

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 930 141**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **08 52567**

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/49** (2006.01), A 61 Q 5/10

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.04.08.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.10.09 Bulletin 09/43.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : HIRASAWA YOSUKE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ **TRAITEMENT DE FIBRES COLOREES PAR DES COMPOSES STYRYLIQUES OU IMINIQUES, EN PRESENCE
D'ACIDES ORGANIQUES OU MINIERAUX ET DE SELS DE ZINC.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet un traitement de fi-
bres kératiniques, notamment humaines, préalablement co-
lorées par des colorants de type styrylique ou iminique,
dans lequel on applique une composition lavante suivie d'un
rinçage et d'un séchage; ledit traitement étant réalisé en
présence d'un ou plusieurs composés acides minéraux, or-
ganiques et/ou de sels de zinc.

FR 2 930 141 - A1



**TRAITEMENT DE FIBRES COLOREES PAR DES COMPOSES STYRYLIQUES
OU IMINIQUES, EN PRESENCE D'ACIDES ORGANIQUES OU MINERAUX ET
DE SELS DE ZINC**

5

La présente invention a pour objet un traitement de fibres kératiniques, notamment humaines, préalablement colorées par des colorants de type styrylique ou iminique, dans lequel on applique une composition lavante suivie d'un rinçage et d'un séchage ; ledit traitement étant réalisé en présence d'un ou plusieurs composés acides minéraux, organiques et/ou de sels de zinc.

10

On connaît deux grandes familles de traitements de coloration des fibres kératiniques, notamment humaines, et en particulier capillaires.

Le premier consiste à mettre en œuvre des précurseurs de colorants d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation (par exemple les ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques), la plupart du temps associées à un ou plusieurs coupleurs (comme les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques). Ces précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, donnent naissance par un processus de condensation oxydative, à des composés colorés.

20

Les colorations résultantes présentent une bonne ténacité notamment vis-à-vis des shampoings mais ne permettent pas toujours d'atteindre des colorations chromatiques.

25

Le deuxième mode de coloration consiste à employer des colorants directs. Ces composés sont des molécules colorées et colorantes qui ont une affinité pour les fibres kératiniques. Ils sont appliqués sur les fibres pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis généralement rincés.

30

Les colorants directs classiquement utilisés sont en particulier des colorants du type nitré benzénique, anthraquinonique, nitropyridinique, azoïque, azoïque cationique, xanthénique, acridinique, azinique, triarylméthane ou des colorants naturels.

Les colorations directes permettent d'atteindre avantageusement des couleurs très chromatiques mais elles présentent l'inconvénient d'être temporaires ou semi-permanentes. En effet, la ténacité à la lumière mais surtout vis-à-vis des shampoings, des colorants directs sur le cheveu reste limitée, ce qui conduit à un affadissement de la couleur, voire à un virage de celle-ci au cours du temps, dus à la dégradation ou à l'élimination de l'un ou plusieurs des colorants employés.

35

On a récemment décrit, dans la demande française FR 2 888 747, la mise en œuvre de composés de type styrylique ou iminique existants sous une forme colorée et sous une forme incolore, pour la coloration de fibres kératiniques.

5 Dans les demandes françaises FR 0654259, FR 0654260 et FR 0654261 sont décrits des procédés de coloration mettant en jeu lesdits colorants, respectivement en présence d'un ou plusieurs acides aromatiques carboxyliques particuliers, d'un ou plusieurs composés thiolés comprenant au moins une fonction thiol et un groupement en C₁-C₂₀, d'un ou plusieurs sels de zinc.

10 Ces procédés permettent d'améliorer les performances tinctoriales obtenues avec de tels colorants directs, notamment en termes de puissance, d'homogénéité et de ténacité en particulier vis-à-vis des shampoings.

15 L'un des objectifs de la présente invention est d'améliorer encore la ténacité de la coloration obtenue avec ces colorants, en particulier vis-à-vis des shampoings.

20 Ainsi, la présente invention a pour objet un traitement de fibres kératiniques ayant subi préalablement un procédé de coloration, suivi d'un séchage, mettant en œuvre au moins une composition tinctoriale comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, un ou plusieurs composés de formule (I) détaillés plus loin ; le traitement selon l'invention consistant

(1) à appliquer sur lesdites fibres au moins une composition lavante,

(2) à rincer et

(3) à sécher ou à laisser sécher les fibres,

25 le traitement étant réalisé en présence d'un ou plusieurs acides minéraux, d'un ou plusieurs acides organiques, leurs sels monovalents et/ou leurs précurseurs, d'un ou plusieurs sels de zinc, ou leurs mélanges.

30 On a en effet constaté qu'en procédant comme indiqué ci-dessus, on limitait l'affadissement de la coloration après plusieurs shampoings. Ainsi, la perte de coloration, évaluée par exemple à partir de la valeur du coefficient L* dans le système CIE L*a*b* ou également à partir de DE* (correspondant à la racine carrée de la somme des carrés des variations des coefficients L*, a* et b* des mèches avant et après shampoings) était diminuée. Dans certains cas, on observe même un
35 renforcement de la coloration, ce qui se traduit par une diminution de la valeur du L* ou par une augmentation de DE* correspondant à la racine carrée de la somme des carrés des variations des coefficients L*, a* et b* des mèches teintées et non teintées après traitement, par rapport au DE* sans traitement.

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

Il est à noter que dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine.

De plus, les fibres kératiniques humaines traitées par le procédé selon l'invention sont de préférence les cheveux.

Par ailleurs, dans le cadre de la présente invention, on entend par noyau hétéroaromatique, un noyau aromatique comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre, d'oxygène ou de phosphore, de préférence azote, soufre, oxygène.

Dans le cadre de la présente invention, le terme "condensé" signifie au moins deux cycles accolés présentant au moins deux atomes communs.

On entend par radical alkyle (alk) un radical linéaire ou ramifié, par exemple un radical méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle ou ter-butyle. Un radical alcoxy est un radical alk-O-, un radical mono ou dialkylamino est un radical -N(alk)_n avec n = 1 ou 2, un radical alkylcarbonyle est un radical alk-CO-, un radical alcoxycarbonyle est un radical alk-O-CO-, un radical alkylcarbonylalkyle est un radical alk-CO-alk-, dans chacune de ces définitions le radical alkyle étant tel que défini précédemment.

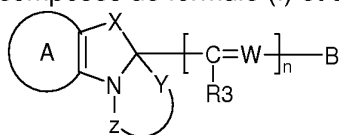
Un radical alkyle substitué est un alkyle mono ou polysubstitué. Par exemple, un hydroxyalkyle ou un aminoalkyle est un alkyle qui peut être substitué par un ou plusieurs, plus particulièrement un ou deux, groupes hydroxy ou amino.

On entend par radical aryle (ar) un radical carboné dérivé des composés benzéniques condensés ou non condensés, par exemple phényle, anthracényle ou naphthyle.

A titre d'exemples de cycles à 5 ou 6 chaînons aromatiques ou non aromatiques, on peut citer le cyclo-1,3-pentadiène, le benzène, le cyclopentane et le cyclobutane.

Le procédé de coloration des fibres kératiniques va tout d'abord être détaillé.

Ce dernier consiste donc à mettre en contact les fibres kératiniques avec une composition tinctoriale comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, un ou plusieurs composés de formule (I) et ses sels d'addition :



(I)

dans laquelle :

- A est un noyau aromatique ou hétéroaromatique, condensé ou non, comportant de 5 à 16 chaînons, non substitué ou substitué ;
- X représente un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupement CR_1R_2 ;
- 5 • R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxyalkyle en C_1-C_6 , une chaîne alkylène pouvant contenir un atome d'oxygène ou de soufre ; R_1 et R_2 peuvent former ensemble un cycle à 5 ou 6 chaînons aromatiques ou non aromatiques, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels qu'un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre ;
- 10 • R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical cyano, un groupement aromatique, un groupement phénoxy, un radical nitro ;
- 15 • W représente un groupement CR_4 ou un atome d'azote ;
- R_4 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical cyano, un groupement aromatique, un radical phénoxy, un radical nitro ;
- Y représente un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupement NR_5 ;
- 20 • R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ;
- Z représente un groupement $-C_pH_{2p}-$, avec p un entier compris entre 2 et 4, non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle ; un groupement
- 25 $-C_qH_{2q}CO-$, avec q un entier compris entre 1 et 3, non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle ;
- n représente un entier de 1 à 4 ;
- 30 • B représente un noyau aromatique ou hétéroaromatique, condensé ou non, comportant de 5 à 16 chaînons non substitué ou substitué,

Les composés de formule (I) peuvent être neutralisés par un contre-ion anionique ou cationique quand ils portent une charge. Les contre-ions négatifs peuvent par exemple être choisis parmi un halogénure tel qu'un chlorure, un bromure, un iodure ou un fluorure, un perchlorate, un p-méthylbenzène sulfonate, un tétrafluoroborate, un sulfate, un alkylsulfate, un toluènesulfonate, un sulfonate. Les contre-ions cationiques peuvent être choisis parmi les cations issus des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que les ions sodium ou potassium.

Selon un mode de réalisation particulier, dans la formule (I), A représente un noyau benzénique, anthracénique, naphtalénique ou quinolinique.

Plus particulièrement, A est non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupements pouvant être choisis parmi un radical halogéno, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical alkylsulfonyle en C₁-C₆ (-SO₂-alkyl), un radical alkylsulfonate en C₁-C₆ (-SO₃-alkyl), un radical cyano, un radical trifluorométhyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical trifluorométhylsulfonyle (-SO₂-CF₃), un radical trifluorométhylcarbonyle, un radical phénylsulfonyle (-SO₂-Ph), un radical phénylsulfonate (-SO₃-Ph), un radical phénylcarbonyle, un radical nitro, un radical alcoxycarbonyle en C₁-C₆, un radical phosphonyle (-PO(OH)₂), un radical phosphonylalkyle(C₁-C₆) (-alkyl-PO(OH)₂), un radical hydroxyle, un radical amino, un radical dialkyl(C₁-C₆)amino, un radical (hydroxyalkyl(C₁-C₆))amino, un radical di(hydroxyalkyl(C₁-C₆))amino, un radical (aminoalkyl(C₁-C₆))amino, un radical di(aminoalkyl(C₁-C₆))amino, un radical (hydroxyalkyl(C₁-C₆))(alkyl(C₁-C₆))amino, un radical (aminoalkyl(C₁-C₆))(alkyl(C₁-C₆))amino, un radical (aminoalkyl(C₁-C₆))(hydroxyalkyl(C₁-C₆))amino, un radical hydroxyalkyle(C₁-C₆), un radical aminoalkyle(C₁-C₆), un radical (alkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical di(alkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical (hydroxyalkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical di(hydroxyalkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical (aminoalkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical di(aminoalkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical (alkyl(C₁-C₆))(hydroxyalkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical (aminoalkyl(C₁-C₆))(alkyl(C₁-C₆))amino, un radical (hydroxyalkyl(C₁-C₆))(alkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical phénylalkyle(C₁-C₆) éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle, un groupement cationique du type ammonium quaternaire, un radical alkyle en C₁-C₆ substitué par un groupement cationique du type ammonium quaternaire, un radical carboxyle, un radical alkyle(C₁-C₆) substitué par un radical carboxyle, un radical thiol, un radical thioalkyle(C₁-C₆), un radical sulfonate (-SO₃⁻), un radical alkyle(C₁-C₆) substitué par un radical sulfonate, un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆), un radical di(halogénoalkyl(C₁-C₆))amino, un radical acétamido, un radical aryloxy, un radical aryloxyalkyle(C₁-C₆), un radical éthényle (-CH=CH₂), un radical éthénylcarbonyle (-CO-CH=CH₂) ; deux groupements adjacents pouvant former un cycle aromatique ou hétéroaromatique, non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle, ou un cycle de type -O-C_mH_{2m}-O- où m est un entier égal à 1 ou 2. De préférence, A est non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi un radical

alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement pyridinium ou imidazolium, non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle ; un groupement trialkyl(C₁-C₆)ammonium ; un radical sulfonate. A titre d'exemple, A peut être substitué par un radical méthylsulfonyle ; un groupement 1-méthyl-pyridinium ; un groupement imidazolium ; un groupement triméthylammonium ; un radical sulfonate.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, X est choisi parmi un groupement CR₁R₂.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, R₁ et R₂ sont choisis parmi un radical alkyle en C₁-C₆. A titre d'exemple, R₁ et R₂ peuvent être un radical méthyle ; un radical éthyle.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, R₃ est choisi parmi un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, W est choisi parmi un groupement CR₄.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, R₄ est choisi parmi un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, Y est choisi parmi un atome d'oxygène ou un atome de soufre.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, Z est choisi parmi un groupement -C_pH_{2p}-, avec p un entier compris entre 2 et 4, non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle. A titre d'exemple, Z peut être un groupement -C₂H₄-.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, n est égal à 1 ou 2.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, B est un noyau benzénique, carbazolique ou indolique.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, B est non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupements pouvant être choisis parmi un radical halogéno, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical cyano, un radical trifluorométhyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical trifluorométhylsulfonyl, un radical trifluorométhylcarbonyl, un radical phénylsulfonyl, un radical phénylcarbonyl, un radical phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle, un radical acylamino, un radical hydroxyle, un radical amino, un radical di(alkyl(C₁-C₆))amino, un radical hydroxyalkyl(C₁-C₆)amino, un radical di(hydroxyalkyl(C₁-C₆))amino, un radical (aminoalkyl(C₁-C₆))amino, un radical

- di(aminoalkyl(C₁-C₆))amino, un radical (alkyl(C₁-C₆))(hydroxyalkyl(C₁-C₆))amino, un radical (aminoalkyl(C₁-C₆))(alkyl(C₁-C₆))amino, un radical (aminoalkyl(C₁-C₆))(hydroxyalkyl(C₁-C₆))amino, un radical hydroxyalkyle(C₁-C₆), un radical aminoalkyle(C₁-C₆), un radical alkyl(C₁-C₆)aminoalkyle(C₁-C₆), un radical di(alkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical (hydroxyalkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical di(hydroxyalkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical aminoalkyl(C₁-C₆)aminoalkyle(C₁-C₆), un radical di(aminoalkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical (alkyl(C₁-C₆))(hydroxyalkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical (alkyl(C₁-C₆))(aminoalkyl(C₁-C₆))amino, un radical (hydroxyalkyl(C₁-C₆))(alkyl(C₁-C₆))aminoalkyle(C₁-C₆), un radical phénylalkyle(C₁-C₆) non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle, un groupement cationique du type ammonium quaternaire, un radical alkyle(C₁-C₆) substitué par un groupement cationique du type ammonium quaternaire, un radical carboxyle, un radical alkyle(C₁-C₆) substitué par un radical carboxyle, un radical thiol, un radical thioalkyle(C₁-C₆), un radical sulfonate, un radical alkyle(C₁-C₆) substitué par un radical sulfonate, un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆), un radical di(halogénoalkyl(C₁-C₆))amino, un radical acétamido, un radical aryloxy, un radical aryloxyalkyle(C₁-C₆), un radical éthényle, un radical éthénylcarbonyle, un groupement NR₆R₇, R₆ et R₇ pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés un cycle en C₅, C₆ ou C₇ non aromatique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tels qu'un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, une chaîne alkylène pouvant contenir un atome d'oxygène ou de soufre et pouvant être terminée par un groupement cyano, alkylsulfonyle en C₁-C₆ ou alkylcarbonyle en C₁-C₆; deux groupements adjacents de B pouvant former un cycle aromatique ou hétéroaromatique, non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle, ou un cycle de type -O-C_rH_{2r}-O- où r représente un entier égal à 1 ou 2. De préférence, B est non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi un radical hydroxyle; un radical amino; un radical di(alkyl(C₁-C₆))amino; un radical alkyle en C₁-C₆; un radical acétamido; un groupement pyridinium; un groupement trialkyl(C₁-C₆)ammonium. A titre d'exemple, B peut être substitué par un radical hydroxyle; un radical amino; un radical diméthylamino; un radical éthyle; un radical acétamido; un groupement pyridinium; un groupement triméthylammonium.
- Les groupements cationiques du type ammonium quaternaire peuvent par exemple être choisis parmi les groupements trialkylammonium, oxazolium, thiazolium, imidazolium, pyrazolium, pyridinium, pyrrolium, triazolium, isooxazolium, isothiazolium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium, pyridazinium, indolium, quinolinium ou

isoquinolimiun, substitué ou non substitué, et peuvent être reliés au noyau A ou au noyau B par n'importe lequel de leurs atomes de carbone non substitués.

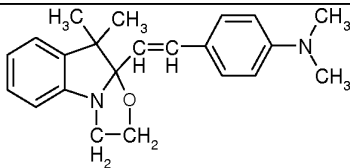
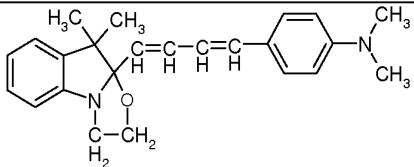
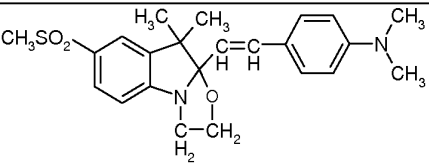
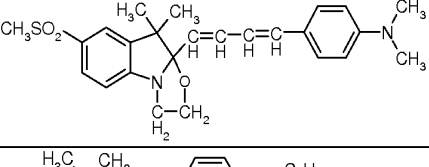
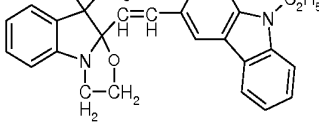
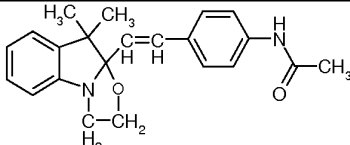
A titre d'exemples de composés de formule (I) pour lesquels Y est un atome d'oxygène, on peut citer l'acide 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]-1,3-butadiényl]-2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indole-7-carboxylique ; l'acide [9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthényl]-2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indol-7-yl] phosphonique ; la 4-[2-(9,9-diéthyl-2,3-dihydro-7-méthoxyoxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N,N-diéthyl benzénamine ; l'acide [3-[9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthényl]-2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indol-7-yl]propyl] phosphonique ; la 4-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N-méthyl-N-phényl benzénamine ; la 4-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-3-éthoxy-N,N-diéthyl benzénamine ; la 4-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N-éthyl-N-(2-méthylpropyl) benzénamine ; la 4-[2-(2,3-dihydrooxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N,N-diméthyl benzénamine ; la 4-[4-(2,3-dihydro-7,9,9-triméthyl oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)-1,3-butadiényl]-N,N-diméthyl benzénamine ; la 4-[4-(2,3-dihydro-9,9-diméthyl-7-nitrooxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)-1,3-butadiényl]-N,N-diméthyl benzenamine ; le 9a-[4-[4-(diméthylamino)phényl]-1,3-butadiényl]-2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indole-7-carbonitrile ; le 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthényl]-2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indole-7-carbonitrile ; la 4-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N,N-diméthyl benzenamine ; l'acide 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthényl]-2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl-méthylester oxazolo[3,2-a]indole-7-sulfonique ; la N,N-bis(2-chloroéthyl)-4-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl] benzénamine ; la 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthényl]-9,9a-dihydro-9,9-diméthyl-7-(octylsulfonyl) oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-one ; la 9a-[2-[4-(diméthylamino) phényl]éthényl]-9,9a-dihydro-9,9-diméthyl-7-(phénylsulfonyl) oxazolo [3,2-a]indol-2(3H)-one ; la 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]-1-méthyléthényl]-9,9a-dihydro-9,9-diméthyl-7-(méthylsulfonyl) oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-one ; la 9a-[2-[4-(diméthylamino) phényl]éthényl]-9,9a-dihydro-9,9-diméthyl-7-(méthylsulfonyl) oxazolo [3,2-a]indol-2(3H)-one ; la 4-[2-[2,3-dihydro-9,9-diméthyl-7-(méthylsulfonyl) oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthényl]-N,N-diméthyl benzénamine ; la 4-[2-[9-(éthoxyméthyl)-2,3-dihydro-9-méthyl-7-(méthylsulfonyl)oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthényl]-N,N-diméthyl benzenamine ; la 4-[2-[2,3-dihydro-2,9,9-triméthyl-7-(méthylsulfonyl)oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthényl]-N,N-diméthyl benzénamine ; la 4-[2-[2,3-dihydro-9,9-diméthyl-7-(méthylsulfonyl)oxazolo [3,2-a]indol-9a(9H)-yl]-1-propényl]-N,N-diméthyl benzénamine ; la N,N-dibutyl-4-[2-[2,3-dihydro-9,9-diméthyl-7-(méthylsulfonyl)oxazolo [3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthényl] benzénamine ; 4-[2-[2,3-dihydro-9,9-diméthyl-7-(phénylsulfonyl)oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthényl]-N,N-diméthyle ; la 4-[2-[2,3-

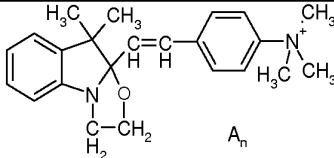
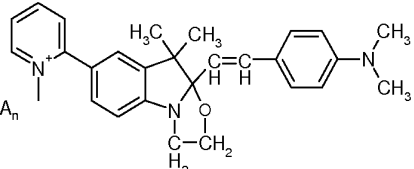
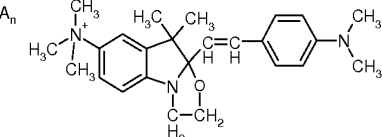
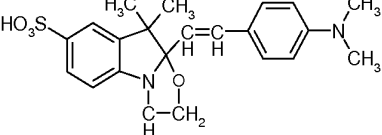
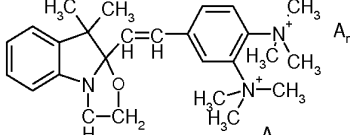
dihydro-9,9-diméthyl-7-(octylsulfonyl)oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-
 diméthylbenzènamine ; le N-[4-[2-[7-(butylsulfonyl)-2,3-dihydro-9,9-diméthyl oxazolo
 [3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]phényl] acétamide ; la 4-[2-[7-(butylsulfonyl)-2,3-dihydro-
 9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-diméthyl benzènamine ; la 4-[4-
 5 [2,3-dihydro-9,9-diméthyl-7-(méthylsulfonyl)oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]-1,3-
 butadiènyl]-N,N-diméthyl benzènamine ; le 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthènyl]-
 2,3,9,9a-tétrahydro-9-méthyl oxazolo[3,2-a]indole-9-éthanol ; la 4-[2-(9,9-diéthyl-2,3-
 dihydrooxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-diméthyl benzènamine ; la 4-[2-[2,3-
 dihydro-9-méthyl-9-(2-phénoxyéthyl)oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-
 10 diméthyl benzènamine ; la 4-[2-[9-(éthoxyméthyl)-2,3-dihydro-9-méthylloxazolo[3,2-
 a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-diméthyl benzènamine ; la 4-[2-(11,11-diméthylbenz[e]
 oxazolo[3,2-a]indol-10a(11H)-yl]éthènyl]-N,N-diméthyl benzenamine ; la 4-[2-(7-
 méthoxy-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-diméthyl
 benzènamine ; la 4-[2-(9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-diméthyl
 15 benzènamine ; la 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthènyl]-3-éthyl-9,9a-dihydro-9,9-
 diméthylloxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-one ; la 7-chloro-9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]
 éthènyl]-9,9a-dihydro-3,9,9-triméthyl oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-one ; la 9a-[2-[4-
 (dibutylamino)phényl]éthènyl]-9,9a-dihydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-
 one ; la 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthènyl]-9,9a-dihydro-9-(2-hydroxyéthyl)-9-
 20 méthyl oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-one ; la 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]-1-propényl]-
 9,9a-dihydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-one ; la 9,9a-dihydro-7,9,9-
 triméthyl-9a-[2-(4-nitrophényl)éthènyl] oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-one ; le N-[4-[2-(2,3-
 dihydro-9,9-diméthyl-2-oxooxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]phényl] acetamide ; la
 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthènyl]-9,9a-dihydro-6-méthoxy-9,9-diméthyl
 25 oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-one ; l'acide 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthènyl]-
 2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl-2-oxo-éthyl ester oxazolo[3,2-a]indole-7-carboxylique ;
 la 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthènyl]-9,9a-dihydro-7,9,9-triméthyl oxazolo[3,2-
 a]indol-2(3H)-one ; la 10a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthènyl]-10a,11-dihydro-11,11-
 diméthyl benz[e]oxazolo[3,2-a]indol-9(8H)-one ; la 9,9a-dihydro-9,9-diméthyl-9a-[2-(4-
 30 nitrophényl)éthènyl] oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-one ; la 7-chloro-9a-[2-[4-
 (diméthylamino)phényl]éthènyl]-9,9a-dihydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-
 one ; la 9a-[2-[4-(diméthylamino)phényl]éthènyl]-9,9a-dihydro-9,9-diméthyl oxazolo[3,2-
 a]indol-2(3H)-one ; la 4-[2-(7-chloro-2,3-dihydro-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-
 9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-diméthyl benzènamine ; la 4-[2-(2,3-dihydro-9,9-
 35 diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-diméthyl benzènamine ; la 4-[2-(7-
 chloro-2,3-dihydro-2,9,9-triméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-diméthyl
 benzènamine ; la 4-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)-1-
 méthyléthènyl]-N,N-diméthyl benzènamine ; la 4-[2-(2,3-dihydro-9,9-
 diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthènyl]-N,N-diéthyl benzènamine ; le 2,3,9,9a-

tétrahydro-7-méthoxy-9,9-diméthyl-9a-[2-(4-nitrophényl)éthényl] oxazolo[3,2-a]indole ;
la 4-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthyl-7-nitrooxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N,N-
diméthyl benzénamine ; la N,N-dibutyl-4-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthylloxazolo[3,2-
a]indol-9a(9H)-yl)éthényl] benzénamine ; le 2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl-7-nitro-9a-
5 [2-(4-nitrophényl)éthényl] oxazolo[3,2-a]indole ; le 7-chloro-2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-
diméthyl-9a-[2-(4-nitrophényl)éthényl] oxazolo[3,2-a]indole ; la 4-[2-(2,3-dihydro-7-iodo-
9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N,N-diméthyl benzénamine ; la 4-[2-
(2,3-dihydro-5-méthoxy-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N,N-
diméthyl benzénamine ; la 4-[2-(2,3-dihydro-7-méthoxy-9,9-diméthylloxazolo[3,2-
10 a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N,N-diméthyl benzénamine ; la 4-[4-(2,3-dihydro-9,9-
diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)-1,3-butadiényl]-N,N-diéthyl benzénamine ; la 4-
[4-(7-chloro-2,3-dihydro-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)-1,3-butadiényl]-
N,N-diméthyl benzénamine ; la 4-[4-(2,3-dihydro-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-
9a(9H)-yl)-1,3-butadiényl]-N,N-diméthyl benzénamine ; la 4-[4-(2,3-dihydro-7-méthoxy-
15 9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)-1,3-butadiényl]-N,N-diméthyl benzénamine ;
le 2,3,9,9a-tétrahydro-7,9,9-triméthyl-9a-[2-(4-nitrophényl)éthényl] oxazolo[3,2-
a]indole ; le N-[4-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-
yl)éthényl]phényl] acétamide ; la 4-[2-(2,3-dihydro-6-méthoxy-9,9-diméthylloxazolo[3,2-
a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N,N-diméthyl benzénamine ; la 4-[2-(8,9-dihydro-11,11-
20 diméthylbenz[e]oxazolo[3,2-a]indol-10a(11H)-yl)éthényl]-N,N-diméthyl benzénamine ;
la 4-[2-(2,3-dihydro-7,9,9-triméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthényl]-N,N-diméthyl
benzénamine ; le 2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl-9a-[2-(4-nitrophényl)éthényl]
oxazolo[3,2-a]indole ; la 9,9a-dihydro-9,9-diméthyl-9a-[2-(9-méthyl-9H-carbazol-3-
yl)éthényl]-7-(méthylsulfonyl) oxazolo[3,2-a]indol-2(3H)-one ; le 9a-[2-(9-hexyl-9H-
25 carbazol-3-yl)éthényl]-2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl-7-(phénylsulfonyl) oxazolo[3,2-
a]indole ; le 2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl-7-(méthylsulfonyl)-9a-[2-(9-octyl-9H-
carbazol-3-yl)éthényl] oxazolo[3,2-a]indole ; l'acide 9a-[2-(9-butyl-6-méthoxy-9H-
carbazol-3-yl)éthényl]-2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl-, éthyl ester oxazolo[3,2-
a]indole-7-carboxylique ; l'acide 9a-[2-(9-éthyl-9H-carbazol-3-yl)éthényl]-2,3,9,9a-
30 tétrahydro-9,9-diméthyl-, méthyl ester oxazolo[3,2-a]indole-7-sulfonique ; le 3-chloro-6-
[2-[2,3-dihydro-9,9-diméthyl-7-(méthylsulfonyl)oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthényl]-9-
octyl 9H-carbazole ; le 3-[2-[2,3-dihydro-9,9-diméthyl-7-(méthylsulfonyl)oxazolo[3,2-
a]indol-9a(9H)-yl]éthényl]-9-méthyl 9H-carbazole ; le 3-[2-[9-(2-éthoxyéthyl)-2,3-
dihydro-9-méthyl-7-(méthyl sulfonyl)oxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl]éthényl] 9H-
35 carbazole ; l'acide 9a-[2-(9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)éthényl]-2,3,9,9a-tétrahydro-9-(2-
hydroxyéthyl)-9-méthyl-, éthyl ester oxazolo[3,2-a]indole-7-carboxylique ; l'acide
2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl-9a-[2-(9-octyl-9H-carbazol-3-yl)éthényl]-, éthyl ester
oxazolo[3,2-a]indole-7-carboxylique ; l'acide 9a-[2-(9-butyl-9H-carbazol-3-yl)éthényl]-
2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl-, éthyl ester oxazolo[3,2-a]indole-7-carboxylique ;

- l'acide 2,3,9,9a-tétrahydro-9,9-diméthyl-9a-[2-(9-méthyl-9H-carbazol-3-yl)éthènyl]-, éthyl ester oxazolo[3,2-a]indole-7-carboxylique ; la 9a-[2-(9-butyl-6-éthoxy-9H-carbazol-3-yl)éthènyl]-2,3,9,9a-tétrahydro-N,N,9,9-tétraméthyl oxazolo[3,2-a]indol-7-amine ; le 2,3,9,9a-tétrahydro-9-méthyl-9a-[2-(9-méthyl-9H-carbazol-3-yl)éthènyl] oxazolo[3,2-a]indole-9-éthanol ; la 9a-[2-(9-butyl-9H-carbazol-3-yl)éthènyl]-2,3,9,9a-tétrahydro-N,N,9,9-tétraméthyl oxazolo[3,2-a]indol-7-amine ; le 3-[2-(2,3-dihydro-6-méthoxy-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthènyl]-9-méthyl 9H-carbazole ; le 3-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)-1-propényl]-9-méthyl 9H-carbazole ; le 3-[2-(7-chloro-2,3-dihydro-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthènyl]-9-méthyl 9H-carbazole ; le 3-bromo-6-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthènyl]-9-éthyl 9H-carbazole ; le 3-[2-(2,3-dihydro-9,9-diméthylloxazolo[3,2-a]indol-9a(9H)-yl)éthènyl]-9-méthyl 9H-carbazole.

- De préférence, le ou les composés de formule (I) pour lesquels Y représente un atome d'oxygène, sont choisis parmi les composés présentés dans le tableau ci-dessous :

	Colorant 1
	Colorant 2
	Colorant 3
	Colorant 4
	Colorant 5
	Colorant 6

	Colorant 7
	Colorant 8
	Colorant 9
	Colorant 10
	Colorant 11

Dans le tableau ci-dessus, An représente un contre-ion tel que défini précédemment.

De préférence, les composés sont choisis parmi les colorants 1 à 6 et 8 ci-dessus.

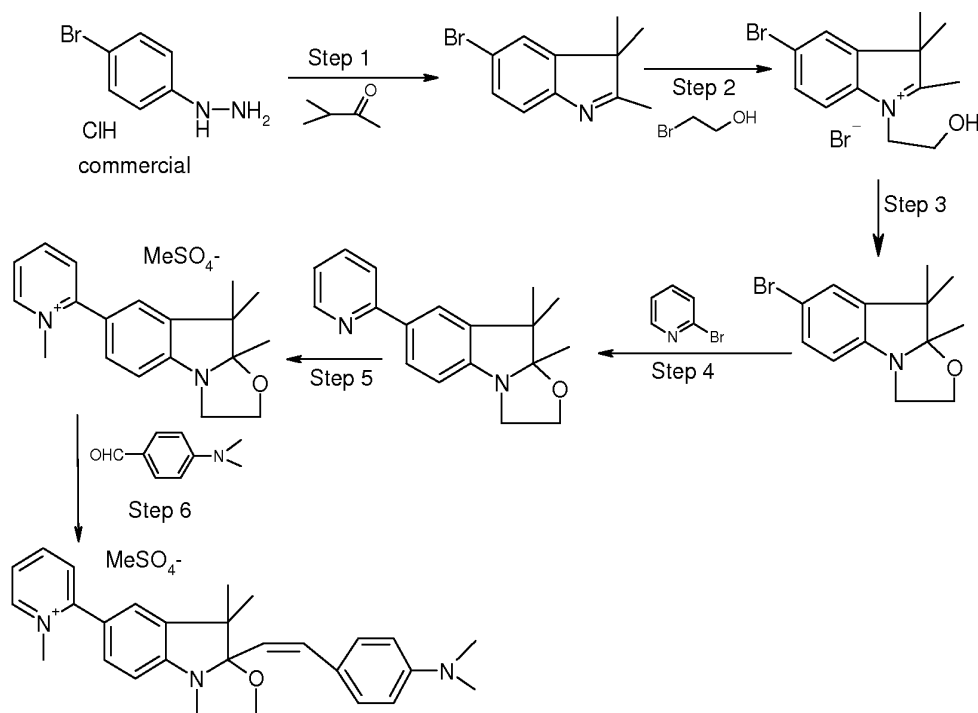
5

- A titre d'exemples de composés de formule (I) pour lesquels Y est un atome de soufre, on peut citer le 3,3-diméthyl-2-(p-diméthylaminostyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3,5-triméthyl-2-(p-diméthylaminostyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3,5-triméthyl-2-(p-chlorostyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3,5-triméthyl-2-[2-(thiényl)vinyl]indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-méthoxy-2-[2-(9-éthylcarbazolyl)vinyl]indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-carboéthoxy-2-(p-diméthylaminostyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-chloro-2-[2-(benzothiazolyl)vinyl]indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-méthoxy-2-(p-diméthylaminostyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-carboéthoxy-2-(3,4-méthylènedioxystyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-chloro-2-(p-méthylstyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-chloro-2-(p-méthoxystyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3,5-triméthyl-2-(p-acétylaminostyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-méthoxy-2-(3-hydroxy-4-méthoxystyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-carboéthoxy-2-(o-cyanostyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-chloro-2-(p-diméthylaminostyryl)indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-méthylsulfonyl-2-(p-diméthylaminostyryl)

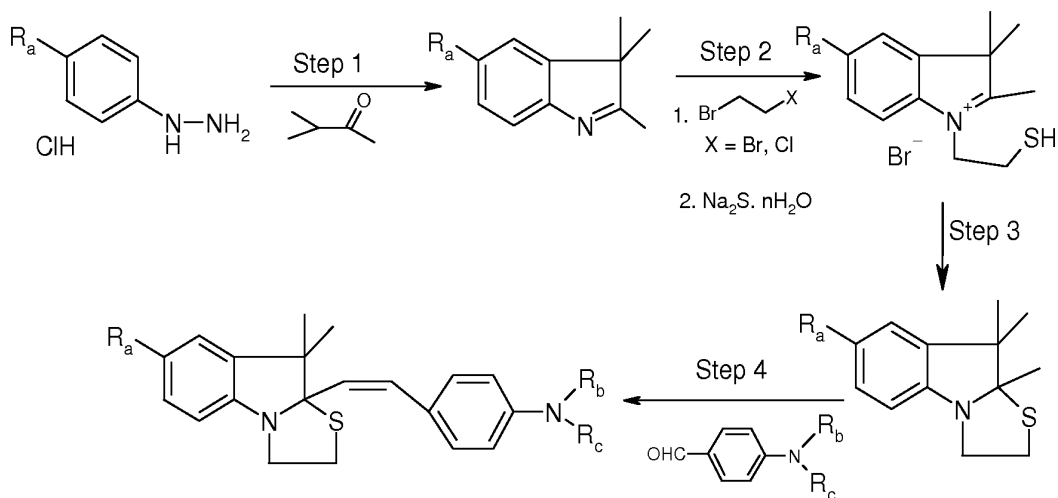
indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-phénylsulfonyl-2-(p-diméthylaminostyryl) indolino[1,2-b]thiazoline ; le 3,3-diméthyl-5-éthoxycarboxy-2-(p-diméthylaminostyryl) indolino[1,2-b]oxazoline.

5 Les composés de formule (I) présents dans la composition tinctoriale mise en œuvre dans le cadre de l'invention peuvent par exemple être préparés selon les modes de préparation tels que décrits dans les brevets FR 2 285 439 et US 4 380 629. Ces modes de préparation peuvent être adaptés aux composés de formule (I) cationiques en ajoutant une étape de quaternisation.

10 A titre d'exemple de synthèse de composé de formule (I) avec Y représentant un atome d'oxygène, on peut réaliser la synthèse du colorant 8 selon le schéma réactionnel suivant :



15 A titre d'exemple de synthèse de composé de formule (I) avec Y représentant un atome de soufre, on peut réaliser la synthèse comme suit :



Le ou les composés choisis parmi les composés de formule (I) et leurs sels d'addition représentent en général de 0,001 à 30 % en poids, plus particulièrement de 0,001 à 10 % en poids, et de préférence de 0,01 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

D'une manière générale, les sels d'addition des composés de formule (I) 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 méthosulfates, les gluconates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines dont les alcanolamines.

La composition tinctoriale mise en œuvre comprend éventuellement un ou plusieurs colorants directs additionnels pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques et les colorants naturels. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique, et de préférence non ionique ou cationique.

S'ils sont présents, la teneur en colorant(s) direct(s) additionnel(s) représente en général de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

La composition selon l'invention de même comprendre un ou plusieurs colorants d'oxydation choisis parmi les bases d'oxydation et les coupleurs classiquement utilisés en coloration d'oxydation.

Les bases d'oxydation peuvent être choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les

ortho-aminophénols, les ortho-phénylènediamines, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Les coupleurs peuvent être choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition.

S'ils sont présents, la teneur en colorant(s) d'oxydation représente en général de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,01 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

Conformément à un mode de réalisation préféré, la composition tinctoriale ne comprend pas de colorant direct additionnel ni de colorant d'oxydation.

La composition tinctoriale peut éventuellement comprendre au moins un composé thiolé, différent des composés de formule (I), comprenant au moins une fonction thiol (SH) et un groupement comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, saturé ou non, ledit groupement étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes non adjacents (séparés par au moins un atome de carbone) choisis parmi -O-, -S-, -S-S-, amino (-NR-), carbonyle (-CO-), oxycarbonyle (-O-CO-), aminocarbonyle (-NR-CO-), noyau aromatique ou hétéroaromatique, les groupements amino étant ou non substitués par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₆ ; à la condition que l'atome de soufre de la fonction thiol soit rattaché audit groupement au moyen d'un atome de carbone.

Par ailleurs le groupement comprenant de 1 à 20 atomes de carbone peut éventuellement être substitué par un ou plusieurs hydroxyle, alcoxy en C₁-C₆, hydroxycarbonyle, alcoxy(C₁-C₆)carbonyle, amino, aminocarbonyle, alkylcarbonylamino, dans lesquels la fonction amino est substituée ou non par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₆.

De préférence le composé thiolé comprend une ou deux fonctions thiol (SH), de préférence une fonction thiol, et un groupement saturé comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, ledit groupement étant éventuellement interrompu par un groupe choisi parmi les groupes carbonyle (-CO-), oxycarbonyle (-O-CO-) ; à la condition que l'atome de soufre de la fonction thiol soit rattaché audit groupement au moyen d'un atome de carbone.

Par ailleurs le groupement peut éventuellement être substitué par un ou plusieurs hydroxyle, alcoxy(C₁-C₆)carbonyle, amino substitué ou non par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₆.

Conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé thiolé est choisi parmi l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, l'acide mercaptopropionique, la cystéamine, l'acide thiosuccinique, la cystéine, l'acétylcystéine, le glycéryl thioglycolate, la thioglycérine, leurs sels de métaux alcalins

(sodium, potassium), alcalino-terreux (calcium) ou d'ammonium, ainsi que leurs mélanges.

Habituellement, et s'il est présent, la teneur en composé thiolé est comprise entre 0,001% et 30% en poids, plus particulièrement entre 0,01% et 15% en poids, de
5 préférence entre 0,1% et 10% en poids, et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

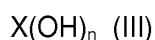
Il est à noter que le composé thiolé peut être mélangé à la composition comprenant le ou les composés de formule (I) et stocké ainsi. Selon une autre
possibilité, le composé thiolé n'est mélangé à la composition comprenant le ou les
10 composés de formule (I) qu'au moment de l'emploi de ladite composition.

La composition tinctoriale mise en œuvre dans le procédé selon l'invention, peut également comprendre un ou plusieurs agents acidifiants différents des acides carboxyliques aromatiques de formule (II) qui seront détaillés plus bas, et/ou un ou
15 plusieurs agents alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux comme par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou les
acides organiques comme par exemple les composés comprenant au moins une
20 fonction acide carboxylique comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide succinique, l'acide malique, une fonction acide sulfonique, une fonction acide phosphonique ou une fonction acide phosphorique.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple :

- les acides aminés basiques ;
- 25 - les carbonates ou les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux ;
- les silicates ou les métasilicates ;
- les composés de formule (III) suivante :



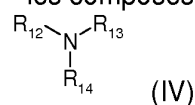
dans laquelle :

- 30 • X représente un ion potassium, lithium, sodium, ammonium $N^+R_8R_9R_{10}R_{11}$ avec R_8 , R_9 , R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, désignant un radical alkyle en C_2 - C_4 lorsque n est égal à 1 ;

- X représente un atome de magnésium ou de calcium lorsque n est égal à 2 ;

et en particulier les hydroxyde de sodium ou de potassium ;

- 35 - les composés de formule (IV) suivante :



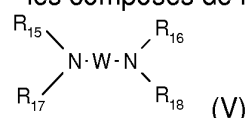
dans laquelle :

• R_{12} représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ;

- R_{13} et R_{14} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ;

et en particulier l'ammoniaque et les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés ;

- les composés de formule (V) suivante :



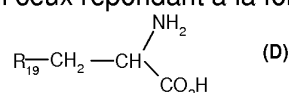
- dans laquelle :

• W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

• R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 .

- Au sens de la présente invention, on entend par "acide aminé basique", soit (i) un acide aminé présentant en plus de la fonction amine positionnée en α du groupement carboxyle, un groupement cationique (ou basique) supplémentaire; soit (ii) un acide aminé présentant une chaîne latérale (hydrophile) cationique (ou basique); soit (iii) un acide aminé portant une chaîne latérale constituée d'une base azotée. Ces définitions sont généralement connues et publiées dans les ouvrages de biochimie générale tels que J.H. WEIL (1983) pages 5 et suivantes, Lubert STRYER (1995) page 22, A. LEHNINGER (1993) pages 115-116, DE BOECK-WESMAEL (1994) pages 57-59.

- Les acides aminés basiques conformes à l'invention sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (D) suivante :



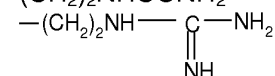
où R_{19} désigne un groupe choisi parmi :



$-(CH_2)_3NH_2$

$-(CH_2)_2NH_2$

$-(CH_2)_2NHCONH_2$



Parmi les composés de formule (D), on peut citer à titre d'exemple l'histidine, la lysine, l'ornithine, la citrulline, l'arginine.

Le milieu approprié pour la teinture, appelé aussi support de teinture, est généralement constitué par de l'eau ou par au moins un solvant organique ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les cétones tels que l'acétone ; les monoalcools ou les diols, linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl 2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol ; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; les polyols ou éthers de polyol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C₁-C₄, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

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

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

Les adjuvants ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

Selon une variante de l'invention, le pH de la composition tinctoriale est supérieur au pKa du composé de formule (I) et inférieur ou égal à 12. Avantageusement, le pH

est compris entre 8 et 12. Dans le cadre de cette variante, le composé se trouve sous une forme substantiellement incolore.

La composition tinctoriale peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour
5 réaliser une coloration des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

La composition tinctoriale précitée peut être mise en œuvre en présence d'une composition révélatrice comprenant au moins un acide aromatique particulier ou ses précurseurs, au moins un sel de zinc, ou leurs mélanges.

10

De préférence, l'acide aromatique particulier ou ses précurseurs et le sel de zinc sont choisis et mis en œuvre de telle sorte qu'ils soient solubles, à 25 °C, dans le milieu de la composition révélatrice. Si le milieu est monophasique, le ou les composés précités sont solubles dans cette phase ; si le milieu est polyphasique, le ou les
15 composés sont solubles au moins dans l'une d'elles.

Le milieu de cette composition révélatrice peut être un milieu aqueux ou non. Ainsi, il peut être au moins constitué par de l'eau ou par un ou plusieurs solvants organiques au moins partiellement solubles dans l'eau, ou encore par un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques au moins partiellement solubles dans
20 l'eau, l'ensemble formant une ou plusieurs phases. Pour plus de détails, on pourra se reporter à ce qui a été décrit auparavant dans le cadre de la description du milieu de la composition tinctoriale. Le milieu de la composition révélatrice peut aussi comprendre un solvant non soluble dans l'eau, comme par exemple des huiles végétales ou minérales, des silicones volatiles ou non, ou encore un mélange d'eau et de tels
25 solvants, sous forme émulsionnée ou non.

En ce qui concerne plus précisément l'acide aromatique particulier, celui-ci correspond à la formule suivante (II) $R_6(R_7CR_8)_n-COOX$, ou un précurseur d'un tel composé, avec dans cette formule :

- 30
- R_6 représentant un noyau de type aromatique ou hétéroaromatique comprenant un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre, condensé ou non, comprenant de 5 à 16 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alcoxy en C_1-C_3 , hydroxycarbonyle, alcoxycarbonyle avec le groupement alcoxy en C_1-C_3 , amino, cyano ;
 - 35
 - n étant un entier variant de 0 à 6 ;
 - R_7 et R_8 représentant indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ramifié ou non, substitué ou non en C_1-C_6 , un groupement hydroxy, un groupement méthoxy en C_1-C_6 , un groupement

cyano, un groupement amino, un groupement hydroxycarbonyle, alcoxycarbonyle ;

- X représentant un atome d'hydrogène, un cation monovalent comme plus particulièrement un cation de métal alcalin du type du sodium, du potassium, ou d'ammonium.

5

Par ailleurs, les précurseurs des composés de formule (II) sont des composés susceptibles de libérer dans le milieu de la composition révélatrice et dans les conditions d'utilisation de cette composition, un composé de formule (II). Plus particulièrement, on désigne ainsi les esters des acides correspondants à la formule (II) susceptibles de libérer l'acide dans des conditions de pH acide. A titre d'exemple, l'acide tannique est un précurseur d'acide gallique.

10

Dans le composé de formule (II), le noyau aromatique ou hétéroaromatique est plus particulièrement choisi parmi les noyaux de type furane, pyrrole, pyrazole, imidazole, oxazole, thiazole, oxadiazole, triazole, thiadiazole, benzène, pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, triazine, naphthalène, anthracène, quinoline, indole ; ces noyaux étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements hydroxy, alcoxy en C₁-C₃, hydroxycarbonyle, alcoxycarbonyle avec le groupement alcoxy en C₁-C₃, amino, cyano, et de préférence hydroxy.

15

De préférence, le noyau aromatique ou hétéroaromatique de la formule (II) est choisi parmi les noyaux benzène, pyridine, quinoline, triazine, indole ; ces noyaux étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements hydroxy, alcoxy en C₁-C₃, hydroxycarbonyle, alcoxycarbonyle avec le groupement alcoxy en C₁-C₃, amino, cyano, et de préférence hydroxy.

20

Plus particulièrement, la composition selon l'invention ne comprend pas d'acide benzoïque en tant que seul composé de formule (II).

25

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le noyau aromatique ou hétéroaromatique de la formule (II) est choisi parmi le benzène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.

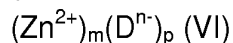
De préférence, le composé de formule (II) est choisi parmi l'acide gallique, l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque, l'acide p-hydroxybenzoïque, l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque, l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,5-dihydroxyphénylacétique, leurs sels ou leurs précurseurs, et de préférence parmi l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque ou ses sels ou précurseurs, ou leurs mélanges.

30

Lorsqu'ils sont présents, la teneur en composé(s) de formule (II) ou précurseur est habituellement comprise entre 0,001% et 50% en poids, de préférence entre 0,1% et 30% en poids, et de manière encore plus avantageuse, entre 0,1 et 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

35

En ce qui concerne les sels de zinc, ces derniers sont plus particulièrement choisis parmi les composés de formule (VI) suivante, ainsi que les hydrates correspondants :



5 dans laquelle :

- D représente un anion choisi parmi les ions halogénure, carbonate, sulfate, phosphate, pyrophosphate, nitrate, tétrafluoroborate, thiocyanate, cyanure, sélénure, sulfure ou issu d'un hydroxyle ; un anion issu d'un groupement alkyle ou alcényle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, linéaire ou ramifié, un groupement aromatique ou hétéroaromatique comprenant au moins un atome d'azote ou un groupement amine-oxyde, comprenant de 6 à 10 chaînons, condensé ou non ; lesdits groupements comprenant au moins une fonction carboxylate, carbonyle, (thio)carbamate, sulfonate et étant éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino,
- 15 - n étant égal à 1 ou 2 avec $2m = np$.

Plus particulièrement, le sel de zinc de formule (II) est choisi parmi l'acétate de zinc hydraté ou non, le bromure de zinc, le carbonate de zinc, l'hydroxyde de zinc, le chlorure de zinc, le cyanure de zinc, le cyclohexanebutyrate de zinc, le fluorure de zinc, l'iodure de zinc, le nitrate de zinc, le sélénure de zinc, le stéarate de zinc, le sulfate de zinc, le sulfure de zinc, le tétrafluoroborate de zinc, le p-toluène sulfonate de zinc, l'acétylacétonate de zinc, le triflate de zinc, le bis(8-hydroxyquinolate de zinc), le dibenzylthiocarbamate de zinc, le diéthylthiocarbamate de zinc, le N-éthyl-N-phényldithiocarbamate de zinc, le gluconate de zinc, le pyrithione de zinc, le trifluorométhane sulfonate de zinc, le benzoate de zinc, le p-tertiobutylbenzoate de zinc, le lactate de zinc, le phénolsulfonate de zinc, le phosphate de zinc, le pyrophosphate de zinc, le téréphthalate de zinc, le thiocyanate de zinc, le glycinate de zinc, l'aspartate de zinc, le lanolate de zinc, le dilaurate de zinc, l'undécylénate de zinc, le lactate de zinc, seuls ou en mélanges.

De préférence, le sel de zinc est choisi parmi le sulfate de zinc, le sulfate de zinc heptahydrate, le stéarate de zinc, l'oxalate de zinc, le phosphate de zinc, le carbonate de zinc, l'acétate de zinc hydraté ou non, le glycinate de zinc et le gluconate de zinc, seuls ou en mélanges.

La teneur en sel(s) de zinc, s'ils sont présents, est habituellement comprise entre 0,001% et 50% en poids, de préférence entre 0,1% et 30% en poids, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 10 % en poids, par rapport au poids de la composition tinctoriale.

La composition révélatrice peut de même comprendre d'autres adjuvants tels que ceux listés dans le cadre de la description de la composition tinctoriale, de

préférence à l'exception de substances colorantes. On pourra donc se reporter à ce qui a été détaillé auparavant à ce sujet.

5 Selon un premier mode de réalisation, la composition révélatrice est appliquée simultanément à la composition tinctoriale. En d'autres termes, la composition tinctoriale et la composition révélatrice sont mélangées avant l'application de l'ensemble sur les fibres kératiniques. A l'issue du temps de pause, les fibres sont de préférence rincées à l'eau. Elles sont au final séchées ou laissées sécher.

10 Selon un deuxième mode de réalisation, la composition révélatrice est appliquée avant la composition tinctoriale.

Selon ce mode de réalisation, il est préférable, avant l'application de la composition tinctoriale, d'effectuer un rinçage à l'eau des fibres kératiniques, afin d'éliminer l'excédent de composé(s) de formule (II) et/ou de sel(s) de zinc. A l'issue du
15 temps de pause de la composition tinctoriale, les fibres sont de préférence rincées à l'eau. Elles sont au final séchées ou laissées sécher.

Selon un troisième mode de réalisation, la composition révélatrice est appliquée après la composition tinctoriale.

20 Selon ce mode de réalisation, il n'est pas nécessaire d'effectuer un rinçage à l'eau des fibres kératiniques avant d'appliquer la composition révélatrice, même s'il est préférable de le faire. Par ailleurs, à l'issue du temps de pause de la composition révélatrice, il n'est pas nécessaire de rincer à l'eau les fibres ainsi traitées. Ces dernières sont au final séchées ou laissées sécher.

25 Quel que soit le mode de réalisation mis en œuvre, il est possible d'appliquer la composition révélatrice en combinaison avec un ou plusieurs agents révélateurs supplémentaires tels que la lumière, un courant électrique, la chaleur, un agent acidifiant différent des composés de formule (II), un solvant, une radiation
30 électromagnétique ou la combinaison de plusieurs de ces agents.

Si l'on envisage un post-traitement avec un ou plusieurs agents révélateurs supplémentaires, cette étape peut être réalisée en présence de n'importe lequel des agents précités.

35 Si l'on envisage un prétraitement avec un ou plusieurs agents révélateurs supplémentaires, cette étape peut être avantageusement mise en œuvre en présence d'un ou plusieurs agents acidifiants, d'un ou plusieurs solvants, ou leurs combinaisons.

Là encore, il est préférable d'effectuer un rinçage à l'eau avant l'application de la composition tinctoriale.

Lorsque la coloration est révélée par action de la chaleur, les fibres kératiniques peuvent être chauffées à l'aide d'un casque, d'un sèche-cheveux ou d'un fer à friser ou à lisser.

En ce qui concerne la nature des agents acidifiants, des solvants, on pourra se reporter à ce qui a été indiqué auparavant dans la description.

Cependant, de manière avantageuse, lorsque l'agent révélateur supplémentaire est un agent acidifiant, on préfère mettre en œuvre un ou plusieurs acides organiques comme par exemple les composés comprenant au moins une fonction acide carboxylique tels que l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide succinique, l'acide malique.

Le temps de pause entre une étape de prétraitement et l'application de la composition tinctoriale, ou bien entre l'application de la composition tinctoriale et une étape de post-traitement, peut être compris entre 5 minutes et 1 heure.

Il est de même possible de réduire dans certains cas, ce temps de pause à zéro, ce qui revient à appliquer la composition tinctoriale immédiatement après l'application de la composition révélatrice dans le cas d'une étape de prétraitement, ou bien à une réalisation de l'étape de post-traitement immédiatement après l'application de la composition tinctoriale.

Conformément à un autre mode de réalisation particulier, bien que non préféré, la composition tinctoriale est appliquée en présence d'un agent oxydant.

Selon une première possibilité, on applique simultanément l'agent oxydant et la composition comprenant le ou les composés de formule (I). Dans ce cas, on réalise une coloration et une décoloration simultanées des fibres kératiniques. Selon cette possibilité, l'agent oxydant est de préférence ajouté à la composition tinctoriale juste au moment de l'emploi.

Selon une seconde possibilité, on applique l'agent oxydant une fois que la composition comprenant le ou les composés de formule (I) est appliquée.

L'agent oxydant peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes de type oxydase. Cet agent oxydant est de préférence le peroxyde d'hydrogène.

A l'issue du temps de pause de l'application de la composition tinctoriale en présence de l'agent oxydant, les fibres sont rincées à l'eau, éventuellement lavées avec un shampoing et rincées à nouveau à l'eau.

Le temps de pause de la composition tinctoriale comprenant ou non un agent oxydant, ou le temps d'application ou de pause de la composition révélatrice ou de l'agent révélateur, ou d'application de la composition comprenant un agent oxydant,

est généralement compris entre 1 minute et 1 heure, de préférence entre 5 minutes et 30 minutes.

La température d'application de la composition tinctoriale, de la composition révélatrice ou de l'agent révélateur ou de la composition oxydante, est généralement
5 fixée entre la température ambiante et 120 °C, de préférence entre la température ambiante et 60 °C.

A la fin du procédé de coloration, quelles que soient les variantes du procédé de coloration mises en œuvre, les fibres kératiniques sont donc séchées ou laissées
10 sécher.

Comme indiqué auparavant, le procédé de traitement selon l'invention consiste :

(1) à mettre en contact les fibres kératiniques ainsi colorées avec au moins une composition lavante,
15

(2) à effectuer une étape de rinçage

(3) à sécher ou laisser sécher lesdites fibres,

le traitement étant réalisé en présence d'un ou plusieurs acides minéraux, d'un ou plusieurs acides organiques, leurs sels monovalents et/ou leurs précurseurs, d'un ou plusieurs sels de zinc, ou leurs mélanges.
20

En ce qui concerne les acides minéraux, ces derniers peuvent être notamment choisis parmi les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique, ou leurs mélanges.

En ce qui concerne les acides organiques, ceux-ci peuvent être carboxyliques ou sulfoniques, aliphatiques saturés ou insaturés, comprenant plus particulièrement de 2
25 à 8 atomes de carbone, ou aromatiques.

En particulier, ces acides carboxyliques peuvent être mono ou polycarboxyliques, plus particulièrement comprenant 2 à 4, de préférence 2 à 3 fonctions carboxyliques, aliphatiques saturés ou insaturés, comprenant plus particulièrement de 2 à 8 atomes
30 de carbone, ou aromatiques, leurs sels, leurs précurseurs, ou leurs mélanges.

Par ailleurs, les précurseurs des acides sont des composés susceptibles de libérer dans le milieu et dans les conditions d'utilisation, un composé acide. Plus particulièrement, on désigne ainsi les esters des acides organiques susceptibles de libérer ces composés dans des conditions de pH acide.

35 Quant aux sels monovalents, ceux-ci sont habituellement des sels de métaux alcalins, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium.

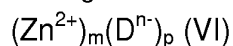
Parmi les acides aliphatiques saturés ou insaturés, on peut citer l'acide tartrique, l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide maléique, leurs

sels, leurs précurseurs, ou leurs mélanges. Parmi ces acides aliphatiques, l'acide citrique, ses sels, précurseurs, ou mélanges, sont préférés.

Parmi les acides aromatiques on peut citer tout particulièrement les composés de formule (II) suivante, seuls ou en mélanges :

- 5 $R_6(R_7CR_8)_n\text{-COOX}$, ou un précurseur d'un tel composé, formule dans laquelle :
- R_6 représente un noyau de type aromatique ou hétéroaromatique comprenant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, condensé ou non, comprenant de 5 à 16 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alcoxy en $C_1\text{-}C_3$, hydroxycarbonyle, alcoxycarbonyle
 - 10 avec le groupement alcoxy en $C_1\text{-}C_3$, amino, cyano ;
 - n est un entier variant de 0 à 6 ;
 - R_7 et R_8 représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ramifié ou non, substitué ou non en $C_1\text{-}C_6$, un groupement hydroxy, un groupement méthoxy en $C_1\text{-}C_6$, un groupement
 - 15 cyano, un groupement amino, un groupement hydroxycarbonyle, alcoxycarbonyle ;
 - X représente un atome d'hydrogène, un cation monovalent.

- 20 En ce qui concerne les sels de zinc, ces derniers sont plus particulièrement choisis parmi les composés de formule (VI) suivante, les hydrates correspondants, et leurs mélanges :



dans laquelle :

- D représente un anion choisi parmi les ions halogénure, carbonate, sulfate,
- 25 phosphate, pyrophosphate, nitrate, tétrafluoroborate, thiocyanate, cyanure, sélénure, sulfure ou issu d'un hydroxyle ; un anion issu d'un groupement alkyle ou alcényle en $C_1\text{-}C_{20}$, linéaire ou ramifié, un groupement aromatique ou hétéroaromatique comprenant au moins un atome d'azote ou un groupement amine-oxyde, comprenant de 6 à 10 chaînons, condensé ou non ;
- 30 lesdits groupements comprenant au moins une fonction carboxylate, carbonyle, (thio)carbamate, sulfonate et étant éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino,
- n étant égal à 1 ou 2 avec $2m = np$.

- 35 Tout ce qui a été détaillé précédemment concernant la nature des composés de formule (II) et de formule (VI) ne sera pas repris dans cette partie de la description et l'on pourra donc s'y reporter.

La composition lavante mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend avantageusement un ou plusieurs tensioactifs, plus particulièrement non ioniques, anioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges.

- 5 En ce qui concerne les tensioactifs anioniques, on utilise habituellement les sels, en particulier les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'ainoalcools ou les sels de métaux alcalino-
- 10 terreux, par exemple, de magnésium, des composés suivants, seuls ou en mélange :
- les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates ;
 - les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkyl-arylsulfonates ;
 - les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates ;
 - les alkylsulfoacétates ;
 - 15 - les acylsarconisates ; et les acylglutamates :
 - les esters d'alkyle et d'acides polyglycoside-carboxyliques tels que les glucoside-citrates d'alkyle, les polyglycoside-tartrates d'alkyle, et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle ;
 - les alkylsulfosuccinamates ;
 - 20 - les acyliséthionates, les N-acyltaurates ; les acyllactylates ;
 - les acides d'alkyl-D-galactoside uroniques ;
 - les acides alkyléther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkylaryléther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkylamidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés ;
 - 25 le groupe alkyle ou acyle (RCO-) de ces composés comportant de 10 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle ; le nombre de groupements oxyalkylénés, et de préférence oxyéthylénés, est compris entre 2 et 50.
- 30 Pour ce qui concerne les tensioactifs non ioniques, ces derniers peuvent être avantageusement choisis parmi les composés suivants, seuls ou en mélange :
- les alcools gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés,
 - les alpha-diols polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés,
 - le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène allant de 2 à 50 ;
 - 35 le nombre de groupements glycérol allant de 2 à 30 ;
 - les amides gras polyéthoxylés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ;
 - les amides gras polyglycérolés comportant de 1 à 5 groupements glycérol ;
 - les esters éthoxylés d'acides gras du sorbitane ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les esters d'acides gras du saccharose ;

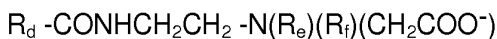
- les alkylpolyglucosides, les dérivés de N-alkylglucamine ;
ces composés comprenant au moins une chaîne alkyle ou alcényle comprenant 10 à 24 atomes de carbone ;
- les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

5

Enfin, les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques peuvent être choisis parmi les composés suivants, seuls ou en mélange :

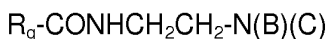
- les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 24 atomes de carbone et comprenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate,
 - les alkylbétaines, les sulfobétaines, les alkylamidoalkyl(C₆-C₈)bétaines, les alkylamidoalkyl(C₆-C₈)sulfobétaines ;
- 15 ces composés comprenant au moins une chaîne alkyle comprenant de 8 à 24 atomes de carbone.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer en particulier les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US 2528378 et US 2781354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : Rd désigne un radical alkyle d'un acide R_d-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, Re désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et Rf un groupement carboxyméthyle ;

25 et



dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX, C représente -(CH₂)_z -Y, avec z = 1 ou 2,

30 X désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

Y désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

R_g désigne un radical alkyle d'un acide R_h -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical saturé ou comprenant une ou plusieurs insaturations, notamment en C₇ à C₁₇, plus particulièrement un radical alkyle en C₉,

35 C₁₁, C₁₃, C₁₇ ou sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Coco-ampho-diacetate, Disodium Lauro-ampho-diacetate, Disodium Capryl-ampho-diacetate, Disodium Caprylo-ampho-diacetate, Disodium Coco-ampho-dipropionate, Disodium Lauro-ampho-dipropionate, Disodium Capryl-

ampho-dipropionate, Disodium Caprylo-ampho-dipropionate, Lauro-ampho-dipropionic acid, Coco-ampho-dipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale Miranol® C2M concentré par la société Rhodia Chimie.

5

Généralement, la teneur en tensioactifs dans la composition lavante varie de 4 à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition lavante.

La composition lavante peut également comprendre un ou plusieurs agents
10 épaississants.

Par agents épaississants au sens de la présente invention, on entend tout composé polymérique ou non, qui par sa présence permet d'augmenter la viscosité de la composition d'au moins 50 cps à 25°C ; la mesure de la viscosité s'effectuant à un
15 taux de cisaillement de $1s^{-1}$, de préférence avec un viscosimètre à géométrie cône-plan.

Les agents épaississants peuvent être choisis parmi les amides d'acides gras (diéthanol- ou monoéthanol-amide de coprah, monoéthanolamide d'acide alkyl éther carboxylique oxyéthyléné), les épaississants polymériques tels que les épaississants
20 cellulotiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane), les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs (polymères comprenant des zones hydrophiles, et des zones hydrophobes à chaîne grasse capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre
25 eux ou avec d'autres molécules.).

Selon un mode de réalisation particulier, l'épaississant est polymérique et choisi parmi les épaississants cellulotiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar), les
30 gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane), les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique, et de préférence parmi les épaississants cellulotiques avec en particulier l'hydroxyéthylcellulose.

En ce qui concerne les agents épaississants associatifs, on peut mettre en
35 œuvre des polymères de nature non ionique, anionique, cationique ou amphotère.

Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe. 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 10 à 30 atomes de

carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

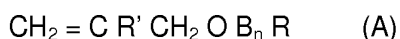
Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Parmi les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins une chaîne grasse, on peut citer :

10

-(I) les polymères comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, avantageusement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (A) suivante :

15



20

dans laquelle R' désigne H ou CH₃, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné de préférence choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (A) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C₁₈).

25

Parmi ces polymères anioniques à chaîne grasse, on préfère les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (A), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

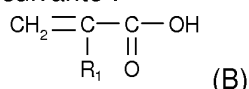
30

Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

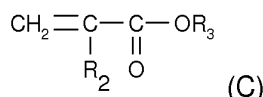
35

-(II) les polymères comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé.

- De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (B) suivante :



- dans laquelle, R₁ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (C) suivante :



- dans laquelle, R₂ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅ (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH₃ (motifs méthacrylates), R₃ désignant un radical alkyle en C₁₀-C₃₀, et de préférence en C₁₂-C₂₂.

- Les esters d'alkyles (C₁₀-C₃₀) d'acides carboxyliques insaturés sont par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

Parmi ce type de polymères anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- (i) essentiellement de l'acide acrylique,
- (ii) un ester de formule (C) décrite ci-dessus et dans laquelle R₂ désigne H ou CH₃, R₃ désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,
- (iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

- Parmi ce type de polymères anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société
 5 S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX .

-(III) les terpolymères d'anhydride maléique/ α -oléfine en C_{30} - C_{38} / maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ α -oléfine en C_{30} - C_{38} /maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE
 10 TECHNOLOGIES.

-(IV) les terpolymères acryliques comprenant :
 (a) 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique,
 (b) 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β -monoéthylénique non-tensio-
 15 actif différent de (a),
 (c) 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,
 tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus
 20 particulièrement un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényle benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

-(V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'un alcool gras (C_8 - C_{30})oxyalkyléné.
 25

Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'alcool en C_1 - C_4 .
 A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22 vendu par la
 30 société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné.

Les polymères amphiphiles non ioniques à chaîne grasse sont choisis de préférence parmi :
 35

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

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs

mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C_8 - C_{22} , comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C_{16}) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,

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

- (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C_{22}) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en C_{14}) et RE205-1 (chaîne alkyle en C_{20}) vendus par la société RHONE POULENC.

- (3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse,

avec par exemple :

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

- (4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C_1 - C_6 et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

- (5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

- (6) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX proposés par la société SUD-CHEMIE.

- (7) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes grasses hydrocarbonées, ayant de 8 à 30 atomes de carbone, séparées par une

séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut utiliser le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates 208, 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184, l'Aculyn ou Acrysol 44 et l'Aculyn ou Acrysol 46 de la société ROHM & HAAS [l'ACULYN 46 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylrique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en C_{12} - C_{14} et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en C_{18} de chez AKZO, ainsi que le produit DW 1206B de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en C_{20} et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

La teneur en agents épaississants, s'ils sont présents, varie habituellement de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids de la composition lavante, de préférence de 0,1 à 5 % en poids.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la composition lavante comprend un ou plusieurs agents de conditionnement.

Par agents de conditionnement, on entend tout composé susceptible d'améliorer au moins l'une des propriétés cosmétiques des fibres, notamment leur toucher, leur brillance, leur aspect lisse, leur démêlage.

En particulier, le ou les agents conditionneurs sont choisis parmi les polymères cationiques et/ou les silicones volatiles ou non, de préférence les silicones aminées.

On rappelle que l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

Les polymères cationiques utilisables en tant qu'agents conditionneurs peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des compositions détergentes, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP 337 354 et dans les
 5 demandes de brevets français FR 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

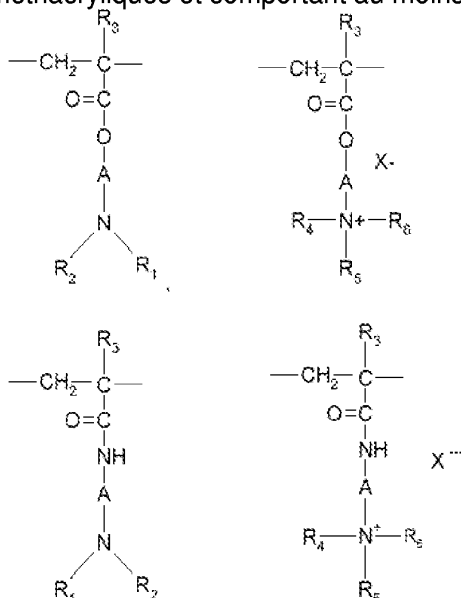
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés
 10 par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les
 15 polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Les polymères du type polyamine, polyaminoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2
 20 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes :



dans lesquelles:

25 R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe 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 ;

5 R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone; R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle ;

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

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, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C1-C4), des acides acryliques ou 15 méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, 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 20 sous la dénomination Hercofloc® par la société Hercules,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100® par la société Ciba Geigy,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium vendu sous la dénomination Reten® par la société Hercules,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylami-noalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénominati- 25 tion "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 FR 2077143 et FR 2393573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination Gaffix® VC 713 par la société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl dimethylamine commercialisés notamment sous la dénomination Styleze® CC 10 par ISP, et 35
- les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé tel que le produit vendu sous la dénomination "Gafquat® HS 100" par la société ISP.

(2) 2a les dérivés cellulosiques cationiques et en particulier les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. 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.

2b Les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, 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.

(3) Les polysaccharides cationiques non cellulosiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tels que les gommés de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommés de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR ® C13 S, JAGUAR ® C 15, JAGUAR ® C 17 ou JAGUAR ® C162 par la société RHODIA CHIMIE.

(4) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets FR 2162025 et FR 2280361.

(5) 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 épilhalohydrine, 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

5 groupement amine du polymaoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets FR 2252840 et FR 2368508.

(6) 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 acide adipique-diacoylaminoalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet FR 1583363.

15 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.

(7) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un

20 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 polylamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un

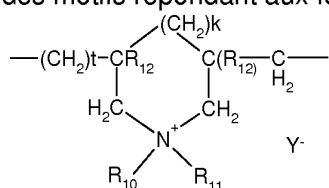
25 rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyami- noamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets US 3227615 et US 2961347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dé- nomination de "PD

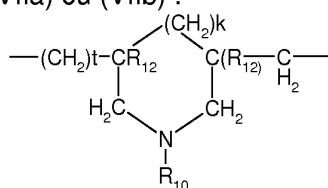
30 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(8) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne

35 des motifs répondant aux formules (VIIa) ou (VIIb) :



(VIIa)



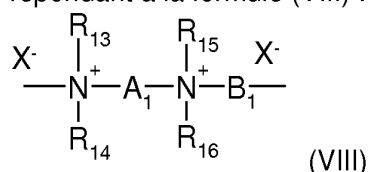
(VIIb)

formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₁₂ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₁₀ et R₁₁, 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 de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C1-C4) ou R₁₀ et R₁₁, peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y - est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet FR 2080759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammmonium vendu sous la dénomination "Merquat® 100" par la société Nalco (et ses homologues de faibles masses moléculaires moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammmonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "Merquat® 550".

(9) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule (VIII) :



formule (VIII) dans laquelle :

R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R₁₇-D ou -CO-NH-R₁₇-D où R₁₇ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ; A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques contenant 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, de préférence Cl⁻, Br⁻ ;

A₁, R₁₃ et R₁₅ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont
5 rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A₁ désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₁ peut également désigner un groupement (CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n-

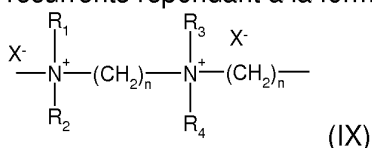
dans lequel D désigne : a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des

- 10 formules suivantes : -(CH₂-CH₂-O)_x-CH₂-CH₂- / -[CH₂-CH(CH₃)-O]_y-CH₂-CH(CH₃)- où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ; b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ; c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne
15 un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent -CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂- ; d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- ; n varie de 1 à 6.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets FR 2320330,
20 FR 2270846, FR 2316271, FR 2336434 et FR 2413907 et les brevets US 2273780, US 2375853, US 2388614, US 2454547, US 3206462, US 2261002, US 2271378, US 3874870, US 4001432, US 3929990, US 3966904, US 4005193, US 4025617, US 4025627, US 4025653, US 4026945 et US 4027020.

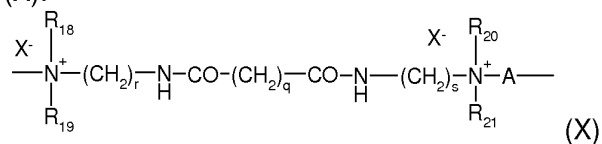
- 25 On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IX) :



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

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

(10) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (X):



formule dans laquelle :

- 5 R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, -βhydroxyéthyle, -γhydroxypropyle ou -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_pOH, où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁ ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène, r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34, X⁻ désigne un anion tel qu'un halogénure, A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence
- 10 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-.

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP 122 324.

- 15 On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

- (11) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luvi-quat® FC 905, FC 20 550 et FC 370 par la société BASF.

- (12) Les polyamines comme le Polyquart® H vendu par COGNIS, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

25

- (13) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)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 méthacryloyloxyéthyl tri-méthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile
- 30 minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de Salcare® SC 92 par la société Ciba Geigy. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de
- 35

l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de Salcare® SC 95 et Salcare® SC 96 par la société Ciba Geigy.

5 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

10

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose quaternaires tels que les produits vendus sous la dénomination JR 400 par la société Amerchol, les cyclopolymères cationiques, en particulier les homopolymères ou
15 copolymères de chlorure de diméthylallylammonium, vendus sous les dénominations Merquat® 100, Merquat® 550 et Merquat® S par la société Nalco, les polysaccharides cationiques tels que les gommes de guar modifiées par un sel de 2,3-époxypropyl triméthylammonium, les polymères quaternaires de vinylpyr-rolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.

20

De préférence, la teneur en agent conditionneur est comprise entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids de la composition lavante.

La composition lavante peut de plus comprendre les additifs classiques dans le
25 domaine comme par exemple ceux choisis parmi la liste non exhaustive tels que les séquestrants, les agents hydratants, les agents émoullissants, les agents alcalinisants, les plastifiants, les filtres solaires, les pigments, les charges minérales, les argiles, les minéraux colloïdaux, les nacres, les agents nacrants, les parfums, les peptisants, les conservateurs, les polymères fixants, les protéines, les vitamines, les agents
30 antipelliculaires, les huiles minérales, organiques ou végétales, les cires oxyéthylénées ou non, les paraffines, les acides gras.

Les adjuvants cités ci-dessus sont en général présents en quantité comprise, pour chacun d'eux, entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids de la composition.

35 Le milieu de la composition lavante est habituellement de l'eau, éventuellement combinée à un ou plusieurs solvants. Parmi les solvants, on peut citer tout particulièrement les alcools aliphatiques en C₂-C₄ ou aromatiques, et plus particulièrement l'éthanol, l'alcool benzylique ; les polyols modifiés ou non tels que le glycérol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, le butylène glycol, le butyle diglycol.

La teneur en ces solvants, s'ils sont présents, varie en général entre 1 et 40 % en poids par rapport au poids de la composition lavante.

La composition lavante peut également comprendre un agent propulseur. Ledit agent propulseur est habituellement choisi parmi les gaz comprimés ou liquéfiés usuellement employés pour la préparation de compositions aérosols. Ainsi, on utilise de manière préférentielle l'air, le gaz carbonique, l'azote comprimé ou encore un gaz liquéfié tel que le diméthyléther, les hydrocarbures halogénés (fluorés en particuliers) ou non et leurs mélanges.

10

La composition lavante peut se présenter sous différentes formes galéniques tels qu'une lotion, un spray, une mousse aérosol, une pompe mousse, etc.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le traitement des fibres kératiniques colorées est réalisé en présence d'au moins une composition lavante comprenant un ou plusieurs des composés acides, sels de zinc ou leurs mélanges.

Il est précisé que, de préférence, lesdits composés sont choisis et mis en œuvre de telle sorte qu'ils soient solubles entre 20 et 40 °C, de préférence à une température voisine de la température ambiante (25 °C±5 °C), dans le milieu de la composition lavante. Si le milieu est monophasique, le ou les composés précités sont solubles dans cette phase ; si le milieu est polyphasique, le ou les composés sont solubles au moins dans l'une d'elles.

Selon ce premier mode de réalisation, la teneur en chacun des composé(s) acides et/ou sels de zinc est avantageusement comprise entre 0,01 % et 30 % en poids par rapport au poids de la composition lavante. Plus particulièrement, cette teneur en chacun des composé(s) acides et/ou sels de zinc est d'au moins 1 % en poids et de préférence comprise entre 1 et 5 % en poids par rapport au poids de la composition lavante.

Le temps de pause de cette composition est en général de l'ordre de 1 à 15 minutes.

L'application de la composition lavante est effectuée à une température comprise entre 20 et 60 °C, de préférence à une température voisine de la température ambiante.

La composition est ensuite rincée à l'eau et les fibres sont séchées ou laissées sécher.

Selon un deuxième mode de réalisation, le ou les composés acides, sels de zinc ou leurs mélanges, sont présents dans une composition qui est appliquée après la

composition lavante suivie du rinçage (habituellement à l'eau), et avant le séchage des fibres.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, on n'effectue pas de rinçage (à l'eau) après l'application du ou des composés acides, sels
5 de zinc ou leurs mélanges.

Dans le cas de ce mode de réalisation, on procède comme précédemment (temps de pause, température, rinçage), le traitement étant terminé par l'application de la composition comprenant les composés acides, sels de zinc ou leurs mélanges, avant le séchage des fibres.

10 Là encore, il est précisé que, de préférence, lesdits composés sont choisis et mis en œuvre de telle sorte qu'ils soient solubles entre 20 et 40°C, de préférence à une température voisine de la température ambiante ($25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$), dans le milieu de cette composition. Si le milieu est monophasique, le ou les composés précités sont solubles dans cette phase ; si le milieu est polyphasique, le ou les composés sont solubles au
15 moins dans l'une d'elles.

Le milieu de cette composition peut être un milieu aqueux ou non. Ainsi, il peut être au moins constitué par de l'eau ou par un ou plusieurs solvants organiques au moins partiellement solubles dans l'eau, ou encore par un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques au moins partiellement solubles dans l'eau, l'ensemble
20 formant une ou plusieurs phases.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les cétones tels que l'acétone ; les monoalcools ou les diols, linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl 2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-
25 méthyl-1,5-pentanediol ; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; les polyols ou éthers de polyol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ; ainsi que
30 les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en $\text{C}_1\text{-C}_4$, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

Le ou les solvants sont généralement présents dans des proportions comprises entre 1 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

35 Le milieu de la composition peut aussi comprendre un solvant non soluble dans l'eau, comme par exemple des huiles végétales ou minérales, des silicones volatiles ou non, ou encore un mélange d'eau et de tels solvants, sous forme émulsionnée ou non.

La composition peut également comprendre un ou plusieurs agents propulseurs tels que ceux cités auparavant dans le cadre de la composition lavante.

Dans le cadre de ce deuxième mode de réalisation, la teneur en chacun des composés acides et/ou sels de zinc représente de 0,1 à 30 % en poids, et de
5 préférence de 1 à 5 % en poids, par rapport au poids de la composition.

De préférence, le pH de la composition lavante, comprenant ou non les composés acides, sels de zinc et/ou leurs mélanges, et/ou le pH de la composition comprenant le ou lesdits composés acides, sels de zinc et/ou leurs mélanges, est
10 inférieur au pKa du ou des composés de formule (I). De manière plus avantageuse, le pH est inférieur ou égal à 8, plus particulièrement inférieur ou égal à 7 et de préférence compris entre 2 et 7.

Quel que soit le mode de réalisation mis en œuvre, le traitement selon l'invention
15 peut être effectué systématiquement, c'est-à-dire à chaque cycle de lavage des fibres kératiniques (comprenant l'application d'une composition lavante suivie d'un rinçage à l'eau et du séchage des fibres), ayant lieu ultérieurement à la coloration et au séchage des fibres, que les composés acides et/ou sels de zinc ou leurs mélanges se trouvent
20 dans la composition lavante ou dans une autre composition appliquée en post-traitement.

Mais de manière avantageuse, le traitement selon l'invention n'est effectué qu'après avoir réalisé 1 à 10, plus particulièrement 1 à 5, cycles de lavage comprenant l'application d'une composition lavante dépourvue de composé(s) acides, sels de zinc
25 et/ou leurs mélanges, le rinçage et le séchage des fibres.

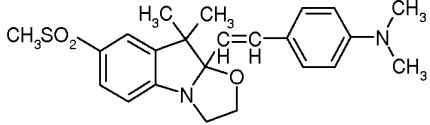
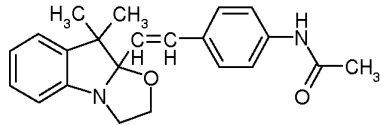
Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

30 **EXEMPLES**

Des mèches de cheveux 90% blancs naturels sont colorées par la formulation suivante (les pourcentages sont exprimés en poids) :

Formulation	Concentration
Colorant styrylique violet A	0,0394%
Colorant styrylique jaune B	0,3%
Hexylène glycol	10%
Ethanol	25%

Thioglycolate d'ammonium (71% de matière active)	2%
Monoéthanolamine	2%
Hydroxyéthyl cellulose (PM 720 000)	1,5%
Na ₂ CO ₃ aqueuse (500mM)	40%
NaOH	qsp pH10,5
Eau distillée	qsp 100%

	
Colorant A	Colorant B

Cette formulation est appliquée à température ambiante (25°C±5°C), pendant 30 minutes, avec un rapport de bain de 5.

5 A l'issue du temps de pause, les cheveux sont rincés à l'eau claire.

La coloration est révélée sur cheveux humides par la composition de post-traitement non rincée suivante :

	Post-traitement A	Post-traitement B
Acide 3,5-dihydroxybenzoïque	3,08%	-
Acétate de zinc	-	3,36%
NaOH aqueux	qsp pH 3,0	qsp pH 3,0
Eau distillée	qsp 100%	qsp 100%
pH final	pH 3	pH 3

10 (pourcentages exprimés en poids)

Les cheveux sont alors colorés.

15 La coloration résultante est ensuite mesurée au moyen d'un Colorimètre 3600d, Minolta, dans le système CIE L*a*b, illuminant D65, angle 10, composantes spéculaires incluses.

Les valeurs colorimétriques constituent la couleur initiale de référence.

20 Les cheveux sont ensuite lavés par un shampoing standard de formule suivante :

Formulation shampooing	Concentration
Sodium lauryl sulfate	12,5%
Cocobétaïne	2,5%
Eau distillée	qsp 100%

Selon les trois procédés résumés ci-dessous :

1. Après chaque shampooing, suivi d'un rinçage à l'eau, la formulation de post-traitement non rincée A est appliquée ;
- 5 2. Après 10 shampooings, chacun suivi d'un rinçage à l'eau, la formulation de post-traitement non rincée A est appliquée ;
3. Après 10 shampooings, chacun suivi d'un rinçage à l'eau, la formulation de post-traitement non rincée B est appliquée.

- 10 Ces procédés sont comparés à un procédé de référence dans lequel seulement des shampooings sans post-traitement, sont appliqués.

Les tableaux suivants présentent les résultats colorimétriques observés pour les procédés de référence, 1 et 2.

- 15 Dans ces tableaux, DE est calculé selon la formule suivante :

$$DE^* = [(L^*_{t_0} - L^*_{sh})^2 + (a^*_{t_0} - a^*_{sh})^2 + (b^*_{t_0} - b^*_{sh})^2]^{1/2}$$

Où $L^*_{t_0}$, $a^*_{t_0}$ et $b^*_{t_0}$ correspondent aux coefficients de la mèche après le post-traitement A (coloration de référence) et L^*_{sh} , a^*_{sh} et b^*_{sh} correspondent aux coefficients de la mèche après 5 ou 10 shampooings.

20

Plus la valeur de DE^* est faible, moins la variation de couleur est importante.

Procédé de référence (sans post-traitement)

	DE*
Couleur t_0 révélée par post-traitement A	-
Couleur après 10 shampooings	19,0

- 25 **Procédé 1**

	DE*
Couleur t_0 révélée par post-traitement A	-
Couleur après 10 shampooings	3,9

Procédé 2

	DE*
Couleur t_0 révélée par post-traitement A	-
Couleur après 10 shampoings	6,5

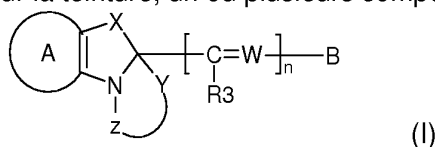
Procédé 3

	DE*
Couleur t_0 révélée par post-traitement B	-
Couleur après 10 shampoings	12,9

- 5 On constate que la variation de coloration est plus faible dans le cas des procédés conformes à l'invention.

REVENDECATIONS

1. Procédé de traitement de fibres kératiniques ayant subi préalablement un procédé de coloration mettant en œuvre au moins une composition tinctoriale, suivie d'un séchage ; ladite composition comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, un ou plusieurs composés de formule (I) et ses sels d'addition :



dans laquelle :

- A est un noyau aromatique ou hétéroaromatique, condensé ou non, comportant de 5 à 16 chaînons, non substitué ou substitué ;
- X représente un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupement CR_1R_2 ;
- R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxyalkyle en C_1-C_6 , une chaîne alkylène pouvant contenir un atome d'oxygène ou de soufre ; R_1 et R_2 peuvent former ensemble un cycle à 5 ou 6 chaînons aromatiques ou non aromatiques, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels qu'un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre ;
- R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical cyano, un groupement aromatique, un groupement phénoxy, un radical nitro ;
- W représente un groupement CR_4 ou un atome d'azote ;
- R_4 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical cyano, un groupement aromatique, un radical phénoxy, un radical nitro ;
- Y représente un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupement NR_5 ;
- R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ;
- Z représente un groupement $-C_pH_{2p}-$, avec p un entier compris entre 2 et 4, non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle ; un groupement $-C_qH_{2q}CO-$, avec q un entier compris entre 1 et 3, non substitué ou substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux halogéno, hydroxy, alkyle, halogénoalkyle, alcoxy, amino, mono ou dialkylamino, mono ou dihydroxyalkylamino, carboxyle ;
- n représente un entier de 1 à 4 ;

- B représente un noyau aromatique ou hétéroaromatique, condensé ou non, comportant de 5 à 16 chaînons non substitué ou substitué, caractérisé en ce que l'on traite les fibres kératiniques ainsi colorées selon les étapes suivantes :
 - 5 (1) on applique sur lesdites fibres au moins une composition lavante,
 - (2) on rince
 - (3) on sèche ou on laisse sécher les fibres,
 - le traitement étant réalisé en présence d'un ou plusieurs acides minéraux, d'un ou plusieurs acides organiques, leurs sels monovalents et/ou leurs précurseurs,
 - 10 d'un ou plusieurs sels de zinc, ou leurs mélanges.
- 2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les acides minéraux sont choisis parmi les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique, ou leurs mélanges.
- 15 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les acides organiques, sont choisis parmi les acides carboxyliques ou sulfoniques, aliphatiques saturés ou insaturés, comprenant plus particulièrement de 2 à 8 atomes de carbone, ou aromatiques, leurs sels, leurs précurseurs, ou leurs mélanges.
- 20 4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les acides organiques, sont choisis parmi l'acide tartrique, l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide maléique, leurs sels, leurs précurseurs, ou leurs mélanges.
- 25 5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les acides organiques aromatiques sont choisis parmi les composés de formule (II) suivante, ou leurs mélanges :

30 $R_6(R_7CR_8)_n-COOX$, ou un précurseur d'un tel composé, formule dans laquelle :

 - R_6 représente un noyau de type aromatique ou hétéroaromatique comprenant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, condensé ou non, comprenant de 5 à 16 chaînons, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alcoxy en C_1-C_3 , hydroxycarbyl, alcoxycarbyl
 - 35 avec le groupement alcoxy en C_1-C_3 , amino, cyano ;
 - n est un entier variant de 0 à 6 ;
 - R_7 et R_8 représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ramifié ou non, substitué ou non en C_1-C_6 , un groupement hydroxy, un groupement méthoxy en C_1-C_6 , un groupement

cyano, un groupement amino, un groupement hydroxycarbonyle, alcoxycarbonyle ;

- X représente un atome d'hydrogène, un cation monovalent.

- 5 6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, dans le composé de formule (II), le noyau aromatique ou hétéroaromatique est choisi parmi les noyaux benzène, pyridine, quinoline, triazine, indole ; ces noyaux étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements hydroxy, alcoxy en C₁-C₃, hydroxycarbonyle, alcoxycarbonyle avec le groupement alcoxy en C₁-C₃, amino, cyano.
- 10
7. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, dans le composé de formule (II), le noyau aromatique ou hétéroaromatique est choisi parmi le benzène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.
- 15
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé de formule (II) est choisi parmi l'acide gallique, l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque, l'acide p-hydroxybenzoïque, l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque, l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,5-dihydroxyphénylacétique, leurs sels, leurs précurseurs, ou leurs mélanges.
- 20
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sel de zinc est choisi parmi les composés de formule (VI) suivante, les hydrates correspondants, ou leurs mélanges :

$$(\text{Zn}^{2+})_m(\text{D}^n)_p \text{ (VI)}$$
 dans laquelle :
 - D représente un anion choisi parmi les ions halogénure, carbonate, sulfate, phosphate, pyrophosphate, nitrate, tétrafluoroborate, thiocyanate, cyanure, sélénure, sulfure ou issu d'un hydroxyle ; un anion issu d'un groupement alkyle ou alcényle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié, un groupement aromatique ou hétéroaromatique comprenant au moins un atome d'azote ou un groupement amine-oxyde, comprenant de 6 à 10 chaînons, condensé ou non ;
 - lesdits groupements comprenant au moins une fonction carboxylate, carbonyle, (thio)carbamate, sulfonate et étant éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino,
 - n étant égal à 1 ou 2 avec 2m = np.
- 25
- 30
- 35

10. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le sel de zinc est choisi parmi l'acétate de zinc hydraté ou non, le bromure de zinc, le carbonate de zinc, l'hydroxyde de zinc, le chlorure de zinc, le cyanure de zinc, le cyclohexanebutyrate de zinc, le fluorure de zinc, l'iodure de zinc, le nitrate de zinc, le sélénure de zinc, le stéarate de zinc, le sulfate de zinc, le sulfure de zinc, le tétrafluoroborate de zinc, le p-toluène sulfonate de zinc, l'acétylacétonate de zinc, le triflate de zinc, le bis(8-hydroxyquinolate de zinc), le dibenzylthiocarbamate de zinc, le diéthylthiocarbamate de zinc, le N-éthyl-N-phényldithiocarbamate de zinc, le gluconate de zinc, le pyrithione de zinc, le trifluorométhane sulfonate de zinc, le benzoate de zinc, le p-tertiobutylbenzoate de zinc, le lactate de zinc, le phénolsulfonate de zinc, le phosphate de zinc, le pyrophosphate de zinc, le téréphthalate de zinc, le thiocyanate de zinc, le glycinate de zinc, l'aspartate de zinc, le lanolate de zinc, le dilaurate de zinc, l'undécylénate de zinc, le lactate de zinc, seuls ou en mélange.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les composés acides, sels de zinc et/ou leurs mélanges, se trouvent dans la composition lavante.
12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la teneur en chacun des composé(s) acides et/ou sels de zinc est comprise entre 0, 01 % et 30 % en poids par rapport au poids de la composition lavante.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le ou les composés acides, sels de zinc et/ou leurs mélanges, sont présents dans une composition qui est appliquée après la composition lavante suivie du rinçage, et avant le séchage des fibres.
14. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on n'effectue pas de rinçage après l'application de la composition comprenant le ou les composés acides, sels de zinc et/ou leurs mélanges.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement après avoir réalisé 1 à 10 cycles comprenant l'application d'une composition lavante dépourvue de composé(s) acides, sels de zinc et/ou leurs mélanges, le rinçage et le séchage des fibres.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 705742
FR 0852567

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 888 747 A (OREAL [FR]) 26 janvier 2007 (2007-01-26) * revendications 1-35; exemple * -----	1-15	A61K8/49 A61Q5/10
A	JP 2001 081342 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 27 mars 2001 (2001-03-27) * abrégé; composés 1-23 * -----	1-15	
A	JP 55 113710 A (KANEBO LTD) 2 septembre 1980 (1980-09-02) * abrégé; composés 1-14 * -----	1-15	
A	JP 55 031057 A (KANEBO LTD; NIPPON KANKOU SHIKISO KENKYUSH) 5 mars 1980 (1980-03-05) * abrégé; composés 1-14 * -----	1-15	
A	JP 57 014652 A (NIPPON KANKOU SHIKISO KENKYUSH) 25 janvier 1982 (1982-01-25) * abrégé; composés 1-26 * -----	1-15	
A	JP 56 025106 A (KANEBO KESHOHIN) 10 mars 1981 (1981-03-10) * abrégé; composés 1-4 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 4 314 058 A (HAYAMI MASAACKI ET AL) 2 février 1982 (1982-02-02) * le document en entier * -----	1-15	A61K A61Q
A	US 4 380 629 A (YAMASHITA AKIO [JP] ET AL) 19 avril 1983 (1983-04-19) * le document en entier * -----	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 janvier 2009		Diebold, Alain	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0852567 FA 705742**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **22-01-2009**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2888747	A	26-01-2007	EP 1747774 A1 US 2007174977 A1	31-01-2007 02-08-2007
JP 2001081342	A	27-03-2001	AUCUN	
JP 55113710	A	02-09-1980	JP 1309793 C JP 60031807 B	26-03-1986 24-07-1985
JP 55031057	A	05-03-1980	JP 1302466 C JP 60026363 B	14-02-1986 24-06-1985
JP 57014652	A	25-01-1982	JP 1512634 C JP 63061994 B	09-08-1989 30-11-1988
JP 56025106	A	10-03-1981	AUCUN	
US 4314058	A	02-02-1982	CA 1064951 A1 DE 2541666 A1 FR 2285439 A1 GB 1522173 A JP 1158538 C JP 51044127 A JP 57033307 B	23-10-1979 01-04-1976 16-04-1976 23-08-1978 25-07-1983 15-04-1976 16-07-1982
US 4380629	A	19-04-1983	JP 1513314 C JP 56149489 A JP 63061995 B	24-08-1989 19-11-1981 30-11-1988