges.
- [0044] *Les colorants : les colorants d'oxydation*  
Les colorants d'oxydation peuvent être choisis parmi une ou plusieurs bases d'oxydation, éventuellement associées à un ou plusieurs coupleurs.
- [0045] De préférence, la composition cosmétique A et/ou la composition cosmétique B selon l'invention comprennent une ou plusieurs bases d'oxydation.
- [0046] Les bases d'oxydation peuvent être présentes sous forme de sels, de solvates et/ou de solvates de sels.
- [0047] Les sels d'addition des bases d'oxydation présentes dans la composition selon l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tel que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les méthanesulfonates, les phosphates et les acétates, et les sels d'addition avec une base telle que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.
- [0048] Par ailleurs, les solvates des bases d'oxydation additionnelles représentent plus particulièrement les hydrates desdites bases d'oxydation et/ou l'association desdites bases d'oxydation avec un alcool linéaire ou ramifié en C1 à C4 tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol. De préférence, les solvates sont des hydrates.
- [0049] 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, leurs solvates et solvates de leurs sels, et leurs mélanges.
- [0050] Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloroparaphénylènediamine, 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-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine, la

2- $\gamma$ -hydroxypropyl-para-phénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- $\beta$  hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition, leurs solvates et les solvates de leurs sels.

[0051] Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine, la 2- $\gamma$ -hydroxypropyl-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition, leurs solvates et les solvates de leurs sels sont particulièrement préférées.

[0052] Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -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-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition, leurs solvates et les solvates de leurs sels.

[0053] Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, 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-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition, leurs solvates et les solvates de leurs sels.

[0054] 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, leurs solvates et les solvates de leurs sels.

- [0055] Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.
- [0056] 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, leurs solvates et les solvates de leurs sels.
- [0057] 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-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy éthanol ainsi que leurs sels d'addition, leurs solvates et les solvates de leurs sels.
- [0058] 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.
- [0059] 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-( $\beta$ -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-( $\beta$ -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-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition, leurs solvates et les solvates de leurs sels. On peut aussi utiliser le 4-5-diamino 1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)pyrazole.

[0060] De préférence, on utilisera un 4,5-diaminopyrazole et encore plus préférentiellement le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazole et/ou l'un de ses sels, solvates, solvates de ses sels.

[0061] 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, leurs sels, leurs solvates et/ou solvates de leurs sels.

[0062] 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, solvates ou solvates de ses sels.

[0063] A titre de bases hétérocycliques, on utilisera préférentiellement le

4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou la  
 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou le  
 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy éthanol et/ou un de leurs sels, solvates ou  
 solvates de ses sels.

[0064] De préférence, la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et les sels d'addition correspondants, leurs solvates et/ou les solvates de leurs sels et leurs mélanges ; plus préférentiellement parmi la para-aminophénol, la 2,3-diaminodihydropyrazolo pyrazolone, la 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2- $\gamma$ -hydroxypropyl-para-phénylènediamine, leurs sels d'addition, leurs solvates, les solvates de leurs sels et leurs mélanges.

[0065] Le ou les colorants d'oxydation peuvent aussi comprendre un ou plusieurs coupleurs, qui peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés conventionnellement pour la coloration des fibres kératiniques.

[0066] De préférence, la composition cosmétique A et/ou la composition colorante B selon l'invention comprennent un ou plusieurs coupleurs.

[0067] De préférence, les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition et/ou leurs solvates et/ou les solvates de leurs sels et leurs mélanges.

[0068] A titre d'exemples, 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-amino benzène, le 1-méthyl-2-hydroxy-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino benzène, le 4-amino-2-hydroxy toluène, le 5-amino-6-chloro-2-méthyl phénol, le 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino-4-( $\beta$ -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 1-b-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy-N-méthyl indole, le 5-methoxy-6-hydroxy indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine, la 2-amino 4-hydroxyethylaminoanisole, la 3-amino-6-methoxy-2-methylamino pyridine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl pyridine, la 2-chloro-3,5-diaminopyridine, la

2-chloro-3,5-diamino-6-methoxypyridine, la 2-chloro-3,5-diamino-6-méthylpyridine, la 1-H-3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 4-(3,5-diaminopyridin-2-yl)-1-(2-hydroxyethyl)-1-méthylpiperazin-1-ium chloride, le 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,4,6-triméthoxyaniline hydrochlorate, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-benzimidazole, la 2,6 diaminopyrazine, leurs sels d'addition et/ou leurs solvates et/ou les solvates de leurs sels, et leurs mélanges.

[0069] De préférence, le ou les coupleurs mis en œuvre dans l'invention sont choisis parmi le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy benzène, le 1-hydroxy-3-amino benzène, le 1-méthyl-2-hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino benzène, le 4-amino-2-hydroxy toluène, le 5-amino-6-chloro-2-méthyl phénol, le 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine, la 3-amino-6-methoxy-2-méthylamino pyridine, la 2-amino 4-hydroxyéthylaminoanisole, l'hydroxyéthyl-3,4-méthylènedioxyaniline, le 2-amino 5-éthylphénol, leurs sels d'addition, leurs solvates, les solvates de leurs sels, et leurs mélanges.

[0070] Encore plus préférentiellement, le ou les coupleurs mis en œuvre dans l'invention sont choisis parmi la 3-amino-6-methoxy-2-méthylamino pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine, le 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, le 5-amino-6-chloro-2-méthyl phénol, le 1-méthyl-2-hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino benzène, la 2-amino 4-hydroxyéthylaminoanisole, l'hydroxyéthyl-3,4-méthylènedioxyaniline, le 2-amino 5-éthylphénol, le 1-hydroxy 3- amino benzène, le 4-amino-2-hydroxy toluène, leurs sels d'addition, leurs solvates, les solvates de leurs sels et leurs mélanges.

[0071] D'une manière générale, les sels d'addition 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 et les sels d'addition avec une base telle que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

[0072] Par ailleurs, les solvates représentent plus particulièrement les hydrates de ces coupleurs et/ou l'association de ces coupleurs avec un alcool linéaire ou ramifié en C1 à C4 tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol. De préférence, les solvates sont des hydrates.

[0073] De préférence, les coupleurs utilisables dans la présente invention sont choisis parmi la 6-hydroxy benzomorpholine, le 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, le 5-amino-6-chloro-2-méthyl phénol, le

1-méthyl-2-hydroxy-4-b-hydroxyéthylamino benzène, la 2-amino 4-hydroxyéthylaminoanisole, l'hydroxyéthyl-3,4-méthylènedioxyaniline, le 2-amino 5-éthylphénol, le 1-hydroxy-3 aminobenzène, leurs sels d'addition, leurs sels et/ou les solvates de leurs sels et leurs mélanges.

- [0074] Mieux encore, le ou les coupleurs est ou sont choisi(s) parmi : le 6-hydroxy benzo-morpholine, ses sels d'addition, ses solvates, les solvates de ses sels, l'hydroxyéthyl-3-4-méthylènedioxyaniline, ses sels d'addition, ses solvates, les solvates de ses sels, le 2-amino 5-éthylphénol, ses sels d'addition, ses solvates, les solvates de ses sels et leurs mélanges.
- [0075] Avantagement, lorsqu'elles sont présentes dans la composition cosmétique A et/ou la composition colorante B mises en œuvre dans le procédé de l'invention, la teneur totale de la ou des bases d'oxydation va de 0,0001 à 10% en poids, de préférence de 0,005 à 7% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 4% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.
- [0076] Avantagement, lorsqu'ils sont présents dans la composition cosmétique A et/ou la composition colorante B mises en œuvre dans le procédé de l'invention, la teneur totale du ou des coupleurs va de 0,0001 à 10% en poids, de préférence de 0,005 à 7% en poids, plus préférentiellement de 0,01 à 4% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.
- [0077] Avantagement, lorsqu'ils sont présents dans la composition A et/ou la composition B mises en œuvre dans le procédé de l'invention, la teneur totale du ou des colorants d'oxydation va de 0,0001 à 10% en poids, de préférence de 0,005 à 7% en poids, plus préférentiellement de 0,01 à 4% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.
- [0078] Avantagement, lorsqu'elles sont présentes dans le mélange extemporané appliqué dans le procédé de l'invention, la teneur totale de la ou des bases d'oxydation va de 0,0001 à 10% en poids, de préférence de 0,005 à 7% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 4% en poids, par rapport au poids total du mélange.
- [0079] Avantagement, lorsqu'ils sont présents le mélange extemporané appliqué dans le procédé de l'invention, la teneur totale du ou des coupleurs va de 0,0001 à 10% en poids, de préférence de 0,005 à 7% en poids, plus préférentiellement de 0,01 à 4% en poids, par rapport au poids total du mélange.
- [0080] Avantagement, lorsqu'ils sont présents dans le mélange extemporané appliqué dans le procédé de l'invention, la teneur totale du ou des colorants d'oxydation va de 0,0001 à 10% en poids, de préférence de 0,005 à 7% en poids, plus préférentiellement de 0,01 à 4% en poids, par rapport au poids total du mélange.
- [0081] *Les colorants : les colorants directs*  
Par « colorant direct », on entend des colorants naturels et/ou de synthèse, différents

des colorants d'oxydation. Il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur la fibre.

[0082] Les colorants directs synthétiques sont par exemple choisis parmi ceux classiquement utilisés en coloration directe, et parmi lesquels on peut citer tous les colorants aromatiques et/ou non aromatiques d'utilisation courante tels que les colorants directs nitré benzénique, azoïque, hydrazono, nitrés (hétéro)arylique, tri(hétéro)arylméthane, (poly)méthinique, carbonyl, azinique, porphyrinique, métalloporphyrinique, quinonique et en particulier anthraquinonique, indoaminique, phtalocyanique et leurs mélanges.

[0083] Parmi les colorants directs nitrés benzéniques, on peut citer :

1,4-diamino-2-nitrobenzène, 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthylaminobenzène ;  
 1-amino-2-nitro-4-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène ;  
 1,4-bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène ;  
 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-benzène ;  
 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène ;  
 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène ;  
 1-amino-3-méthyl-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène ;  
 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène ;  
 1,2-diamino-4-nitrobenzène ; 1-amino-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène ;  
 1,2-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène ;  
 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène ;  
 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène ; 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène ;  
 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène ; 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène ;  
 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène ;  
 1-Méthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène ;  
 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène ;  
 1- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène ;  
 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène ;  
 1- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène ;  
 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène ;  
 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène ;  
 1- $\beta$ -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène ;  
 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène ;  
 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène ;  
 1-Hydroxy-6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène ;  
 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène ;  
 1-Hydroxy-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.

[0084] Parmi les colorants directs azoïques, on peut citer : Basic Red 51, Basic Orange 31,

Disperse Red 17, Acid Yellow 9, Acid Black 1, Basic Red 22, Basic Red 76, Basic Yellow 57, Acid Yellow 36, Acid Orange 7, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Yellow 23, Acid Orange 24, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Basic Brown 17.

[0085] Parmi les colorants directs hydrazono, on peut citer : Basic Yellow 87.

[0086] Parmi les colorants directs nitrés aryliques, on peut citer : HC Blue 2, HC Yellow 2, HC Red 3, 4-hydroxypropylamino-3-nitrophenol, N,N'-bis-(2-hydroxyethyl)-2-nitro-phenylenediamine.

[0087] Parmi les colorants directs triarylméthane, on peut citer : Basic Violet 1, Basic Violet 2, Basic Violet 3, Basic Violet 4, Basic Violet 14, Basic Blue 1, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic green 1, Basic Blue 77 (également appelé HC Blue 15), Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50.

[0088] Parmi les colorants directs quinoniques, on peut citer: Disperse Red 15, Solvent Violet 13, Acid Violet 43, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Blue 1, Disperse Violet 8, Disperse Blue 3, Disperse Red 11, Acid Blue 62, Disperse Blue 7, Basic Blue 22, Disperse Violet 15, Basic Blue 99, ainsi que les composés suivants : la 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone, la 1-aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone, la 1-aminopropylamino-anthraquinone, la 5-β-hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone, la 2-aminoéthylamino-anthraquinone, la 1,4-bis-(β,γ-dihydroxypropylamino)-anthraquinone, Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Mordant Red 3, Acid Black 48, HC Blue 16.

[0089] Parmi les colorants directs aziniques, on peut citer : Basic Blue 17, Basic Red 2.

[0090] Parmi les colorants directs indoaminiques, on peut citer:

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-(éthyl,carbamyilméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

[0091] Les colorant directs naturels sont par exemple choisis parmi la lawsone, la juglone, l'indigo, le leuco indigo, l'indirubine, l'isatine, l'acide hennotannique, l'alizarine, la carthamine, la morine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, l'acide laccaïque la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines, les caroténoïdes, la bétanine, les chlorophylles, les chlorophyllines, le monascus, les polyphénols ou orthodiphénols.

[0092] Parmi les orthodiphénols utiles selon l'invention on peut citer : catéchine, quercétine,

braziline, hémateïne, hématoxyline, acide chlorogénique, acide caféique, acide gallique, L DOPA, cyanidine, (-)-Epicatéchine, (-)-Epigallocatechine, (-)-Epigallocatechine 3-gallate (EGCG), Isoquercetine, Pomiférine, esculetine, 6,7-Dihydroxy-3-(3-hydroxy-2,4-dimethoxyphenyl)coumarin, Santalin A et B, mangiférine, buteine, Maritimetine, Sulfuretine, Robteine, betanidine, Pericampylinone A., Théaflavine, Proanthocyanidine A2, Proanthocyanidine B2, Proanthocyanidine C1, Procyanidines DP 4-8, Acide tannique, Purpurogalline, 5,6-Dihydroxy-2-méthyl-1,4-naphthoquinone, Alizarine, Wedelolactone et les extraits naturels les contenant.

[0093] Avantageusement, lorsqu'ils sont présents dans la composition cosmétique A et/ou la composition colorante B mises en œuvre dans le procédé de l'invention, la teneur du ou des colorants directs va de 0,001 à 20% en poids, de préférence de 0,005 à 15 % en poids, plus préférentiellement de 0,01 à 10% en poids, mieux de 0,05 à 5%, encore mieux, de 0,1 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.

[0094] Avantageusement, lorsqu'ils sont présents dans le mélange extemporané appliqué dans le procédé selon l'invention, la teneur totale du ou des colorants directs va de 0,001 à 20% en poids, de préférence de 0,005 à 15 % en poids, plus préférentiellement de 0,01 à 10% en poids, mieux de 0,05 à 5%, encore mieux, de 0,1 à 3% en poids, par rapport au poids total du mélange.

[0095] *Agents oxydants chimiques*

Lorsque la composition cosmétique A et/ou la composition colorante B comprend un ou plusieurs colorants d'oxydation, le mélange extemporané appliqué dans le procédé selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques ; le ou lesdits agents oxydants chimiques étant compris dans la composition colorante B et/ou dans une composition oxydante C. En d'autres termes, la composition oxydante C est différente des compositions A et B.

[0096] Lorsque le ou lesdits agents oxydants sont présents dans la composition colorante B, alors ladite composition colorante B est de préférence elle-même issue du mélange d'une composition comprenant un ou plusieurs agents alcalins et un ou plusieurs colorants, tels que définis précédemment et d'une composition oxydante additionnelle comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

[0097] Par « agent oxydant chimique », on entend au sens de la présente invention un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

[0098] Le ou les agents oxydants chimiques utilisables dans la présente invention peuvent être choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, en particulier le persulfate de sodium, le persulfate de potassium et le persulfate d'ammonium, les peracides et les

enzymes oxydases (avec leurs cofacteurs éventuels) parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases, et leurs mélanges ; plus préférentiellement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les persels, et leurs mélanges, de préférence encore le peroxyde d'hydrogène.

- [0099] De préférence, lorsqu'ils sont présents dans la composition colorante B et/ou la composition oxydante C selon l'invention, la teneur totale du ou des agents oxydants chimiques va de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 25% en poids, plus préférentiellement encore de 1 à 15% en poids, par rapport au poids de la composition les comprenant.
- [0100] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les agents oxydants chimiques choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les persels, et leurs mélanges sont présents en une teneur totale allant de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 25% en poids, plus préférentiellement encore de 1 à 15% en poids, par rapport au poids de la composition les comprenant.
- [0101] De préférence, lorsqu'ils sont présents dans le mélange extemporané appliqué dans le procédé selon l'invention, la teneur totale du ou des agents oxydants chimiques va de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 25% en poids, plus préférentiellement encore de 1 à 15% en poids, par rapport au poids du mélange.
- [0102] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les agents oxydants chimiques choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les persels, et leurs mélanges, de préférence le peroxyde d'hydrogène, sont présents, dans le mélange extemporané appliqué dans le procédé selon l'invention, en une teneur totale allant de 0,1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 25% en poids, plus préférentiellement encore de 1 à 15% en poids, par rapport au poids du mélange.
- [0103] *Polymères cationiques*  
La composition cosmétique A, la composition colorante B et/ou la composition oxydante C mises en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs polymères cationiques.
- [0104] De préférence, lorsqu'ils sont présents, le ou les polymères cationiques sont présents dans la composition cosmétique A.
- [0105] Le ou les polymères cationiques utilisables peuvent être choisis parmi les polymères cationiques associatifs, les polymères cationiques non associatifs et leurs mélanges.
- [0106] Par « polymère cationique », on entend au sens de la présente invention, tout polymère comprenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques. Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amines primaires, se-

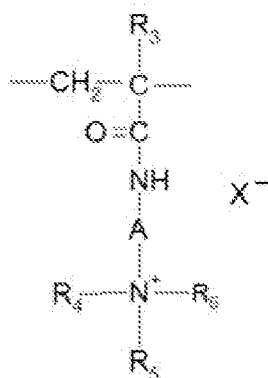
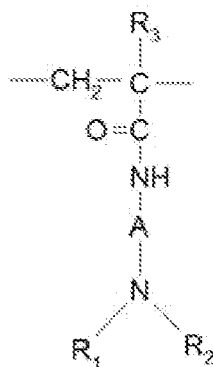
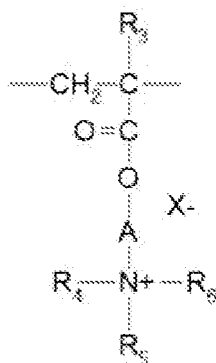
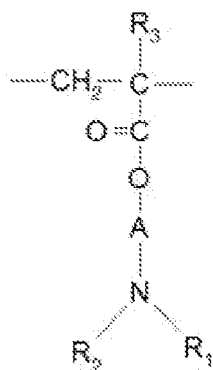
condaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

[0107] De préférence les polymères cationiques selon l'invention ne comprennent pas de groupement anionique ni de groupement ionisable en groupement anionique.

[0108] Les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés ont de préférence une masse molaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 500 et 5.10<sup>6</sup> environ, de préférence comprise entre 10<sup>3</sup> et 3.10<sup>6</sup> environ.

[0109] Parmi les polymères cationiques non associatifs, on peut citer plus particulièrement :

[0110] (1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formule suivante :



formules dans lesquelles:

- R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH<sub>3</sub>;
- A, identiques ou différents, représentent un groupe divalent alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle; de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle; et

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

[0111] Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs ( $C_1$ - $C_4$ ), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

[0112] Parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

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

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, tels que ceux vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

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

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

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

- les copolymères vinylpyrrolidone/ méthacrylamidopropyl diméthylamine, tels que ceux commercialisés sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP;

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

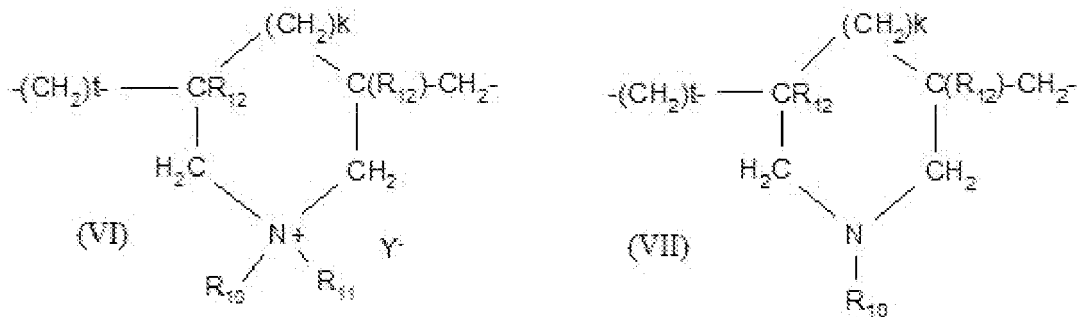
- les polymères, de préférence réticulés, de sels de méthacryloyloxyalkyl( $C_1$ - $C_4$ ) trialkyl( $C_1$ - $C_4$ )ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo- ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de mé-

thacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion comprenant 50% en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la société CIBA. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium comprenant environ 50% en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la société CIBA.

- [0113] (2) Les polysaccharides cationiques, notamment les celluloses et les gommes de galactomannanes cationiques. Parmi les polysaccharides cationiques, on peut citer plus particulièrement les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, les copolymères de cellulose cationiques ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et les gommes de galactomannanes cationiques.
- [0114] Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires sont notamment décrits dans FR1492597, et on peut citer les polymères commercialisés sous la dénomination "UCARE POLYMER JR" (JR 400 LT, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société AMERCHOL. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.
- [0115] Les copolymères de cellulose cationiques ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, sont décrits notamment dans le brevet US4131576, et on peut citer les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium. Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.
- [0116] Les gommes de galactomannane cationiques sont décrites plus particulièrement dans les brevets US3589578 et US4031307, et on peut citer les gommes de guar comprenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par exemple un chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium. De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société RHODIA.
- [0117] (3) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes linéaires ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétéro-

cycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères.

- [0118] (4) les polyaminoamides solubles dans l'eau, préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisés.
- [0119] (5) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères d'acide adipique-diacoylaminoalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.
- [0120] (6) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone; le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant de préférence compris entre 0,8:1 et 1,4:1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris de préférence entre 0,5:1 et 1,8:1. Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.
- [0121] (7) 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 (VI) ou (VII) :

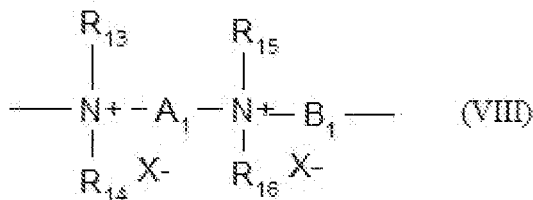


formules (VI) et (VII), dans lesquelles :

- k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;
- R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> ; ou bien R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; et
- Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

[0122] On peut citer plus particulièrement l'homopolymère de sels (par exemple chlorure) de diméthylallylammonium par exemple vendu sous la dénomination "MERQUAT 100" par la société NALCO (et leurs homologues de faibles masses molaires moyenne en poids) et les copolymères de sels (par exemple chlorure) de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés notamment sous la dénomination "MERQUAT 550" ou "MERQUAT 7SPR".

[0123] (8) les polymères de diammonium quaternaire comprenant des motifs récurrents de formule :



formule (VIII), dans laquelle :

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles comprenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien

$R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et  $R_{16}$  représentent un radical alkyle en  $C_1$  à  $C_6$  linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou  $-\text{CO}-\text{O}-R_{17}-D$  ou  $-\text{CO}-\text{NH}-R_{17}-D$  où  $R$  est un alkylène et  $D$  un groupement ammonium quaternaire ;

-  $A_1$  et  $B_1$  représentent des groupements divalents polyméthyléniques comprenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

-  $X^-$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

étant entendu que  $A_1$ ,  $R_{13}$  et  $R_{15}$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ;

en outre si  $A_1$  désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $B_1$  peut également désigner un groupement  $(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-D-\text{OC}-(\text{CH}_2)_m-$  dans lequel  $D$  désigne :

a) un reste de glycol de formule  $-\text{O}-Z-\text{O}-$ , où  $Z$  désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes:  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  et  $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  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 ;

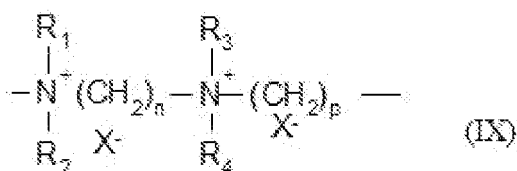
b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH}-Y-\text{NH}-$ , où  $Y$  désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical divalent  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ;  
ou

d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ .

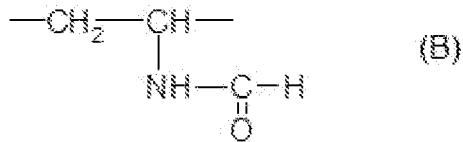
[0124] De préférence,  $X^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure. Ces polymères ont une masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) généralement comprise entre 1000 et 100000.

[0125] On peut citer plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



formule (IX) dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide



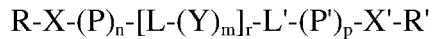


- [0132] Autrement dit, ces polymères peuvent être notamment choisis parmi les homo- ou copolymères comportant un ou plusieurs motifs issus de la vinylamine et éventuellement un ou plusieurs motifs issus du vinylformamide.
- [0133] De préférence, ces polymères cationiques sont choisis parmi les polymères comportant, dans leur structure, de 5 à 100% en moles de motifs répondant à la formule (A) et de 0 à 95% en moles de motifs répondant à la formule (B), préférentiellement de 10 à 100% en moles de motifs répondant à la formule (A) et de 0 à 90% en moles de motifs répondant à la formule (B).
- [0134] Ces polymères peuvent être obtenus par exemple par hydrolyse partielle du polyvinylformamide. Cette hydrolyse peut se faire en milieu acide ou basique.
- [0135] La masse moléculaire moyenne en poids dudit polymère, mesurée par diffraction de la lumière, peut varier de 1000 à 3.000.000 g/mole, de préférence de 10 000 à 1.000.000 et plus particulièrement de 100 000 à 500.000 g/mole.
- [0136] La densité de charge cationique de ces polymères peut varier de 2 meq/g à 20 meq/g, de préférence de 2,5 à 15 et plus particulièrement de 3,5 à 10 meq/g.
- [0137] Les polymères comportant des motifs de formule (A) et éventuellement des motifs de formule (B) sont notamment vendus sous la dénomination LUPAMIN par la société BASF, tels que par exemple, et de manière non limitative, les produits proposés sous la dénomination LUPAMIN 9095, LUPAMIN 5095, LUPAMIN 1095, LUPAMIN 9030 (ou LUVIQUAT 9030) et LUPAMIN 9010.
- [0138] Les polymères cationiques peuvent également être choisis parmi les polymères cationiques associatifs.
- [0139] Il est rappelé que les « polymères associatifs » sont des polymères capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.
- [0140] Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe.
- [0141] Par « groupement hydrophobe », on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone.
- [0142] Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool cétylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple

le polybutadiène.

[0143] Parmi les polymères cationiques associatifs susceptibles d'être employés, on peut citer, seuls ou en mélange :

[0144] - (A) les polyuréthanes associatifs cationiques, qui peuvent être représentés par la formule générale (Ia) suivante :



dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L'';

L, L' et L'', identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris inclusivement entre 1 et 100, de préférence entre inclusivement 1 et 50 et en particulier entre inclusivement 1 et 25,

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre inclusivement 0 et 1000,

la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

[0145] De préférence, les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

[0146] Une famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) décrite ci-dessus dans laquelle :

[0147] R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

[0148] X, X' représentent chacun un groupe L'',

[0149] n et p sont des nombres entiers qui valent inclusivement entre 1 et 1000 et L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

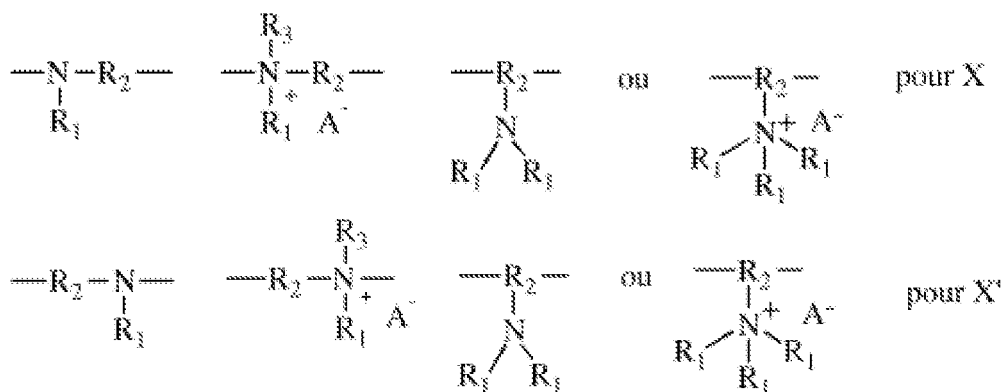
[0150] Une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :

[0151] - n=p=0 (les polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation),

[0152] - les fonctions amine protonées résultent de l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe

partant tel qu'un halogénure, un sulfate.

- [0153] Encore une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :
- [0154] R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,
- [0155] X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire,
- [0156]  $n = p = 0$ , et
- [0157] L, L', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.
- [0158] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) des polyuréthanes associatifs cationiques est comprise de préférence entre inclusivement 400 et 500 000, en particulier entre inclusivement 1000 et 400 000 et idéalement entre inclusivement 1000 et 300 000.
- [0159] Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que P, O, N, S, ou un radical à chaîne perfluorée ou siliconée. Lorsqu'il désigne un radical hydrocarboné, le groupement hydrophobe comporte au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.
- [0160] Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel.
- [0161] A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool cétylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylque. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.
- [0162] Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

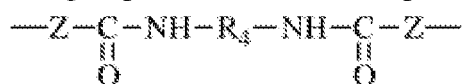
R<sub>2</sub> représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi

parmi N, S, O, P ;

R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C1-C30, linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

A<sup>-</sup> est un contre-ion anionique physiologiquement acceptable tel qu'un halogénure comme un chlorure ou bromure, ou un mésylate.

[0163] Les groupements L, L' et L'' représentent un groupe de formule :

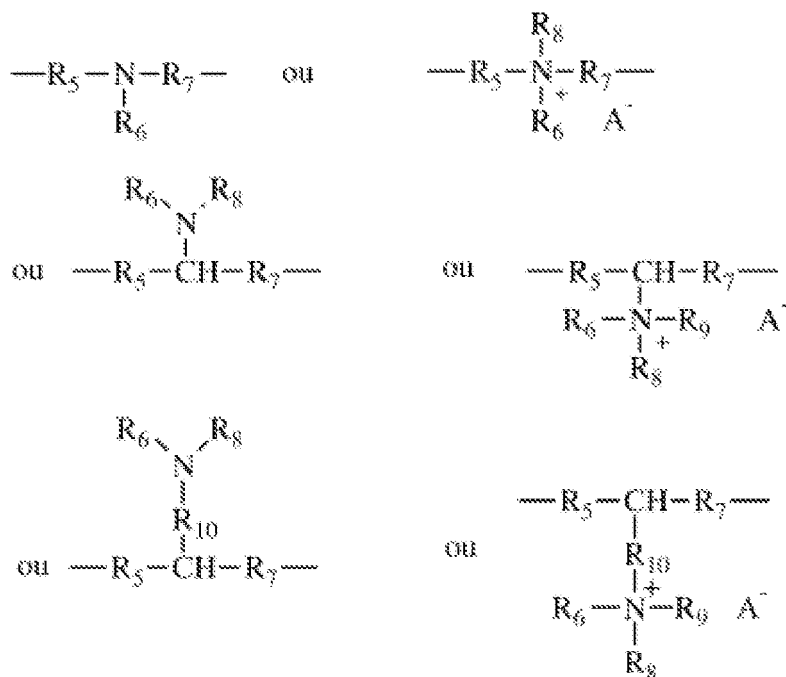


dans laquelle :

Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

R<sub>4</sub> représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

[0164] Les groupements P et P', comprenant une fonction amine peuvent représenter au moins l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

R<sub>5</sub> et R<sub>7</sub> ont les mêmes significations que R<sub>2</sub> défini précédemment;

R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> ont les mêmes significations que R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> définis précédemment ;

R<sub>10</sub> représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P,

et A<sup>-</sup> est un contre-ion anionique physiologiquement acceptable tel que l'halogénure comme le chlorure ou bromure ou mésylate.

- [0165] En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non.
- [0166] A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.
- [0167] Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. À titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).
- [0168] Les polyuréthanes associatifs cationiques de formule (Ia) selon l'invention sont formés à partir de diisocyanates et de différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanate, respectivement des polyuréthanes, des polyurées et des polythiourées. Le terme "polyuréthanes" de la présente invention englobe ces trois types de polymères à savoir les polyuréthanes proprement dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.
- [0169] Un premier type de composés entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé comportant au moins un motif à fonction amine. Ce composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut également utiliser un mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le pourcentage de composés multifonctionnels est faible.
- [0170] Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant une répétition du motif à fonction amine.
- [0171] Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :  
 $\text{HZ}-(\text{P})_n\text{-ZH}$ , ou  $\text{HZ}-(\text{P}')_p\text{-ZH}$ , dans lesquelles Z, P, P', n et p sont tels que définis plus haut.
- [0172] À titre d'exemple, on peut citer la N-méthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine et la N-sulfoéthyl-diéthanolamine.
- [0173] Le deuxième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un diisocyanate correspondant à la formule :  
 $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  dans laquelle  $\text{R}_4$  est défini plus haut.
- [0174] À titre d'exemple, on peut citer le méthylènediphényldiisocyanate, le méthylèneglycolhexanediisocyanate, l'isophoronediiisocyanate, le toluènediisocyanate, le naphthalène-

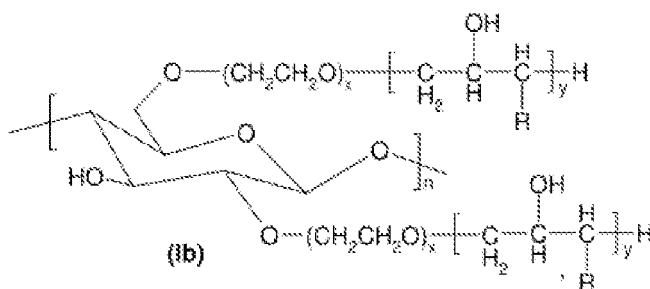
diisocyanate, le butanediisocyanate, l'hexanediisocyanate.

- [0175] Un troisième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule (Ia).
- [0176] Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.
- [0177] A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné alpha-hydroxyle.
- [0178] Le groupe hydrophobe du polyuréthane de formule (Ia) peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.
- [0179] Le polyuréthane associatif cationique peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant dans la préparation du polymère. Ce composé peut être multifonctionnel. Il est de préférence difonctionnel. On peut également avoir un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.
- [0180] Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.
- [0181] A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.
- [0182] Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).
- [0183] Le groupe hydrophile noté Y dans la formule (Ia) est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une solution aqueuse.
- [0184] Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère cependant des polyuréthanes associatifs cationiques comportant un tel groupe.
- [0185] - (B) les dérivés de cellulose quaternisés, et en particulier 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, de préférence alkyl linéaire ou ramifié, ces groupes comportant au moins 8

atomes de carbone, notamment de 8 à 30 atomes de carbone, mieux de 10 à 24, voire de 10 à 14, atomes de carbone ; ou des mélanges de ceux-ci.

[0186] De préférence, on peut citer 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, de préférence alkyle linéaire ou ramifié, ces groupes comportant au moins 8 atomes de carbone, notamment de 8 à 30 atomes de carbone, mieux de 10 à 24, voire de 10 à 14, atomes de carbone ; ou des mélanges de ceux-ci.

[0187] Préférentiellement, on peut citer les hydroxyéthylcelluloses de formule (Ib) :



dans laquelle :

- R représente un groupement ammonium  $R_aR_bR_cN^{+}$ ,  $Q^{-}$  dans lequel  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un alkyle, linéaire ou ramifié, en C1-C30, et  $Q^{-}$  représente un contre-ion anionique tel qu'un halogénure comme un chlorure ou bromure ; de préférence un alkyle ;

-  $R'$  représente un groupement ammonium  $R'_aR'_bR'_cN^{+}$ ,  $Q'^{-}$  dans lequel  $R'_a$ ,  $R'_b$ ,  $R'_c$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un alkyle, linéaire ou ramifié, en C1-C30, et  $Q'^{-}$  représente un contre-ion anionique tel qu'un halogénure comme un chlorure ou bromure ; de préférence un alkyle ;

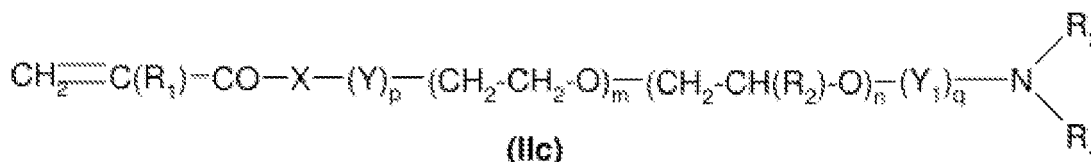
étant entendu qu'au moins l'un des radicaux  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R'_a$ ,  $R'_b$ ,  $R'_c$  représente un alkyle, linéaire ou ramifié, en C8-C30 ;

-  $n$ ,  $x$  et  $y$ , identiques ou différents, représentent un nombre entier compris entre 1 et 10000.

[0188] De préférence, dans la formule (Ib), au moins l'un des radicaux  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R'_a$ ,  $R'_b$ ,  $R'_c$  représente un alkyle, linéaire ou ramifié, en C8-C30 ; mieux en C10-C24, voire en C10-C14 ; on peut en particulier citer le radical dodécyle (C12). De préférence, le ou les autres radicaux représentent un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C4, notamment méthyle.

[0189] De préférence, dans la formule (Ib), un seul des radicaux  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R'_a$ ,  $R'_b$ ,  $R'_c$  représente un alkyle, linéaire ou ramifié, en C8-C30 ; mieux en C10-C24, voire en C10-C14 ; on peut en particulier citer le radical dodécyle (C12). De préférence, les autres radicaux représentent un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C4, notamment méthyle.





dans lesquelles :

- X désigne un atome d'oxygène ou un radical NR<sub>6</sub>,
  - R<sub>1</sub> et R<sub>6</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en C1-C5,
  - R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C4,
  - R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C30 ou un radical de formule (IIIc) :
 
$$\text{---}(\text{Y}_2)_r\text{---}(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_7)-\text{O})_x\text{---R}_8 \quad \text{(IIIc)}$$
  - Y, Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C2-C16,
  - R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C4 ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C1-C4,
  - R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C30,
  - p, q et r désignent, indépendamment l'un de l'autre, 0 ou 1 ;
  - m et n désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant inclusivement de 0 à 100,
  - x désigne un nombre entier allant inclusivement de 1 à 100,
  - Z désigne un contre-ion anionique d'acide organique ou minéral, tel que l'halogénure comme le chlorure ou bromure ou mésylate ;
- sous réserve que :
- l'un au moins des substituants R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> ou R<sub>8</sub> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C8-C30,
  - si m et/ou n est différent de zéro, alors q est égal à 1,
  - si m=n=0, alors p ou q égal 0.

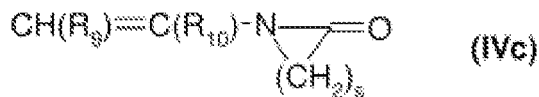
[0197] Les polymères poly(vinylactame) cationiques selon l'invention peuvent être réticulés ou non réticulés et peuvent aussi être des polymères blocs.

[0198] De préférence le contre-ion Z<sup>-</sup> des monomères de formule (Ic) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.

[0199] De préférence R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C30.

[0200] Plus préférentiellement, le monomère b) est un monomère de formule (Ic) pour laquelle, préférentiellement, m et n sont égaux à zéro.

[0201] Le monomère vinylactame ou alkylvinylactame est de préférence un composé de structure (IVc) :



dans laquelle :

- s désigne un nombre entier allant de 3 à 6,
- R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C5,
- R<sub>10</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C5, sous réserve que l'un au moins des radicaux R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> désigne un atome d'hydrogène.

[0202] Encore plus préférentiellement, le monomère (IVc) est la vinylpyrrolidone.

[0203] Les polymères poly(vinylactame) cationiques selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs monomères supplémentaires, de préférence cationiques ou non ioniques.

[0204] A titre de composés particulièrement préférés, on peut citer les terpolymères suivants comprenant au moins :

- a) un monomère de formule (IVc),
- b) un monomère de formule (Ic) dans laquelle p=1, m=n=q=0, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C1-C5 et R<sub>5</sub> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C8-C24, et
- c) un monomère de formule (IIc) dans laquelle p=1, m=n=q=0, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C5.

[0205] Encore plus préférentiellement, on utilisera les terpolymères comprenant, en poids, 40 à 95% de monomère (a), 0,1 à 55% de monomère (c) et 0,25 à 50% de monomère (b). De tels polymères sont notamment décrits dans la demande de brevet WO-00/68282.

[0206] Comme polymères poly(vinylactame) cationiques selon l'invention, on utilise notamment :

- les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium,
- les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropylammonium,
- les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidopropylammonium.

[0207] Le terpolymère vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / chlorure de lauryl diméthylméthacrylamidopropylammonium est notamment proposé par la société ISP sous les dénominations Styleze W10® ou Styleze W20L® (dénomination INCI Polyquaternium-55).

[0208] La masse moléculaire en poids (Mw) des polymères poly(vinylactame) cationiques est de préférence comprise entre 500 et 20 000 000, plus particulièrement entre 200

000 et 2 000 000 et préférentiellement entre 400 000 et 800 000.

- [0209] - (D) les polymères cationiques obtenus par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs monomères vinyliques substitués par un ou plusieurs groupes amino, un ou plusieurs monomères vinyliques non ioniques hydrophobes, et un ou plusieurs monomères vinyliques associatifs, tels que décrits dans la demande de brevet WO2004/024779.
- [0210] Parmi ces polymères, on peut citer plus particulièrement les produits de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :
- un méthacrylate de di(alkyl en C1-C4) amino(alkyle en C1-C6),
  - un ou plusieurs esters d'alkyle en C1-C30 et de l'acide (méth)acrylique,
  - un méthacrylate d'alkyle en C10-C30 polyéthoxylé (20-25 moles de motif oxyde d'éthylène),
  - un allyl éther de polyéthylèneglycol/polypropylèneglycol 30/5,
  - un méthacrylate d'hydroxy(alkyle en C2-C6), et
  - un diméthacrylate d'éthylèneglycol.
- [0211] Un tel polymère est par exemple le composé commercialisé par la société LUBRIZOL sous la dénomination CARBOPOL AQUA CC® et qui correspond à la dénomination INCI Polyacrylate-1 crosspolymer.
- [0212] De préférence, lorsqu'ils sont présents dans la composition cosmétique A, la composition colorante B et/ou la composition oxydante C mises en œuvre dans le procédé selon l'invention, le ou les polymères cationiques sont choisis parmi les polymères cationiques non associatifs et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les polysaccharides cationiques, les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium et leurs mélanges, et mieux encore parmi les gommes de guar, les homopolymères de sels de diméthyldiallylammonium, les copolymères de sels de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide, et leurs mélanges.
- [0213] Lorsqu'ils sont présents dans la composition cosmétique A, la composition colorante B et/ou l'éventuelle composition oxydante C, la teneur totale du ou des polymères cationiques va de préférence de 0,01 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 5% en poids, plus préférentiellement encore de 0,1 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.
- [0214] *Tensioactifs non ioniques*
- La composition cosmétique A, la composition colorante B, et l'éventuelle composition oxydante C mises en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs tensioactifs non ioniques.
- [0215] Des exemples de tensioactifs non-ioniques utilisables dans les compositions de la présente invention sont décrits par exemple dans "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178. Ils sont

choisis notamment parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)phénols ou les acides gras, ces composés étant polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, et ayant au moins une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 1 à 100 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 1 à 30.

[0216] A titre d'exemples de tensioactifs non-ioniques utilisables selon la présente invention, on peut citer les tensioactifs non-ioniques suivants :

- les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>)phénols oxyalkylénés ;
- les alcools en C<sub>8</sub> à C<sub>40</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ou glycérolés ;
- les amides d'acide gras en C<sub>8</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les esters d'acides en C<sub>8</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyols ou de polyéthylèneglycols ;
- les esters d'acides en C<sub>8</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol ou de sorbitan de préférence oxyéthylénés ;
- les esters d'acides gras et de saccharose,
- les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)(poly)glucosides, les alcényl(C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)(poly)glucosides, éventuellement oxyalkylénés (0 à 10 motifs oxyalkylénés) et comprenant de 1 à 15 motifs glucose, les esters d'alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)(poly)glucosides,
- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non ;
- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène ;
- les dérivés de N-alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)glucamine et de N-acyl(C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)-méthylglucamine ;
- les aldobionamides ;
- les oxydes d'amine ;
- les silicones oxyéthylénées et/ou oxypropylénées,
- et leurs mélanges.

[0217] Les motifs oxyalkylénés sont plus particulièrement des motifs oxyéthylénés, oxypropylénés, ou leur combinaison, de préférence oxyéthylénés.

[0218] Le nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène va de préférence de 1 à 250, plus particulièrement de 2 à 100 ; mieux de 2 à 70 ; le nombre de moles de glycérol va notamment de 1 à 50, mieux de 1 à 10.

[0219] De manière avantageuse, les tensioactifs non-ioniques selon l'invention ne comprennent pas de motifs oxypropylénés.

[0220] A titre d'exemple de tensioactifs non-ioniques glycérolés, on utilise de préférence les alcools en C<sub>8</sub> à C<sub>40</sub>, mono- ou polyglycérolés, comprenant de 1 à 50 moles de glycérol, de préférence de 1 à 10 moles de glycérol.

- [0221] Parmi les alcools glycérolés, on préfère plus particulièrement utiliser l'alcool en C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub> à une mole de glycérol, l'alcool en C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub> à 1 mole de glycérol et l'alcool en C<sub>12</sub> à 1,5 mole de glycérol.
- [0222] Parmi les esters d'acides en C<sub>8</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol, on préfère particulièrement les esters d'acides gras en C<sub>8</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés et de sorbitan, comprenant de 1 à 20 unités d'oxyéthylène, et plus préférentiellement les esters d'acide gras en C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub> et de sorbitan, comprenant de 4 à 20 unités oxyéthylène, encore mieux les esters d'acides gras linéaires, saturés ou insaturés, en C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub> et de sorbitan, comprenant de 4 à 20 unités oxyéthylène.
- [0223] De tels composés sont notamment connus sous le nom de polysorbates. Ils sont entre autres commercialisés sous la dénomination TWEEN par la société UNIQEMA. Citons par exemple le mono-laurate de sorbitan oxyéthylène à 40E (polysorbate 21), commercialisé sous la dénomination TWEEN 21, le mono-laurate de sorbitan oxyéthylène à 20OE (polysorbate 20) commercialisé sous la dénomination TWEEN 20, le mono-palmitate de sorbitan oxyéthylène à 20OE (polysorbate 40) commercialisé sous la dénomination TWEEN 40, le mono-stéarate de sorbitan oxyéthylène à 20OE (polysorbate 60) commercialisé sous la dénomination TWEEN 60, le mono-stéarate de sorbitan oxyéthylène à 40E (polysorbate 61) commercialisé sous la dénomination TWEEN 61, le tri-stéarate de sorbitan oxyéthylène à 20OE (polysorbate 65) commercialisé sous la dénomination TWEEN 65, le mono-oléate de sorbitan oxyéthylène à 20OE (polysorbate 80) commercialisé sous la dénomination TWEEN 80, le mono-oléate de sorbitan oxyéthylène à 50E (polysorbate 81) commercialisé sous la dénomination TWEEN 81, et le tri-oléate de sorbitan oxyéthylène à 20OE (polysorbate 85) commercialisé sous la dénomination TWEEN 85.
- [0224] Le ou les tensioactifs non-ioniques utilisables dans la présente invention sont préférentiellement choisis parmi :
- les alcools en C<sub>8</sub> à C<sub>40</sub>, oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 40 moles d'oxyde d'éthylène ;
  - les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 70 ;
  - et leurs mélanges.
- [0225] Lorsqu'ils sont présents dans la composition cosmétique A, la composition colorante B, et/ou l'éventuelle composition oxydante C mises en œuvre dans le procédé selon l'invention, la teneur totale du ou des tensioactifs non ioniques va, de préférence, de 0,05 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 8 % en poids, mieux de 0,5 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.
- [0226] Lorsqu'ils sont présents dans le mélange extemporané appliqué dans le procédé selon

l'invention, la teneur totale du ou des va, de préférence, de 0,05 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 8 % en poids, mieux de 0,5 à 5% en poids, par rapport au poids total du mélange.

[0227] *Tensioactifs anioniques*

La composition cosmétique A, la composition colorante B, et/ou l'éventuelle composition oxydante C mises en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs tensioactifs anioniques.

[0228] On entend par « tensioactif anionique », un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3$ ,  $\text{HPO}_3^-$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{HPO}_2^-$ ,  $\text{PO}_2^{2-}$ ,  $\text{POH}$  et  $\text{PO}^-$ .

[0229] De préférence, lorsqu'ils sont présents, le ou les tensioactifs anioniques sont choisis parmi les tensioactifs anioniques de type sulfate.

[0230] Par « tensioactif anionique de type sulfate », on entend au sens de la présente invention, un tensioactif anionique comportant une ou plusieurs fonctions sulfates ( $-\text{OSO}_3\text{H}$  ou  $-\text{OSO}_3^-$ ).

[0231] De tels tensioactifs peuvent avantageusement être choisis parmi les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylamidossulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylaryl-polyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates ; ainsi que leurs sels et leurs mélanges ; les groupes alkyle de ces composés comportant notamment de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 26, et plus préférentiellement de 10 à 22 atomes de carbone ; le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle ; ces composés pouvant être polyoxyalkylénés, notamment polyoxyéthylénés et comportant alors de préférence de 1 à 50 motifs oxyde d'éthylène, et plus préférentiellement de 2 à 10 motifs oxyde d'éthylène.

[0232] De préférence, le ou les tensioactifs anioniques de type sulfate sont choisis parmi :  
 - les alkylsulfates notamment en C8 à C26, et de préférence en C10 à C22,  
 - les alkyléthersulfates, notamment en C8 à C26, et de préférence en C10 à C22,  
 comprenant de préférence de 1 à 10 motifs oxyde d'éthylène ; et  
 - leurs mélanges.

[0233] Lorsque le ou les tensioactifs anioniques de type sulfate sont sous forme de sel, ledit sel peut être choisi parmi les sels de métaux alcalins, tels que le sel de sodium ou de potassium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, et en particulier d'aminoalcools, les sels de métaux alcalino-terreux, tel que le sel de magnésium, et leurs mélanges.

[0234] Comme exemple de sels d'aminoalcools, on peut citer les sels de mono-, di- et triéthanolamine, les sels de mono-, di- ou tri-isopropanolamine, les sels de 2-amino 2-méthyl 1-propanol, 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol et tris(hydroxyméthyl)amino méthane.

- [0235] On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux, et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.
- [0236] De préférence, le ou les tensioactifs anioniques de type sulfate sont choisis parmi les alkyl(C10-C22)sulfates, plus préférentiellement parmi les alkyl(C10-C22)sulfates de sodium, de triéthanolamine, de magnésium ou d'ammonium, les alkyl(C10-C22)éthersulfates de sodium, d'ammonium ou de magnésium, , et leurs mélanges.
- [0237] Mieux encore, le ou les tensioactifs anioniques de type sulfate sont choisis parmi les alkyl(C10-C22) sulfates de dénomination INCI sodium lauryl sulfate tel que le composé commercialisé sous la dénomination TEXAPON Z95P par la société BASF de dénomination INCI, ou sodium cetearyl sulfate tel que le produit commercialisé sous la dénomination LANETTE E par la société BASF.
- [0238] Avantageusement, lorsqu'ils sont présents dans la composition selon l'invention, le ou les tensioactifs anioniques sont choisis parmi les tensioactifs anioniques de type sulfate, de préférence parmi les alkyl(C10-C22)sulfates, préférentiellement le lauryl sulfate de sodium, le cétéaryl sulfate de sodium, et leurs mélanges, mieux le cetearyl sulfate de sodium.
- [0239] De préférence, lorsqu'ils sont présents dans la composition cosmétique A, la composition colorante B, et/ou l'éventuelle composition oxydante C, la teneur totale du ou des tensioactifs anioniques va de 0,5 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,8 à 5% en poids, plus préférentiellement encore de 1 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.
- [0240] Dans un mode de réalisation particulier, la teneur totale en tensioactifs anioniques de type sulfate, présents dans la composition cosmétique A, la composition colorante B, et/ou l'éventuelle composition oxydante C, va de préférence de 0,5 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,8 à 5% en poids, plus préférentiellement encore de 1 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.
- [0241] *Polymères acryliques anioniques non associatifs*  
La composition cosmétique A, la composition colorante B, et/ou l'éventuelle composition oxydante C mises en œuvre dans le procédé selon l'invention peuvent éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs polymères acryliques anioniques non associatifs.
- [0242] Parmi les polymères acryliques anioniques non associatifs utilisables selon l'invention, on peut citer les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique réticulés, homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide seuls ou en mélanges.

- [0243] Une première famille de polymères acryliques anioniques non associatifs convenable est représentée par les homopolymères d'acide (méth)acrylique réticulés, en particulier les homopolymères d'acide acrylique réticulés.
- [0244] Parmi les homopolymères de ce type, on peut citer ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société NOVEON ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA. Ces polymères ont pour dénomination INCI Carbomer.
- [0245] Les polymères acryliques anioniques non associatifs peuvent être aussi des copolymères d'acide (méth)acryliques réticulés tels que les polymères vendus sous les dénominations CARBOPOL AQUA SF1 ou CARBOPOL AQUA SF2 par la société NOVEON.
- [0246] Les polymères acryliques anioniques non associatifs peuvent être choisis parmi les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide.
- [0247] Parmi les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP 503 853 et l'on pourra se reporter à ce document pour ce qui a trait à ces polymères.
- [0248] La composition peut de même comprendre, à titre de polymères acryliques anioniques non associatifs, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide.
- [0249] A titre d'exemples d'homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST. Parmi les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, on peut citer le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST. On pourra notamment se référer aux documents FR 2 416 723, US 2798053 et US 2923692 pour ce qui a trait à la description et à la préparation de tels composés.
- [0250] Lorsqu'ils sont présents, le ou les polymères acryliques anioniques non associatifs sont choisis, de préférence, parmi les homo- ou co-polymères d'acide (méth)acryliques réticulés, plus préférentiellement parmi les homopolymères d'acide (méth)acryliques réticulés.
- [0251] Lorsqu'ils sont présents dans la composition cosmétique A, la composition colorante B, et/ou l'éventuelle composition oxydante C, la teneur totale du ou des polymères acryliques anioniques non associatifs, va, de préférence, de 0,05 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 8% en poids, plus préférentiellement encore de 0,5 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.

[0252] *Solvants*

La composition cosmétique A, la composition colorante B, et/ou l'éventuelle composition oxydante C peuvent également comprendre au moins un solvant organique, différent du propane-1,3-diol décrit précédemment.

[0253] A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol, le propanol et l'isopropanol ; les polyols différents du 1,3-propanediol et les éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le glycérol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools ou éthers aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

[0254] De préférence le ou les solvant(s) organique(s) est(sont) choisi(s) parmi les polyols, plus préférentiellement, le solvant organique est le glycérol.

[0255] Lorsqu'ils sont présents dans composition cosmétique A, la composition colorante B, et/ou l'éventuelle composition oxydante C mises en œuvre dans le procédé de l'invention, la teneur totale du ou des solvants organiques, différents du propane-1,3-diol, va avantageusement de 0,01 à 30% en poids, de préférence allant de 2 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.

[0256] En outre, de préférence, la composition cosmétique A, la composition colorante B, et/ou l'éventuelle composition oxydante C sont des compositions aqueuses. De préférence, la composition cosmétique A, la composition colorante B, et/ou l'éventuelle composition oxydante C comprennent de l'eau dans une quantité supérieure ou égale à 5% en poids, de préférence, supérieure ou égale à 10% en poids, mieux supérieure ou égale à 15% en poids par rapport au poids total de la composition qui la comprend.

[0257] De préférence la teneur en eau va de 15 à 95% en poids, préférentiellement de 30 à 92% en poids, mieux de 40 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition qui la comprend.

[0258] *Additifs*

La composition cosmétique A, la composition colorante B et/ou l'éventuelle composition oxydante C, mises en œuvre dans le procédé selon l'invention, peuvent éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs composés additionnels différents des composés définis ci-avant, de préférence choisis parmi les tensioactifs cationiques, les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, les agents réducteurs, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les filtres UV, les peptisants, les solubilisants, des parfums, les polymères anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les agents antipelliculaires, les agents antiséborrhéiques, les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les filtres solaires, les agents plastifiants, les agents

solubilisants différents des solvants de l'invention, les agents acidifiants, les agents épaississants minéraux ou organiques, notamment les agents épaississants polymériques, les agents anti-oxydants, les hydroxyacides, les parfums, les agents conservateurs, et leurs mélanges.

[0259] De préférence, lorsque le ou les composés additionnels ci-dessus sont présents dans la composition cosmétique A, la composition colorante B et/ou l'éventuelle composition oxydante C, le ou les composés additionnels sont en général présents en une teneur comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.

[0260] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés additionnels de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition cosmétique de l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0261] *Procédé*

La présente invention porte sur un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané (c'est-à-dire au moment de l'emploi) :

i) d'au moins une composition A comprenant :

- du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A,

- un ou plusieurs agents alcalins, et

- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges ; et

ii) d'au moins une composition B comprenant :

- un ou plusieurs agents alcalins, et

- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges ;

étant entendu que lorsque les compositions A et/ou B comprennent au moins un colorant d'oxydation, le mélange extemporané comprend en outre un ou plusieurs agents oxydants ; le ou lesdits agents oxydants étant présents dans la composition B et/ou dans une composition oxydante C.

[0262] En d'autres termes, le procédé de l'invention comprend une première étape de mélange des compositions A, B et éventuellement oxydante C, directement suivie de l'application du mélange ainsi obtenu sur les fibres kératiniques.

[0263] Lorsque le ou lesdits agents oxydants sont présents dans la composition colorante B, alors ladite composition colorante B est de préférence elle-même issue du mélange d'une composition comprenant un ou plusieurs agents alcalins et un ou plusieurs

colorants et d'une composition oxydante comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques. En d'autres termes, selon ce mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend une étape préalable de préparation de la composition B, avant l'étape de mélange des compositions A et B.

[0264] Selon un premier mode de réalisation, le ou les colorants compris dans les compositions A et B du procédé sont choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges. Selon ce mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané :

- i) d'au moins une composition A comprenant :
  - du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A,
  - un ou plusieurs agents alcalins, et
  - un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges ; et
- ii) d'au moins une composition B comprenant :
  - un ou plusieurs agents alcalins,
  - un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges.

[0265] Selon un autre mode de réalisation, le ou les colorants compris dans les compositions A et B du procédé sont choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs, et leurs mélanges, de préférence les colorants d'oxydation et leurs mélanges, et le ou les agents oxydants chimiques sont compris dans une composition oxydante B. Selon ce mode de réalisation, la composition B est préalablement préparée par mélange d'au moins deux compositions avant d'être mélangée à la composition A.

[0266] Selon une première variante de ce mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané :

- i) d'au moins une composition A comprenant :
  - du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A,
  - un ou plusieurs agents alcalins, et
  - un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges ; et
- ii) d'au moins une composition B issue du mélange :
  - d'une composition B' comprenant :
    - un ou plusieurs agents alcalins,
    - un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges, et
  - d'une composition oxydante comprenant :
    - un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

[0267] Selon une deuxième variante de ce mode de réalisation, le procédé de l'invention

comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané :

i) d'au moins une composition A comprenant :

- du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A,
- un ou plusieurs agents alcalins, et
- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges ;

ii) d'au moins une composition B issue du mélange :

• d'une composition B' comprenant :

- un ou plusieurs agents alcalins,
- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, et leurs mélanges, et
- éventuellement un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges ; et

• d'une composition oxydante comprenant :

- un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

[0268] Selon encore une troisième variante de ce mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané :

i) d'au moins une composition A comprenant :

- du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A,
- un ou plusieurs agents alcalins, et
- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, et leurs mélanges, et
- éventuellement un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges ; et

ii) d'au moins une composition B issue du mélange :

• d'une composition B' comprenant :

- un ou plusieurs agents alcalins,
- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, et leurs mélanges, et
- éventuellement un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges ; et
- d'une composition oxydante comprenant :
- un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

[0269] En d'autres termes, selon ce mode de réalisation, le ou les agents oxydants chimiques sont compris dans la composition colorante B qui est issue du mélange d'une composition B' comprenant un ou plusieurs agents alcalins et un ou plusieurs colorants et

d'une composition oxydante C comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

[0270] Dans ce mode de réalisation, le rapport pondéral entre la composition A et la composition B (c'est-à-dire du mélange de la composition B' et de la composition oxydante), dans le mélange extemporané appliqué dans le procédé de l'invention va de préférence de 0,01 à 10, plus préférentiellement de 0,05 à 5, mieux de 0,075 à 1.

[0271] Selon encore un autre mode de réalisation, le ou les colorants compris dans les compositions A et B du procédé sont choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs, et leurs mélanges, de préférence les colorants d'oxydation et leurs mélanges, et le ou les agents oxydants chimiques sont compris dans une composition oxydante C, différente des compositions A et B.

[0272] Selon une première variante de cet autre mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané :

- i) d'au moins une composition A comprenant :
  - du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A,
  - un ou plusieurs agents alcalins, et
  - un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges ;
- ii) d'au moins une composition B comprenant :
  - un ou plusieurs agents alcalins,
  - un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges ; et
- iii) d'au moins une composition oxydante C comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

[0273] Selon une deuxième variante de cet autre mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané :

- i) d'au moins une composition A comprenant :
  - du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A,
  - un ou plusieurs agents alcalins, et
  - un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges ;
- ii) d'au moins une composition B comprenant :
  - un ou plusieurs agents alcalins,
  - un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, et leurs mélanges,
 et
  - éventuellement un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs

mélanges ; et

iii) d'au moins une composition oxydante C comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

[0274] Selon encore une troisième variante de cet autre mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané :

i) d'au moins une composition A comprenant :

- du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A,
- un ou plusieurs agents alcalins, et
- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, et leurs mélanges,

et

- éventuellement un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges ; et

ii) d'au moins une composition B comprenant :

- un ou plusieurs agents alcalins,
- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs, et leurs mélanges ; et

iii) d'au moins une composition oxydante C comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

[0275] Selon une quatrième variante de cet autre mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané :

i) d'au moins une composition A comprenant :

- du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A,
- un ou plusieurs agents alcalins, et
- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, et leurs mélanges,

et

- éventuellement un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges ; et

ii) d'au moins une composition B comprenant :

- un ou plusieurs agents alcalins,
- un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, et leurs mélanges,

et

- éventuellement un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants directs et leurs mélanges ; et

iii) d'au moins une composition oxydante C comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

- [0276] En d'autres termes, selon cet autre mode de réalisation, le ou les agents oxydants chimiques sont compris dans une composition oxydante C différente des compositions A et B. Ainsi, le mélange extemporané appliqué dans le procédé selon ce mode de réalisation comprend en outre au moins une composition C comprenant un ou plusieurs agents oxydants.
- [0277] Dans ce mode de réalisation, le rapport pondéral entre la composition A et la composition B d'une part, et entre la composition B et la composition C d'autre part dans le mélange extemporané appliqué dans le procédé de l'invention vont de préférence respectivement de 0,01 à 5 et de 0,1 à 2, préférentiellement de 0,1 à 2 et de 0,3 à 2, mieux de 0,2 à 1 et de 0,5 à 1.
- [0278] Avantageusement, la composition A est une composition booster, la composition B est une composition colorante, comprenant éventuellement un agent oxydant, et la composition C est une composition oxydante. Par composition « booster », on entend que la composition A, comprenant du propane-1,3-diol, permet notamment d'améliorer la performance tinctoriale de la composition colorante B.
- [0279] Le mélange extemporané du procédé selon l'invention peut être appliqué sur des fibres kératiniques sèches ou humides, ainsi que sur tous types de fibres, claires ou foncées, naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées.
- [0280] Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les fibres sont lavées avant application du mélange extemporané décrit ci-dessus.
- [0281] L'application du mélange extemporané sur les fibres kératiniques peut être mise en œuvre par tout moyen classique, en particulier au moyen d'un peigne, d'un pinceau, d'une brosse ou aux doigts.
- [0282] Le rapport de bain du mélange extemporané appliqué sur les fibres kératiniques va de préférence de 0,1 à 10, et plus préférentiellement de 0,2 à 5. Par rapport de bain, on entend au sens de la présente invention le rapport entre le poids total du mélange extemporané appliqué et le poids total de fibres kératiniques à traiter.
- [0283] Le procédé de coloration, i.e. mélange des compositions A, B et éventuellement C, puis application sur les fibres kératiniques du mélange ainsi obtenu, est généralement mis en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C).
- [0284] Le mélange extemporané peut être appliquée sur les fibres kératiniques selon un temps de pose allant de 30 à 60 minutes.
- [0285] A l'issue du procédé, les fibres kératiniques peuvent éventuellement subir un lavage avec un shampoing et/ou être rincées à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.
- [0286] *Dispositif*  
L'invention porte en outre sur un dispositif à compartiments multiples comprenant un premier compartiment renfermant la composition A selon l'invention telle que décrite ci-avant, et un deuxième compartiment renfermant une composition B selon

l'invention telle que décrite ci-avant, et éventuellement un troisième compartiment renfermant un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que décrits ci-avant, de préférence le peroxyde d'hydrogène.

[0287] Selon un premier mode de réalisation, le dispositif à compartiment multiples de l'invention comprend un premier compartiment renfermant la composition A selon l'invention telle que décrite ci-avant, et un deuxième compartiment renfermant une composition B selon l'invention telle que décrite ci-avant.

[0288] Selon un autre mode de réalisation particulier, le dispositif à compartiments multiples de l'invention comprend un premier compartiment renfermant la composition A selon l'invention telle que décrite ci-avant, un deuxième compartiment renfermant une composition B selon l'invention, et un troisième compartiment renfermant une composition C comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques tels que décrits ci-avant, de préférence le peroxyde d'hydrogène.

[0289] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

[0290] **Exemples**

Dans les exemples qui suivent, toutes les quantités sont indiquées en pourcentage massique de matière active (MA) par rapport au poids total de la composition (sauf mention contraire).

[0291] *Composition booster*

Les compositions A (selon l'invention) et la composition A' (comparative) ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous (% ma) :

[0292] [Tableaux1]

	Composition A	Composition A'
Ethanolamine	1,7	1,7
Hydroxybenzomorpholine	0,053	0,053
Polyquaternium-6	0,8	0,8
4-amino-2-hydroxytoluène	0,041	0,041
<b>Propane1,3diol</b>	<b>5</b>	-
<b>Glycérol</b>	-	<b>5</b>
Acide ascorbique	0,4	0,4
N,N-bis(2-hydroxyethyl)-p-p hénylènediamine sulfate	0,029	0,029
m-aminophénol	0,068	0,068
EDTA	0,2	0,2
2,4-diaminophénoxyéthanol HCl	0,05	0,05
Huile de ricin hydrogénée PEG-60	1,1	1,1
Chlorure de sodium	2	2
Métabisulfite de sodium	0,1	0,1
Toluène-2,5-diamine	0,168	0,168
Carbomer	1,96	1,96
Parfum	0,4	0,4
Eau	Qsp 100	Qsp 100

[0293] *Composition colorante*

La composition B a été préparée à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous (% ma) :

[0294] [Tableaux2]

	Composition B
Résorcinol	0,4
Acide oléique	2,7
Hydroxyde d'ammonium	4,94
Ethanolamine	0,63
m-aminophénol	0,04
EDTA	0,2
2,4-diaminophénoxyéthanol HCl	0,004
Alcool cétéarylique	16,2
Alcool oléylique	2,7
Chlorure d'hexadiméthrine	3
Oleth-30	3,6
Métabisulfite de sodium	0,71
Toluène-2,5-diamine	0,44
Parfum	0,5
Eau	Qsp 100

[0295] *Composition oxydante*

Une composition C oxydante a été préparée à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous (% ma) :

[0296] [Tableaux3]

	Composition C
Trideceth-2 carboxamide MEA	0,85
Tétrasodium etidronate	0,06
Salicylate de sodium	0,035
Glycérine	0,5
Alcool cétéarylique	2,28
Ceteareth-25	0,57
Acide phosphorique	Qs pH 2 +/-0,2
Peroxyde d'hydrogène	6
Tétrasodium pyrophosphate	0,04
Eau	Qsp 100

[0297] *Protocole de coloration*

Au moment de l'emploi, chacune des compositions colorantes A et A' est mélangée avec la composition colorante B et la composition oxydante C, selon un ratio 1/4/6. Chacun des mélanges est ensuite appliqué sur une mèche de cheveux à 90% blancs naturels, à raison de 10g de mélange par gramme de cheveux.

Après 35 minutes de pose sur plaque thermostatée à 27°C, les cheveux sont rincés, lavés avec un shampoing standard, et séchés.

[0298] *Résultats*

Les mesures colorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrocolorimètre Konica Minolta CM-3600A (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans le système CIELab.

[0299] On mesure la puissance des colorations.

[0300] L\* représente la clarté : plus la valeur de L\* est faible, plus la coloration obtenue est puissante.

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

[0301] [Tableaux4]

	L*
A+B+C (invention)	25,53
A'+B+C (comparatif)	28,26

[0302] La composition booster A selon l'invention (comprenant du propane-1,3-diol)

conduit à une valeur  $L^*$  plus faible par rapport à la composition A' (comprenant du glycérol). La composition A permet donc d'obtenir une coloration plus puissante par rapport à la composition comparative A'.

## Revendications

- [Revendication 1] Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un mélange extemporané :
- i) d'au moins une composition cosmétique A comprenant :
    - du propane-1,3-diol, présent dans une teneur totale supérieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition A,
    - un ou plusieurs agents alcalins, et
    - un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges ; et
  - ii) d'au moins une composition colorante B comprenant :
    - un ou plusieurs agents alcalins, et
    - un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges ;
 étant entendu que lorsque les compositions A et/ou B comprennent au moins un colorant d'oxydation, le mélange extemporané comprend en outre un ou plusieurs agents oxydants ; le ou lesdits agents oxydants étant présents dans la composition B et/ou dans une composition oxydante C.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur totale en propane-1,3-diol va de 3 à 15% en poids, de préférence de 4 à 10% en poids, plus préférentiellement de 4 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition A.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les agents alcalins sont choisis parmi les alcanolamines, l'ammoniaque, les carbonates ou les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino terreux, les silicates ou métasilicates de métaux alcalins ou alcalino terreux et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi l'ammoniaque, les alcanolamines et leurs mélanges, mieux parmi les alcanolamines et leurs mélanges, mieux encore l'agent alcalin est la monoéthanolamine.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur totale du ou des agents alcalins va de 0,01 à 10% en poids, de préférence de 0,05 à 8% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

ractérisé en ce que les colorants d'oxydation sont choisis parmi les bases d'oxydation, de préférence choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et les sels d'addition correspondants, leurs solvates et/ou les solvates de leurs sels et leurs mélanges ; plus préférentiellement la para-aminophénol, la 2,3-diaminodihydropyrazolo pyrazolone, la 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2- $\gamma$ -hydroxypropyl-para-phénylènediamine, leurs sels d'addition, leurs solvates, les solvates de leurs sels et leurs mélanges.

[Revendication 6]

Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le ou les colorants d'oxydation sont en outre choisis parmi les coupleurs, de préférence choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition, leurs solvates, les solvates de leurs sels et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi la 3-amino-6-methoxy-2-methylamino pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine, le 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, le 5-amino-6-chloro-2-méthyl phénol, le 1-méthyl-2-hydroxy-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino benzène, la 2-amino 4-hydroxyethylaminoanisolé, l'hydroxyéthyl-3,4-méthylènedioxyaniline, le 2-amino 5-éthylphénol, le 1-hydroxy 3- amino benzène, le 4-amino-2-hydroxy toluène, leurs sels d'addition, leurs solvates, les solvates de leurs sels et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi le 6-hydroxy benzomorpholine, ses sels d'addition, ses solvates et/ou les solvates de ses sels, l'hydroxyéthyl-3-4-méthylènedioxyaniline, ses sels d'addition, ses solvates et/ou les solvates de ses sels, le 2-amino 5-éthylphénol, ses sels d'addition, ses solvates et/ou les solvates de ses sels et leurs mélange.

[Revendication 7]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases (avec leurs cofacteurs éventuels), et leurs mélanges ; plus préférentiellement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les persels, et leurs mélanges, de préférence encore le peroxyde d'hydrogène.

- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange extemporané comprend en outre une composition oxydante C comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques selon la revendication 7.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition B est issue du mélange d'une composition comprenant un ou plusieurs agents alcalins selon les revendications 3 ou 4 et un ou plusieurs colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs et leurs mélanges selon les revendications 5 ou 6 et d'une composition oxydante additionnelle comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques selon la revendication 7.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition A, la composition B et/ou la composition C, de préférence la composition A, comprennent en outre un ou plusieurs polymères cationiques choisis de préférence parmi les polymères cationiques non associatifs et leurs mélanges, plus préférentiellement les polysaccharides cationiques, les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium et leurs mélanges, et mieux encore parmi les gommes de guar, les homopolymères de sels de diméthylallylammonium, les copolymères de sels de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide, et leurs mélanges.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition A, la composition B et/ou la composition C comprennent en outre un ou plusieurs tensioactifs non ioniques choisis de préférence parmi :
- les alcools en C<sub>8</sub> à C<sub>40</sub>, oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 40 moles d'oxyde d'éthylène ;
  - les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 70 ;
  - et leurs mélanges.
- [Revendication 12] Dispositif à plusieurs compartiments comprenant au moins un premier compartiment renfermant une composition A selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 10 à 11, et au moins un deuxième compartiment renfermant une composition B selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 6, 10 et 11.
- [Revendication 13] Dispositif à plusieurs compartiments comprenant au moins un premier

compartiment renfermant une composition A selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 10 à 11, au moins un deuxième compartiment renfermant une composition B selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 6 et 10 à 11, et au moins un troisième compartiment renfermant une composition C selon l'une quelconque des revendications 8, 10 et 11.

# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

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

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

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

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

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

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

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

FR 2 925 317 A1 (OREAL [FR])  
26 juin 2009 (2009-06-26)

WO 2019/200027 A1 (LUBRIZOL ADVANCED MAT  
INC [US]) 17 octobre 2019 (2019-10-17)

JP H05 221821 A (SAKAMOTO YAKUHHIN KOGYO  
KK) 31 août 1993 (1993-08-31)

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

WO 2008/061187 A1 (DUPONT TATE & LYLE BIO  
PRODUCT [US]; JOERGER MELISSA [US] ET AL.)  
22 mai 2008 (2008-05-22)

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

NEANT