

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 31.05.11.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.12.12 Bulletin 12/49.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

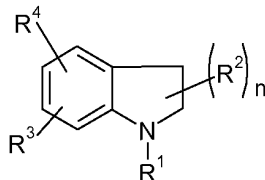
72 Inventeur(s) : LAGRANGE ALAIN et MIGNON
MARIE.

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

74 Mandataire(s) : L'OREAL.

54 COMPOSITION DE COLORATION METTANT EN OEUVRE UN COUPLEUR INDOLINIQUE PARTICULIER EN MILIEU RICHE EN CORPS GRAS, PROCEDE ET DISPOSITIFS.

57 La présente invention a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques, comprenant un ou plusieurs corps gras; un ou plusieurs tensioactifs; une ou plusieurs bases d'oxydation; un ou plusieurs coupleurs indoliniques correspondant à la formule (B8) suivante ainsi que les sels, isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs hydrates:



dans laquelle:

* R¹ représente un hydrogène; un radical alkyle, alcényle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué;

* R², identiques ou non, représentent un halogène; un radical alkyle, alcényle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué; un groupe carboxy, alcoxy(C₁-C₈)carbonylé; deux radicaux R² portés par des atomes de carbone adjacents, peuvent former ensemble un cycle comprenant de 5

à 8 chaînons; deux radicaux R² portés par un même atome de carbone peuvent former un groupement =CH₂; n nombre entier compris entre 0 et 4; au cas où n est inférieur à 4, le ou les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène;

* R³, R⁴, identiques ou non, représentent un hydrogène, un halogène, un alkyle ou alcényle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué; un alcoxy en C₁-C₈;

* la teneur en corps gras représentant au total au moins 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

La présente invention concerne également un procédé mettant en oeuvre cette composition en présence d'un agent oxydant chimique et des dispositifs à plusieurs compartiments, appropriés pour la mise en oeuvre de l'invention.



**COMPOSITION DE COLORATION METTANT EN ŒUVRE UN COUPLEUR
INDOLINIQUE PARTICULIER EN MILIEU RICHE EN CORPS GRAS,
PROCEDE ET DISPOSITIFS**

5 La présente invention a pour objet une composition de coloration des fibres
kératiniques, comprenant un ou plusieurs corps gras et un ou plusieurs tensioactifs, une
ou plusieurs base d'oxydation et un ou plusieurs coupleurs dont au moins un coupleur est
choisi parmi des dérivés indoliniques, un ou plusieurs agents alcalinisants, et la teneur en
corps gras dans la composition représentant au total au moins 25% en poids par rapport
10 au poids total de la composition.

 La présente invention concerne également des procédés de coloration mettant en
œuvre cette composition en présence d'au moins un agent oxydant chimique, et un
dispositif à plusieurs compartiments, approprié pour la mise en œuvre de cette
composition.

15 Depuis longtemps, de nombreuses personnes cherchent à modifier la couleur de
leurs cheveux et en particulier à masquer leurs cheveux blancs.

 L'un des modes de coloration est la coloration dite permanente ou d'oxydation qui
met en œuvre des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant
d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation. Ces bases d'oxydation sont des
20 composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent
donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

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

 Il est également possible d'employer des colorants directs pour apporter
notamment des reflets à la coloration obtenue. Ces colorants directs sont des molécules
30 colorées et colorantes, ayant une affinité pour les fibres. On peut citer par exemple les
colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques,
xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques.

 Les procédés de coloration permanente consistent donc à employer avec la
composition tinctoriale, une composition aqueuse comprenant au moins un agent
35 oxydant, en condition de pH alcalin dans la grande majorité des cas. Cet agent oxydant a
pour rôle, au moins en partie, de dégrader la mélanine des cheveux, ce qui, en fonction
de la nature de l'agent oxydant présent, conduit à un éclaircissement plus ou moins
prononcé des fibres. L'agent oxydant employé est généralement le peroxyde
d'hydrogène.

L'une des difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre des procédés de coloration de l'art antérieur vient du fait qu'ils sont mis en œuvre dans des conditions alcalines et que les agents alcalinisants les plus couramment utilisés sont l'ammoniaque et les amines. En effet, l'agent alcalinisant permet d'ajuster le pH de la composition à un
5 pH alcalin pour permettre l'activation de l'agent oxydant. En outre cet agent alcalinisant provoque un gonflement de la fibre kératinique, avec un soulèvement des écailles, ce qui favorise la pénétration de l'oxydant, ainsi que des colorants, essentiellement les colorants d'oxydation, à l'intérieur de la fibre, et donc augmente l'efficacité de la réaction de coloration ou d'éclaircissement.

10 Or ces agents alcalinisants, et notamment l'ammoniaque, occasionnent des désagréments à l'utilisateur du fait de leur odeur caractéristique forte

De plus, l'utilisateur peut être non seulement incommodé par l'odeur mais peut également être confronté à des risques plus importants d'intolérance, comme par exemple une irritation du cuir chevelu se traduisant notamment par des picotements.

15 En outre, il est important de d'obtenir des colorations qui résistent à la lumière et l'emploi de certains coupleurs comme les métaphénylène diamines par exemple induit des dégradations par les radiations solaires.

Par ailleurs il a été proposé dans la coloration d'oxydation classique la mise en œuvre de coupleurs indoliniques particuliers présence de bases d'oxydation avec
20 obtention de nuances relativement photostables mais avec ce type de coupleurs d'une part l'intensité de coloration obtenue sur l'ensemble de la chevelure (longueurs, pointes) est assez faible et d'autre part la couverture des racines n'est pas satisfaisante.

L'un des objectifs de la présente invention est de proposer des compositions de coloration des fibres kératiniques humaines tel que les cheveux qui n'ont pas les
25 inconvénients des compositions existantes.

En particulier, la composition selon l'invention en présence d'un oxydant chimique permet d'obtenir des couleurs satisfaisantes notamment en termes de couverture ou de montée de la couleur à la racine les cheveux, ce qui permet d'éviter un effet « racine » de la coloration.

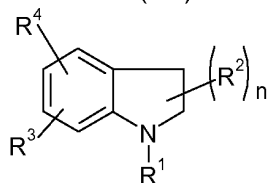
30 On peut en outre obtenir des colorations très stables vis-à-vis de la lumière.

En outre, l'invention permet d'aboutir à des degrés d'éclaircissement importants tout en colorant, et ce sans employer de persels ni de forcer la quantité en agent oxydant chimique ou en agent alcalinisant.

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

- un ou plusieurs corps gras,
- un ou plusieurs tensioactifs,
- une ou plusieurs bases d'oxydation,

- un ou plusieurs agents alcalinisants,
 - un ou plusieurs coupleurs indoliniques de formule **(B8)**, ainsi que leurs sels, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs hydrates,
 - éventuellement un ou plusieurs agents oxydants chimiques,
- 5
- la teneur en corps gras représentant au total au moins 25% en poids par rapport au poids total de la composition,
 - la formule **(B8)** étant la suivante :



(B8), formule dans laquelle :

- * R¹ représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₁₀ ou alcényle en C₂-C₁₀, linéaire ; un radical alkyle ou alcényle ramifié en C₃-C₁₀ ou cyclique comprenant de 3 à 8 chaînons et comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturations ; un ou plusieurs des atomes de carbone du radical alkyle ou alcényle pouvant être remplacé(s) par au moins un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂ ; un ou plusieurs des atomes de carbone du radical alkyle ou alcényle pouvant être substitués
- 10
- par un ou plusieurs atomes d'halogène ;
- 15
- * R², indépendamment les uns des autres, représentent :
 - un atome d'halogène ;
 - un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₀, ramifié C₃-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄ ;
- 20
- un radical alcényle linéaire en C₂-C₁₀, ramifié en C₃-C₁₀ ; ledit radical étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄, le radical étant relié à l'hétérocycle par l'intermédiaire d'une liaison simple carbone-carbone ;
 - un groupe carboxy, alcoxy(C₁-C₈)carbonyle ;
- 25
- deux radicaux R² portés par des atomes de carbone adjacents, peuvent former ensemble avec lesdits atomes de carbone, un cycle comprenant de 5 à 8 chaînons,
 - deux radicaux R² portés par un même atome de carbone peuvent former un groupement =CH-R' avec R' représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₉ linéaire ou ramifié en C₃-C₉ ;
- 30
- n est un nombre entier allant de 0 à 4 ; au cas où n est inférieur à 4, le ou les atomes de carbone non substitués portent un ou deux atomes d'hydrogène ;
- * R³, R⁴, indépendamment les uns des autres, représentent
 - un atome d'hydrogène,
 - un atome d'halogène,

- un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₀, ramifié C₃-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₈, atomes d'halogène.
- un radical alcényle linéaire en C₂-C₁₀, ramifié en C₃-C₁₀ ;
- un radical alcoxy en C₁-C₈.

5 L'invention a également pour objet un procédé de coloration mettant en œuvre la composition de l'invention en présence d'au moins un agent oxydant chimique, et des dispositifs à plusieurs compartiments permettant la mise en œuvre de la composition de l'invention.

10 Ainsi la mise en œuvre de la composition de coloration selon l'invention en présence d'au moins un agent oxydant chimique conduit à des colorations puissantes, intenses, chromatiques et/ou peu sélectives, c'est-à-dire des colorations qui sont homogènes le long de la fibre.

L'invention permet également de couvrir particulièrement bien les fibres kératiniques à leur racine notamment jusqu'à trois centimètres de la base desdites fibres.

15 De plus les couleurs obtenues après traitement des fibres restent stables en particulier vis-à-vis de la lumière.

L'invention permet également de réduire les quantités d'agents actifs de l'invention tels que les colorants et/ou les agents alcalinisant et/ou les agents oxydants sans perte en efficacité tinctoriale de la composition.

20 Par ailleurs, les procédés selon l'invention mettent en œuvre des formulations moins malodorantes lors de leur application sur les cheveux ou lors de leur préparation.

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

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

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

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

30 **Corps gras :**

Ainsi que cela a été mentionné, la composition de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras.

35 Par « *corps gras* », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le

dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.

De préférence les corps gras de l'invention ne contiennent pas de groupements acide carboxylique salifiés ou non (COOH ou COO⁻). Particulièrement les corps gras de l'invention ne sont ni polyoxyalkylénés ni polyglycérolés.

Par « *huile* » on entend un « *corps gras* » qui est liquide à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg).

On entend par « *huile non siliconée* » une huile ne contenant pas d'atome de silicium (Si) et une « *huile siliconée* » une huile contenant au moins un atome de silicium.

Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les alcanes en C₆-C₁₆, les huiles non siliconées d'origine animale, végétale minérale ou synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les cires non siliconées, les silicones.

Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant 6 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

En ce qui concerne les alcanes en C₆-C₁₆, ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le dodécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane.

Comme huiles d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène.
- les huiles triglycérides d'origine végétale ou synthétique, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol[®] 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité.
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, de plus de 16 atomes de carbone, tels que les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam[®].
- les huiles fluorées comme le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC[®] PC1" et "FLUTEC[®] PC3" par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus

sous les dénominations de "PF 5050[®]" et "PF 5060[®]" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination "FORALKYL[®]" par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la
 5 dénomination "PF 5052[®]" par la Société 3M.

Les alcools gras convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool
 10 cétylstéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique.

En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras, avantageusement différents des triglycérides mentionnés auparavant ; on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆
 15 et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆, le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 10.

Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en C₁₂-
 20 C₁₅ ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de
 25 myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, de mirystyle, de stéaryle le stéarate d'hexyle, le stéarate de
 30 butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C₄-C₂₂ et d'alcools en C₁-C₂₂ et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C₂-C₂₆.

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undécylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de

pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprâte de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctylodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisononate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol.

Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'éthyle, d'isopropyle, de myristyle, de cétyle, de stéaryle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octylodécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octylodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexylodécyle et l'isonononate d'isononyle, l'octanoate de cétyle.

La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C_6-C_{30} , de préférence en $C_{12}-C_{22}$. Il est rappelé que l'on entend par « *sucres* », des composés hydrocarbonés oxygénés qui possèdent plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonction aldéhyde ou cétone, et qui comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

Comme sucres convenables, on peut citer par exemple le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose, et leurs dérivés notamment alkylés, tels que les dérivés méthylés comme le méthylglucose.

Les esters de sucres et d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits auparavant et d'acides gras en C_6-C_{30} , de préférence en $C_{12}-C_{22}$, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

Les esters selon cette variante peuvent être également choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges.

Ces esters peuvent être par exemple des oléate, laurate, palmitate, myristate, béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linoléate, caprate, arachidonates, ou leurs mélanges comme notamment les esters mixtes oléo-palmitate, oléo-stéarate, palmito-stéarate.

Plus particulièrement, on utilise les mono- et di- esters et notamment les mono- ou di- oléate, stéarate, béhénate, oléopalmitate, linoléate, linoléate, oléostéarate, de saccharose, de glucose ou de méthylglucose.

On peut citer à titre d'exemple le produit vendu sous la dénomination Glucate® DO par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.

On peut aussi citer à titre d'exemples d'esters ou de mélanges d'esters de sucre d'acide gras :

5 - les produits vendus sous les dénominations F160, F140, F110, F90, F70, SL40 par la société Crodesta, désignant respectivement les palmito-stéarates de sucrose formés de 73 % de monoester et 27 % de di- et tri-ester, de 61 % de monoester et 39 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 52 % de monoester et 48 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 45 % de monoester et 55 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 39 % de monoester et 61 % de di-, tri-, et tétra-ester, et le mono-laurate de sucrose;

10 - les produits vendus sous la dénomination Ryoto Sugar Esters par exemple référencés B370 et correspondant au béhénate de saccharose formé de 20 % de monoester et 80 % de di-triester-polyester;

- le mono-di-palmito-stéarate de sucrose commercialisé par la société Goldschmidt sous la dénomination Tegosoft® PSE.

15 La ou les cires non siliconées sont choisies notamment parmi la cire de Carnauba, la cire de Candelila, et la cire d'Alfa, la cire de paraffine, l'ozokérite, les cires végétales comme la cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée ou les cires absolues de fleurs telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la société BERTIN (France), les cires animales comme les cires d'abeilles, ou les cires d'abeilles modifiées (cerabellina) ; d'autres cires ou matières premières cireuses utilisables selon l'invention
20 sont notamment les cires marines telles que celle vendue par la Société SOPHIM sous la référence M82, les cires de polyéthylène ou de polyoléfines en général.

Les silicones utilisables dans les compositions cosmétiques de la présente invention, sont des silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de $5 \cdot 10^{-6}$ à
25 $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C et de préférence $1 \cdot 10^{-5}$ à $1 \text{ m}^2/\text{s}$.

Les silicones utilisables conformément à l'invention peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polysiloxanes organo-modifiés comportant au
30 moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements poly(oxyalkylène), les groupements aminés et les groupements alcoxy.

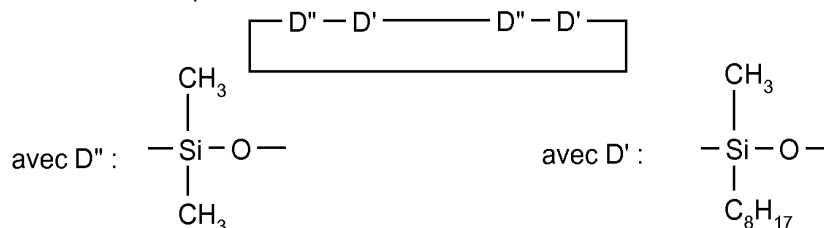
Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

35 Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C , et plus particulièrement encore parmi:

(i) les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7, de préférence de 4 à 5 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane

commercialisé notamment sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7207 par UNION CARBIDE ou SILBIONE® 70045 V2 par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7158 par UNION CARBIDE, et SILBIONE® 70045 V5 par RHODIA, ainsi que leurs mélanges.

- 5 On peut également citer les cyclopolymères du type diméthylsiloxanes/méthylalkylsiloxane, tel que la SILICONE VOLATILE® FZ 3109 commercialisée par la société UNION CARBIDE, de formule :



- 10 On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

- 15 (ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à $5.10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ à 25°C . Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

- 20 On utilise de préférence des polydialkylsiloxanes non volatiles, des gommes et des résines de polydialkylsiloxanes, des polyorganosiloxanes modifiés par les groupements organofonctionnels ci-dessus ainsi que leurs mélanges.

- 25 Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl. La viscosité des silicones est mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Appendice C.

Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :

- 30 - les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
 - les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;
 - les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité $60\,000 \text{mm}^2/\text{s}$;

- les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de diméthiconol (CTFA), tels que les huiles de la
5 série 48 de la société RHODIA.

Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C₁-C₂₀) siloxanes.

Les gommages de silicone utilisables conformément à l'invention sont notamment des
10 polydialkylsiloxanes, de préférence des polydiméthylsiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les polyisobutylènes, le chlorure de
15 méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécane ou leurs mélanges.

Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou diméthiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique également appelé
20 cyclométhicone (CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;

- les mélanges d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en
25 nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;

- les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société
30 GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m²/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5.10⁻⁶m²/s. Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une huile SF 96.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention sont des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les motifs :

35 $R_2SiO_{2/2}$, $R_3SiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$ et $SiO_{4/2}$

dans lesquelles R représente un alkyl possédant 1 à 16 atomes de carbone. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un groupe alkyle inférieur en C₁-C₄, plus particulièrement méthyle.

On peut citer parmi ces résines le produit commercialisé sous la dénomination "DOW CORNING 593" ou ceux commercialisés sous les dénominations "SILICONE FLUID SS 4230 et SS 4267" par la société GENERAL ELECTRIC et qui sont des silicones de structure diméthyl/triméthyl siloxane.

5 On peut également citer les résines du type triméthylsiloxysilicate commercialisées notamment sous les dénominations X22-4914, X21-5034 et X21-5037 par la société SHIN-ETSU.

10 Les silicones organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné.

15 Outre, les silicones décrites ci-dessus les silicones organomodifiées peuvent être des polydiaryl siloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkylarylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment.

Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de 1.10^{-5} à $5.10^{-2}m^2/s$ à $25^{\circ}C$.

20 Parmi ces polyalkylarylsiloxanes on peut citer à titre d'exemple les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

- . les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;
- . les huiles des séries RHODORSIL® 70 633 et 763 de RHODIA ;
- . l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- . les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- 25 . les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000;
- . certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.

Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

30 - des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en C_6-C_{24} tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C_{12})-méthicone copolyol commercialisée par la société DOW
35 CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

- des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou

939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C₁-C₄ ;

- des groupements alcoylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX®
- 5 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT.

De préférence, les corps gras ne comprennent pas de motif oxyalkyléné en C₂-C₃ ni de motif glycérolé.

Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les composés liquides ou pâteux à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique.

- 10 De préférence, le corps gras est un composé liquide à la température de 25°C et à la pression atmosphérique.

Les corps gras sont avantageusement choisis parmi les alcanes en C₆-C₁₆, les huiles non siliconées d'origine végétale, minérale ou synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les silicones, ou leurs mélanges.

- 15 De préférence, le corps gras est choisi parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides ou leurs mélanges.

Mieux encore le corps gras est choisi parmi l'huile de vaseline et les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes.

- 20 La composition selon l'invention comprend au moins 25 % en poids de corps gras.

La composition selon l'invention présente plus particulièrement une teneur en corps gras allant de 25 à 80 % en poids, de préférence de 30 à 70 % en poids, encore plus avantageusement de 30 à 60 % en poids, par rapport au poids de la composition.

25 **Tensioactifs :**

La composition de l'invention comprend également un ou plusieurs tensioactifs.

Particulièrement, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs anioniques, amphotères, zwitterioniques, cationiques ou nonioniques, et préférentiellement non ioniques.

- 30 On entend par «*agent tensioactif anionique*», un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupement
- C(O)OH, -C(O)O⁻, -SO₃H, -S(O)₂O⁻, -OS(O)₂OH, -OS(O)₂O⁻, -P(O)OH₂, -P(O)₂O⁻, -P(O)O₂⁻, -P(OH)₂, =P(O)OH, -P(OH)O⁻, =P(O)O⁻, =POH, =PO⁻, les parties anioniques
- 35 comprenant un contre ion cationique tel que un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou un ammonium.

A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates, les

alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alpha-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les acylsarcosinates, les acylglutamates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et
5 les N-acyltaurates, les sels de monoesters d'alkyle et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques, les acyllactylates, les sels d'acides D-galactoside-uroniques, les sels d'acides alkyl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl aryl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl amidoéther-carboxyliques, et les formes non salifiées correspondantes de tous ces composés, les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de
10 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant un groupe phényle.

Ces composés peuvent être oxyéthylénés et comportent alors de préférence de 1 à 50 motifs oxyde d'éthylène.

Les sels de monoesters d'alkyle en C₆-C₂₄ et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques peuvent être choisis parmi les polyglycoside-citrates d'alkyle en C₆-
15 C₂₄, les polyglycosides-tartrates d'alkyle en C₆-C₂₄ et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle en C₆-C₂₄.

Lorsque l'agent ou les agents tensioactifs anioniques sont sous forme de sel, il(s) peu(ven)t être choisi(s) parmi les sels de métaux alcalins tels que le sel de sodium ou de potassium et de préférence de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines et en
20 particulier d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux tel que les sels de magnésium.

A titre d'exemple de sels d'aminoalcools, on peut citer notamment les sels de mono-, di- et triéthanolamine, les sels de mono-, di- ou triisopropanolamine, les sels de 2-amino-2-méthyl-1-propanol, 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol et tris(hydroxy-
25 méthyl)amino méthane.

On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.

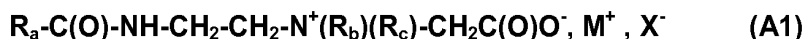
Parmi les agents tensioactifs anioniques cités, on préfère utiliser les alkyl(C₆-C₂₄)sulfates, les alkyl(C₆-C₂₄)éthersulfates comprenant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de
30 métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.

En particulier, on préfère utiliser les alkyl(C₁₂-C₂₀)sulfates, les alkyl(C₁₂-C₂₀)éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés. Mieux encore, on préfère utiliser le lauryl éther sulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène.
35

Le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, de préférence non siliconés, utilisables dans la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éventuellement quaternisées, dans

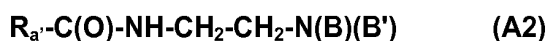
lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut citer en particulier les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les sulfobétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines et les alkyl(C₈-C₂₀)-amidalkyl(C₆-C₈)sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, éventuellement quaternisées utilisables, tels que définis ci-dessus, on peut également citer les composés de structures respectives **(A1)** et **(A2)** suivantes :



10 Formule **(A1)** dans laquelle :

- **R_a** représente un groupe alkyle ou alcényle en C₁₀-C₃₀ dérivé d'un acide R_aCOOH, de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle ;
- **R_b** représente un groupe bêta-hydroxyéthyle ; et
- 15 ▪ **R_c** représente un groupe carboxyméthyle ;
- **M⁺** représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin, alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique, et
- **X⁻**, représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate ; ou alors **M⁺** et **X⁻** sont absents ;



Formule **(A2)** dans laquelle :

- **B** représente le groupe **-CH₂-CH₂-O-X'** ;
- 25 ▪ **B'** représente le groupe **-(CH₂)_zY'**, avec z = 1 ou 2 ;
- **X'** représente le groupe **-CH₂-C(O)OH**, **-CH₂-C(O)OZ'**, **-CH₂-CH₂-C(O)OH**, **-CH₂-CH₂-C(O)OZ'**, ou un atome d'hydrogène ;
- **Y'** représente le groupe **-C(O)OH**, **-C(O)OZ'**, **-CH₂-CH(OH)-SO₃H** ou le groupe **-CH₂-CH(OH)-SO₃-Z'** ;
- 30 ▪ **Z'** représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
- **R_a'** représente un groupe alkyle ou alcényle en C₁₀-C₃₀ d'un acide R_a-C(O)OH de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C₁₇ et sa forme iso, un groupe en C₁₇
- 35 insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5^{ème} édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium,

caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

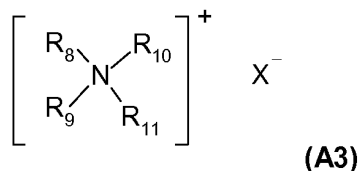
A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacétate commercialisé par la société RHODIA sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré.

5 Parmi les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes tel que la cocobétaïne, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaïnes tel que la cocamidopropylbétaïne, et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi la cocamidopropylbétaïne et la cocobétaïne.

10 Le ou les agents tensioactifs cationiques utilisables dans la composition selon l'invention comprennent par exemple les sels d'amines grasses primaire, secondaire ou tertiaire, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

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

15 - ceux répondant à la formule générale (A3) suivante :



Formule (A3) dans laquelle :

- R₈ à R₁₁, identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel que aryle ou alkylaryle, étant entendu qu'au moins un des groupes R₈ à R₁₁ comportent de 8 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 24 atomes de carbone ; et
- X⁻, représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate.

Les groupes aliphatiques de R₈ à R₁₁ peuvent en outre comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes.

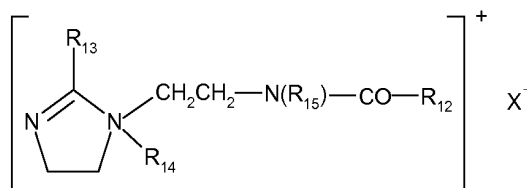
30 Les groupes aliphatiques de R₈ à R₁₁ sont par exemple choisis parmi les groupes alkyle en C₁-C₃₀, alcoxy en C₁-C₃₀, polyoxyalkylène (C₂-C₆), alkylamide en C₁-C₃₀, alkyl(C₁₂-C₂₂)amidoalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁₂-C₂₂)acétate, et hydroxyalkyle en C₁-C₃₀, X⁻ est un contre ion anionique choisi parmi les halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates.

35 Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (A3), on préfère d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle

comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényl triméthylammonium, de distéaryldiméthyl-ammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium ou le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylammonium, ou encore, enfin, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl-(myristyl acétate)-ammonium commercialisé sous la dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK ;

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline, comme par exemple ceux de formule

10 **(A4)** suivante :



(A4)

Formule **(A4)** dans laquelle :

▪ **R**₁₂ représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif ;

15 ▪ **R**₁₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone ;

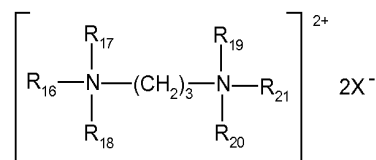
▪ **R**₁₄ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

▪ **R**₁₅ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

20 ▪ **X**⁻ représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates.

De préférence, **R**₁₂ et **R**₁₃ désignent un mélange de groupes alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, **R**₁₄ désigne un groupe méthyle, **R**₁₅ désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT® W 75 par la société REWO ;

- les sels de di- ou de triammonium quaternaire en particulier de formule **(A5)** suivante :



(A5)

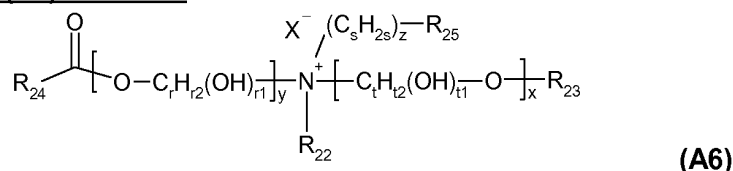
Formule **(A5)** dans laquelle :

30 ▪ **R**₁₆ désigne un groupe alkyle comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, éventuellement hydroxylé et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène ;

- R_{17} est choisi parmi l'hydrogène, un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe $-(CH_2)_3-N^+(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a}), X^-$;
- $R_{16a}, R_{17a}, R_{18a}, R_{18}, R_{19}, R_{20}$ et R_{21} , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et
- 5 ▪ X^- , identiques ou différents, représentent un contre ion anionique organique ou inorganique, tels que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C_1-C_4)sulfates, alkyl(C_1-C_4)- ou alkyl(C_1-C_4)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate.

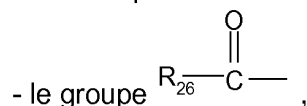
De tels composés sont par exemple le Finquat CT-P proposé par la société
10 FINETEX (Quaternium 89), le Finquat CT proposé par la société FINETEX (Quaternium 75) ;

les sels d'ammonium quaternaire contenant une ou plusieurs fonctions esters, tels que ceux de formule (A6) suivante :



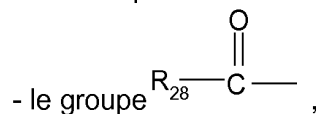
15 Formule (A6) dans laquelle :

- R_{22} est choisi parmi les groupes alkyles en C_1-C_6 et les groupes hydroxyalkyle ou dihydroxyalkyle en C_1-C_6 ,
- R_{23} est choisi parmi :



- 20 - le groupe R_{26} hydrocarbonés en C_1-C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,

- R_{25} est choisi parmi :



- 25 - le groupe R_{28} hydrocarbonés en C_1-C_6 , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,

- R_{24}, R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_7-C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;

- 30 ▪ r, s et t , identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6,
▪ $r1$ et $t1$ identiques ou différents, valant 0 ou 1 avec $r2+r1=2r$ et $t1+t2=2t$
▪ y est un entier valant de 1 à 10,
▪ x et z , identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10,

- X^- représente un contre ion anionique, organique ou inorganique, sous réserve que la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R_{23} désigne R_{27} et que lorsque z vaut 0 alors R_{25} désigne R_{29} .

Les groupes alkyles R_{22} peuvent être linéaires ou ramifiés, et plus particulièrement
5 linéaires.

De préférence, R_{22} désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.

Avantageusement, la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 10.

Lorsque R_{23} est un groupe R_{27} hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22
10 atomes de carbone, ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque R_{25} est un groupe R_{29} hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement, R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les
15 groupes hydrocarbonés en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

De préférence, x et z , identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement, y est égal à 1.

De préférence, r , s et t , identiques ou différents, valent 2 ou 3, et encore plus
20 particulièrement sont égaux à 2.

Le contre ion anionique X^- est de préférence un halogénure, tel que chlorure, bromure ou iodure ; un alkyl(C_1 - C_4)sulfate ; alkyl(C_1 - C_4)- ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible
25 avec l'ammonium à fonction ester.

Le contre ion anionique X^- est encore plus particulièrement le chlorure, le méthylsulfate ou l'éthylsulfate.

On utilise plus particulièrement dans la composition selon l'invention, les sels d'ammonium de formule **(A6)** dans laquelle :

- 30
- R_{22} désigne un groupe méthyle ou éthyle,
 - x et y sont égaux à 1,
 - z est égal à 0 ou 1,
 - r , s et t sont égaux à 2,
 - R_{23} est choisi parmi :

- 35
- le groupe $R_{26}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
 - les groupes méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C_{14} - C_{22} ,
 - l'atome d'hydrogène,

- R_{25} est choisi parmi :

- le groupe $R_{28}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
- l'atome d'hydrogène,

5 - R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en $C_{13}-C_{17}$, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyle et alcényle en $C_{13}-C_{17}$, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

10 On peut citer par exemple parmi les composés de formule **(A6)** les sels, notamment le chlorure ou le méthylsulfate, de diacyloxyéthyltriméthylammonium, de diacyloxyéthylhydroxyéthylméthylammonium, de monoacyloxyéthylhydroxyéthylméthylammonium, de triacyloxyéthylméthylammonium, de monoacyloxy éthylhydroxy éthyltriméthylammonium, et leurs mélanges. Les groupes acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme 15 l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs groupes acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges 20 d'acides gras d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle, de préférence de méthyle ou d'éthyle, un sulfate de dialkyle, de préférence de méthyle ou d'éthyle, le méthanesulfonate de méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

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

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

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

On peut utiliser le chlorure de behenoylhydroxypropyltriméthylammonium proposé par KAO sous la dénomination Quatarmin BTC 131.

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

Parmi les agents tensioactifs cationiques pouvant être présents dans la composition selon l'invention, on préfère plus particulièrement choisir les sels de cétyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le chlorure de

5 béhényltriméthylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium, et leurs mélanges.

Des exemples d'agents tensioactifs non-ioniques utilisables dans la composition utilisée selon l'invention sont décrits par exemple dans "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178. Ils sont

10 choisis notamment parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C₁-C₂₀)phénols, ces composés étant polyéthoxylés, polypropoxylés et/ou polyglycérólés, et ayant au moins une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30.

15 On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les esters d'acides gras et de sorbitan éventuellement oxyéthylénés, les esters d'acides gras et de saccharose, les esters d'acides gras polyoxyalkylénés, les alkylpolyglycosides éventuellement oxyalkylénés, les esters d'alkylglucosides, les dérivés de N-alkylglucamine et de N-acyl-méthylglucamine, les aldobionamides et les oxydes

20 d'amine.

Les tensioactifs non ioniques sont plus particulièrement choisis parmi les tensioactifs non ioniques mono ou poly- oxyalkylénés, mono- ou poly- glycérolés. Les motifs oxyalkylénés sont plus particulièrement des motifs oxyéthylénés, oxypropylénés, ou leur combinaison, de préférence oxyéthylénés.

25 A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, on peut citer :

- les alkyl(C₈-C₂₄)phénols oxyalkylénés ;
- les alcools en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les amides, en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols ;

30

- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés ;
- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non ;
- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, entre autres, seuls

35

- ou en mélanges.
- Les silicones oxyéthylénées et/ou oxypropylénées.

Les tensioactifs présentant un nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 50, de préférence entre 2 et

30. De manière avantageuse, les tensioactifs non ioniques ne comprennent pas de motifs oxypropylénés.

Conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés sont choisis parmi les alcools en C₈-C₃₀, oxyéthylénés comprenant
5 de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène.

A titre d'exemple de tensioactifs non ioniques mono- ou poly- glycérolés, on utilise de préférence les alcools en C₈-C₄₀, mono- ou poly- glycérolés.

10 En particulier, les alcools en C₈-C₄₀ mono- ou poly- glycérolés correspondent à la formule **(A8)** suivante :



Formule **(A8)** dans laquelle :

- **R₂₉** représente un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C₈-C₄₀, de
15 préférence en C₈-C₃₀ ; et
- **m** représente un nombre allant de 1 à 30 et de préférence de 1 à 10.

A titre d'exemple de composés de formule **(A7)** convenables dans le cadre de l'invention, on peut citer, l'alcool laurique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), l'alcool laurique à 1,5 moles de glycérol, l'alcool oléique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), l'alcool oléique à 2 moles de glycérol (Nom INCI : POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), l'alcool cétéarylique à 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique à 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique à 6 moles de glycérol, et l'octadécanol à 6 moles de glycérol.

L'alcool de formule **(A8)** peut représenter un mélange d'alcools au même titre que
25 la valeur de m représente une valeur statistique, ce qui signifie que dans un produit commercial peuvent coexister plusieurs espèces d'alcools gras polyglycérolés sous forme d'un mélange.

Parmi les alcools mono- ou poly-glycérolés, on préfère plus particulièrement utiliser l'alcool en C₈/C₁₀ à une mole de glycérol, l'alcool en C₁₀/C₁₂ à 1 mole de glycérol et
30 l'alcool en C₁₂ à 1,5 mole de glycérol.

De préférence, le tensioactif mis en œuvre dans le procédé de l'invention dans la composition est un tensioactif non ionique mono ou poly- oxyalkyléné, particulièrement mono ou poly- oxyéthylénés, mono ou poly- oxypropylénés, ou leur combinaison, plus particulièrement mono ou poly- oxyéthylénés.

35 De préférence, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques ou parmi les tensioactifs anioniques. Plus particulièrement, le ou les tensioactifs présents dans la composition sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques.

Encore plus préférentiellement les tensioactifs non ioniques sont choisis parmi les esters de sorbitol polyoxyéthylénés, les alcools gras polyoxyéthylénés et leurs mélanges.

Dans la composition de l'invention la quantité du ou des agents tensioactifs dans la composition varie de préférence de 0,1 à 50 % en poids, mieux encore de 0,5 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition

5 **Bases d'oxydation :**

La composition de l'invention comprend une ou plusieurs bases d'oxydation choisies notamment parmi les bases hétérocycliques, les bases benzéniques et leurs sels;

10 Les bases d'oxydation benzéniques selon l'invention sont particulièrement choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, et leurs sels d'addition.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl
15 paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl
20 paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la
25 N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- β -hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

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

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl)

tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition.

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

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

15 Les bases hétérocycliques selon l'invention, sont plus particulièrement choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques et leurs sels d'addition.

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

20 D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans le procédé de coloration selon l'invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs sels d'addition.

35 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-

diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2
 5 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl
 10 pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino
 15 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition. On peut aussi utiliser le 4-5-diamino 1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

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

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

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

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

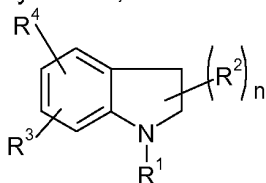
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins une base d'oxydation hétérocyclique.

La ou les bases d'oxydation selon l'invention représentent chacune avantagement de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition **(B)**, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition **(B)**.

Coupleurs indoliniques de formule (B8) :

La composition selon l'invention comprend un ou plusieurs coupleurs indoliniques.

10 Comme indiqué précédemment, ce ou ces coupleurs sont choisis parmi ceux de formule **(B8)** ainsi que leurs sels, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs hydrates ;



(B8), formule dans laquelle :

* R¹ représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₁₀ ou alcényle en C₂-C₁₀, linéaire ; un radical alkyle ou alcényle ramifié en C₃-C₈ ou cyclique comprenant de 3 à 8 chaînons et comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturations ; un ou plusieurs des atomes de carbone du radical alkyle ou alcényle pouvant être remplacé(s) par au moins un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂ ; un ou plusieurs des atomes de carbone du radical alkyle ou alcényle pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ;

* R², indépendamment les uns des autres, représentent :

- un atome d'halogène ;
- un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₀, ramifié C₃-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄ ;
- 25 • un radical alcényle linéaire en C₂-C₁₀, ramifié en C₃-C₁₀ ; ledit radical étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄, le radical étant relié à l'hétérocycle par l'intermédiaire d'une liaison simple carbone-carbone ;
- un groupe carboxy, alcoxy(C₁-C₈)carbonyle ;
- 30 • deux radicaux R² portés par des atomes de carbone adjacents, peuvent former ensemble avec lesdits atomes de carbone, un cycle comprenant de 5 à 8 chaînons,
- deux radicaux R² portés par un même atome de carbone peuvent former un groupement =CH-R' avec R' représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₉ linéaire ou ramifié en C₃-C₉ ;

- n est un nombre entier allant de 0 à 4 ; au cas où n est inférieur à 4, le ou les atomes de carbone non substitués portent un ou deux atomes d'hydrogène ;
- * R³, R⁴, indépendamment les uns des autres, représentent
 - un atome d'hydrogène,
 - 5 • un atome d'halogène,
 - un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₀, ramifié C₃-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₈, atomes d'halogène.
 - un radical alcényle linéaire en C₂-C₁₀, ramifié en C₃-C₁₀ ;
 - un radical alcoxy en C₁-C₈.

10

Il est à noter que carboxy signifie -COOM avec M représentant un atome d'hydrogène ou un cation issu de métal alcalin, alcalino-terreux, ou un cation organique tel qu'ammonium.

- 15 Selon une variante préférée de l'invention, le ou les coupleurs dérivés de phénol de formule **(B8)** sont choisis parmi ceux dans lesquels :

* R¹ représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifié en C₃-C₈ ;

* R², indépendamment les uns des autres, représentent :

- 20 • un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₀, ramifié C₃-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄ ;
- un groupe carboxy, alcoxy(C₁-C₈)carbonyle ;
- deux radicaux R² portés par des atomes de carbone adjacents, peuvent former ensemble avec lesdits atomes de carbone, un cycle comprenant de 5 à 8 chaînons,
- 25 • deux radicaux R² portés par un même atome de carbone peuvent former un groupement =CH₂ ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; au cas où n est inférieur à 4, le ou les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène ;

* R³, R⁴, indépendamment les uns des autres, représentent

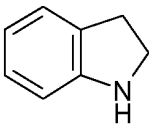
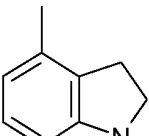
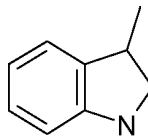
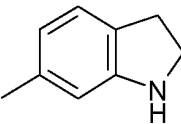
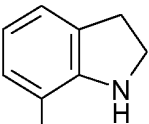
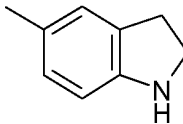
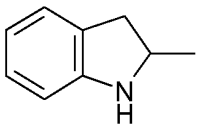
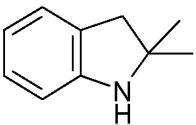
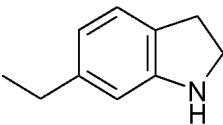
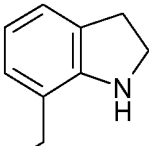
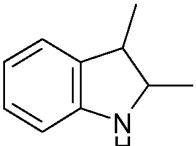
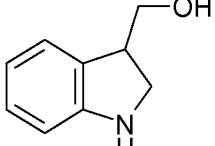
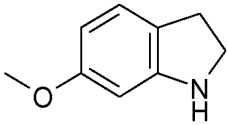
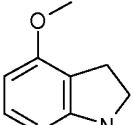
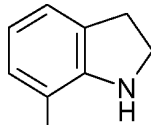
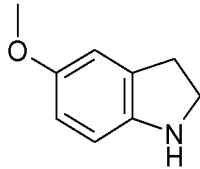
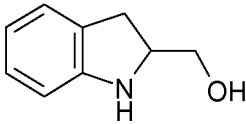
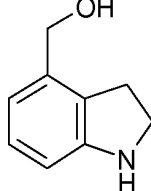
- 30 • un atome d'hydrogène ;
- un atome de brome, de chlore ;
- un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₀, ramifié C₃-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₈, atomes de fluor ;
- un radical alcoxy en C₁-C₈.

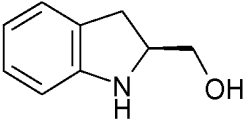
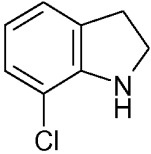
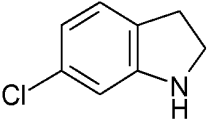
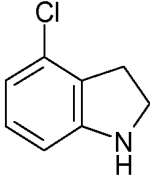
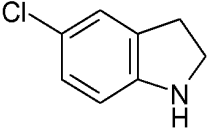
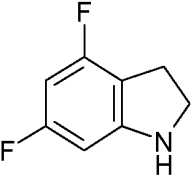
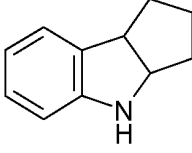
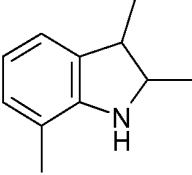
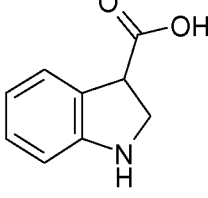
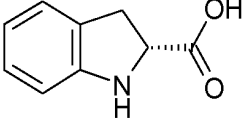
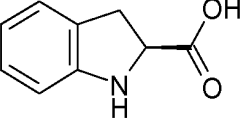
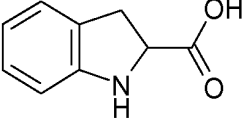
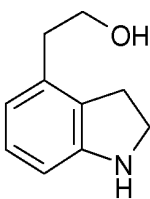
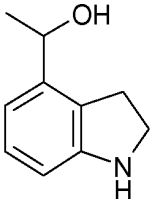
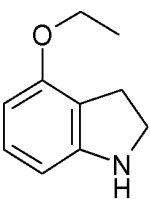
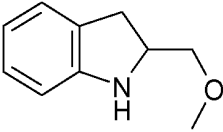
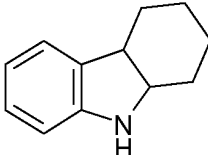
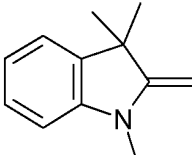
35

Selon une première variante de l'invention, R³ désigne un atome d'hydrogène.

Conformément à une deuxième variante, n désigne 0 ou 1 ou 2. Ces deux variantes peuvent en outre être combinées.

De préférence, le ou les coupleurs indoliniques de formule **(B8)** sont choisis parmi les composés suivants, ainsi que leurs sels, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs hydrates :

		
30922-25-9 Indoline	62108-16-1 4-methyl-Indoline	4375-15-9 3-methyl-Indoline
		
86911-82-2 6-methyl-Indoline	65673-86-1 7-methyl-Indoline	65826-95-1 5-methyl-Indoline
		
6872-06-6 2-methyl-Indoline	18023-30-8 2,2-dimethyl-Indoline	162716-49-6 6-ethyl-Indoline
		
196303-47-6 7-ethyl-Indoline	22120-50-9 2,3-dimethyl-Indoline	936829-06-0 (indolin-3-yl)methanol
		
7556-47-0 6-methoxy-Indoline	7555-94-4 4-methoxy-Indoline	334986-99-1 7-methoxy-Indoline
		
21857-45-4 5-methoxy-Indoline	27640-31-9 2,3-dihydro-1h-indol-2-ylmethanol	905274-11-5 (indolin-4-yl)methanol

		
27640-33-1 (s)-(+)-2-indolinemethanol	114144-22-8 7-chloroindoline	52537-00-5 6-chloroindoline
		
41910-64-9 4-chloroindoline	25658-80-4 5-chloroindoline	199526-98-2 4,6-difluoroindoline
		
80278-94-0 1,2,3,3a,4,8b-hexahydrocyclopenta[b]indole	41652-83-9 2,3,7-trimethylindoline	39891-70-8 indoline-3-carboxylic acid
		
79815-20-6 (r)-(+)-indoline-2-carboxylic acid	79815-20-6 (s)-(-)-indoline-2-carboxylic acid	16851-56-2 indoline-2-carboxylic acid
		
127693-39-4 1h-indole-4-ethanol, 2,3-dihydro-	181820-53-1 1h-indole-4-methanol, 2,3-dihydro-alpha-methyl-	220657-56-7 4-ethoxy-Indoline
		
365250-59-5 2-	1775-86-6 2,3,4,4a,9,9a-	118-12-7 1,3,3-trimethyl-2-

(methoxymethyl)indoline	hexahydro-1h-carbazole	methyleneindoline
87234-77-3 5-methoxy-3,3-dimethylindoline	15937-07-2 5,6-dimethoxy-Indoline	905274-07-9 4-(trifluoromethyl)-indoline
181513-29-1 6-(trifluoromethyl)indoline	50501-07-0 ethyl indoline-2-carboxylate	63839-24-7 6-bromoindoline
86626-38-2 4-bromoindoline		

De préférence, R¹ désigne un atome d'hydrogène.

Le ou les coupleurs indoliniques de formule **(B8)**, représentent chacun
5 avantageusement de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition de l'invention.

Coupleurs additionnels :

10 La composition de l'invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des coupleurs indoliniques de formule **(B8)**.

Parmi ces coupleurs additionnels, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

15 A titre d'exemple, on peut citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino

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

Le ou les coupleurs additionnels, représentent chacun avantageusement de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition de l'invention.

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

20 **Colorants additionnels :**

La composition de l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs colorants directs.

Ces derniers sont plus particulièrement choisis parmi les espèces ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques. Ces colorants directs peuvent être synthétique ou d'origine naturelle.

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

Plus particulièrement, les colorants azoïques comprennent une fonction -N=N- dont les deux atomes d'azote ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il n'est toutefois pas exclu que l'un des deux atomes d'azote de l'enchaînement -N=N- soit engagé dans un cycle.

Les colorants de la famille des méthines sont plus particulièrement des composés comprenant au moins un enchaînement choisi parmi $>C=C<$ et $-N=C<$ dont les deux atomes ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il est toutefois précisé que l'un des atomes d'azote ou de carbone des enchaînements peut être engagé dans un cycle. Plus particulièrement, les colorants de cette famille sont issus de composés de type méthine, azométhine, mono- et di- arylméthane, indoamines (ou diphénylaminés),

indophénols, indoanilines, carbocyanines, azacabocyanines et leurs isomères, diazocarbocyanines et leurs isomères, tétraazocarbocyanines, hémicyanines

Concernant les colorants de la famille des carbonyles, on peut citer par exemple les colorants choisis parmi les acridone, benzoquinone, anthraquinone, naphthoquinone, 5 benzanthrone, anthranthrone, pyranthrone, pyrazolanthrone, pyrimidinoanthrone, flavanthrone, idanthrone, flavone, (iso)violanthrone, isoindolinone, benzimidazolone, isoquinolinone, anthrapyridone, pyrazoloquinazolone, périnone, quinacridone, quinophthalone, indigoïde, thioindigo, naphthalimide, anthrapyrimidine, dicétopyrrolopyrrole, coumarine.

10 Concernant les colorants de la famille des azines cycliques, on peut citer notamment les azine, xanthène, thioxanthène, fluorindine, acridine, (di)oxazine, (di)thiazine, pyronine.

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

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

A titre d'exemple de colorants directs particulièrement convenables, on peut citer 20 les colorants nitrés de la série benzénique ; les colorants directs azoïques ; azométhiniques ; méthiniques ; les azocarbocyanines comme les tétraazocarbocyanines (tétraazapentaméthines) ; les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques ; les colorants directs aziniques ; xanthéniques ; triarylméthaniques ; indoaminiques ; indigoïdes ; 25 phtalocyanines, porphyrines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions 30 contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs représentent plus particulièrement de 0,0001 à 10% en poids du poids total de la composition, et de 35 préférence de 0,005 à 5% en poids.

Les agents alcalinisants :

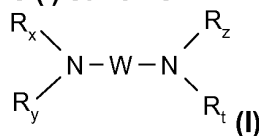
La composition selon l'invention comprend également un ou plusieurs agents alcalinisants.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

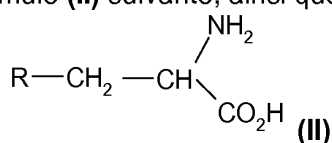
A titre d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine,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

5 thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine.

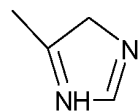
De manière avantageuse, les acides aminés sont des acides aminés basiques comprenant une fonction amine supplémentaire éventuellement incluse dans un cycle ou dans une fonction uréido.

De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à

10 la formule (II) suivante, ainsi que leurs sels :

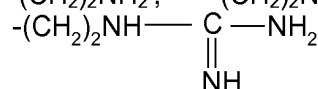


Formule (II) dans laquelle **R** représente un groupe choisi parmi :



; $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$;

$-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$; $-(\text{CH}_2)_2\text{NHCONH}_2$; et



15

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

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les amines organiques de type hétérocycliques. On peut en particulier citer, outre l'histidine déjà mentionnée dans les

20 acides aminés, la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, le benzimidazole.

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

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

30 guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)-éthane-1-sulfonique.

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

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

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

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

Selon un premier mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention, ou encore le procédé selon l'invention ne met pas en œuvre d'ammoniaque ou un de ses sels, en tant qu'agent alcalinisant.

Selon un deuxième mode de réalisation, si la composition ou si le procédé selon l'invention employait l'ammoniaque ou l'un de ses sels en tant qu'agent alcalinisant, sa teneur ne dépasserait avantageusement pas 0,03 % en poids (exprimé en NH_3), de préférence ne dépasserait pas 0,01 % en poids, par rapport au poids de la composition de l'invention.

De préférence, si la composition comprend de l'ammoniaque ou un de ses sels, alors la quantité d'agent(s) alcalinisant(s) autre que l'ammoniaque est supérieure à celle d'ammoniaque (exprimé en NH_3).

Agent oxydant chimique :

La composition de l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

Préférentiellement la composition de l'invention comprend un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

Par agent oxydant chimique on entend un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air. Plus particulièrement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Cet agent oxydant est avantageusement constitué par du peroxyde d'hydrogène et notamment en solution aqueuse (eau oxygénée) dont la concentration peut varier, plus particulièrement de 0,1 à 50% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux de 1 à 15% en poids par rapport au poids de la composition.

De préférence la composition de l'invention ne contient pas de sels peroxygénés.

Solvant :

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C₂-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools ou éthers aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Le ou les solvants, s'ils sont présents, représentent une teneur allant habituellement de 1 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition et de préférence de 5 à 30 % en poids

Autres additifs :

La composition selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration des cheveux, tels que des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges ; des agents épaississants minéraux, et en particulier des charges telles que des argiles, le talc ; des agents épaississants organiques, avec en particulier les épaississants associatifs polymériques anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères; des agents antioxydants ; des agents de pénétration ; des agents séquestrants ; des parfums ; des agents dispersants ; 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 de la composition

La composition peut notamment comprendre un ou plusieurs agents épaississants minéraux choisis parmi les argiles organophiles, les silices pyrogénées, ou leurs mélanges.

L'argile organophile peut être choisie parmi la montmorillonite, la bentonite, l'hectorite, l'attapulgite, la sépiolite, et leurs mélanges. L'argile est de préférence une bentonite ou une hectorite.

Ces argiles peuvent être modifiées avec un composé chimique choisi parmi les amines quaternaires, les amines tertiaires, les acétates aminés, les imidazolines, les savons aminés, les sulfates gras, les alkyl aryl sulfonates, les oxides amines, et leurs mélanges.

Comme argiles organophiles, on peut citer les quaternium-18 bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone 3, Bentone 38, Bentone 38V par la société Rhéox, Tixogel VP par la société United catalyst, Claytone 34, Claytone 40, Claytone XL par la société Southern Clay; les stéaralkonium bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone 27 par la société Rheox, Tixogel LG par la

société United Catalyst, Claytone AF, Claytone APA par la société Southern Clay ; les quaternium-18/benzalkonium bentonite telles que celles vendues sous les dénominations Claytone HT, Claytone PS par la société Southern Clay.

5 Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxhydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui présentent un nombre important de groupements silanol à leur surface. De telles silices hydrophiles sont par exemple commercialisées sous les dénominations "AEROSIL 130®", "AEROSIL 200®", "AEROSIL 255®", "AEROSIL 300®", "AEROSIL 380®" par la
10 société Degussa, "CAB-O-SIL HS-5®", "CAB-O-SIL EH-5®", "CAB-O-SIL LM-130®", "CAB-O-SIL MS-55®", "CAB-O-SIL M-5®" par la société Cabot.

Il est possible de modifier chimiquement la surface de la silice par réaction chimique en vue de diminuer le nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une
15 silice hydrophobe.

Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyl, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6ème édition, 1995). Elles sont par exemple
20 commercialisées sous les références "AEROSIL R812®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-530®" par la société Cabot.

- des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate"
25 selon le CTFA (6ème édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R972®", "AEROSIL R974®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-610®", "CAB-O-SIL TS-720®" par la société Cabot.

La silice pyrogénée présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

30 De préférence, la composition comprend une hectorite, une bentonite organomodifiée ou une silice pyrogénée éventuellement modifiée.

Lorsqu'il est présent, l'agent épaississant minéral représente de 1 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

La composition peut également comprendre un ou plusieurs agents épaississants
35 organiques.

Ces 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 cellulosiques (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 (alkyle, alcényle comprenant au moins 10 atomes de carbone) capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules).

Selon un mode de réalisation particulier, l'épaississant organique est choisi parmi les épaississants cellulosiques (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 de préférence parmi les épaississants cellulosiques avec en particulier l'hydroxyéthylcellulose.

La teneur en agent(s) épaississant(s) organique(s), s'ils sont présents, varie habituellement de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,1 à 5 % en poids.

La composition de l'invention peut se présenter sous diverses formes, comme par exemple une solution, une émulsion (lait ou crème) ou un gel.

20 **Procédé de l'invention :**

La composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention correspond à la composition telle que définie précédemment et exempte d'agent oxydant chimique ; cette composition étant en outre employée en présence d'au moins un agent oxydant chimique.

25 Cette composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention (c'est-à-dire mise en œuvre en présence d'au moins un agent oxydant chimique) est appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides.

Elle est habituellement laissée en place sur les fibres pour une durée, en général, de 1 minute à 1 heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

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

A l'issue du traitement, les fibres kératiniques humaines sont de manière avantageuse rincées à l'eau. Elles peuvent éventuellement faire l'objet d'un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

35 La composition appliquée dans le procédé selon l'invention (c'est-à-dire mise en œuvre en présence d'au moins un oxydant chimique) est en général préparée par mélange d'au moins deux compositions, de préférence de deux ou trois compositions.

Dans une première variante de l'invention, la composition appliquée dans le procédé selon l'invention (donc mise en œuvre avec au moins un agent oxydant chimique) est issue du mélange de deux compositions.

5 En particulier, on mélange une composition **(A)** comprenant au moins une base d'oxydation, au moins un coupleur indolinique de formule **(B8)** et au moins un agent alcalinisant et d'une composition **(B)** comprenant au moins un agent oxydant chimique ; au moins une des compositions **(A)** et **(B)** comprenant au moins un corps gras, au moins un agent tensioactif, la teneur en corps gras de la composition selon l'invention, résultant
10 du mélange des compositions **(A)** et **(B)** comprenant au moins 25 % en poids de corps gras.

Au moins une des compositions **(A)** et **(B)** est de manière avantageuse, aqueuse.

Par composition aqueuse, on entend une composition comprenant au moins 5 % en poids d'eau, par rapport au poids de cette composition.

15 De préférence, une composition aqueuse comprend plus de 10 % en poids d'eau, et de manière encore plus avantageuse plus de 20 % en poids d'eau.

De préférence la composition **(A)** est aqueuse. De préférence la composition **(B)** est également aqueuse.

Dans cette variante la composition **(A)** comprend de préférence au moins 50% en
20 poids de corps gras, et encore plus préférentiellement au moins 50 % en poids de corps gras liquides à la température ambiante (25°C), par rapport au poids de cette composition **(A)**.

De préférence la composition **(A)** est une émulsion, directe (huile dans eau ; H/E) ou inverse (eau dans huile ; E/H), et de préférence directe (H/E).

25 Dans cette variante les compositions **(A)** et **(B)** sont de préférence mélangées dans un rapport pondéral (A)/(B) allant de 0,2 à 10 mieux de 0,5 à 2.

Dans une seconde variante de l'invention, la composition mise en œuvre dans le
30 procédé selon l'invention (donc en présence d'au moins un agent oxydant chimique) est issue du mélange de trois compositions. En particulier, les trois compositions sont aqueuses ou bien encore au moins l'une d'entre elles est anhydre.

Plus particulièrement, on entend, par composition cosmétique anhydre, au sens de l'invention, une composition cosmétique présentant une teneur en eau inférieure à 5% en poids, de préférence inférieure à 2% en poids et de manière encore plus préférée
35 inférieure à 1% en poids, par rapport au poids de ladite composition. Il est à noter que l'eau présente dans la composition est plus particulièrement de « l'eau liée », comme l'eau de cristallisation des sels ou des traces d'eau absorbée par les matières premières utilisées dans la réalisation des compositions selon l'invention.

De préférence, on met en œuvre deux compositions aqueuses (**B'**) et (**C'**) et une composition anhydre (**A'**).

La composition anhydre (**A'**) comprend alors de préférence au moins un corps gras, et plus préférentiellement au moins un corps gras liquide.

5 La composition (**B'**) comprend alors de préférence au moins une base d'oxydation et au moins un coupleur indolinique de formule (**B8**).

La composition (**C'**) comprend alors de préférence au moins un agent oxydant chimique.

10 Selon ce mode préféré de la seconde variante, le ou les agents alcalinisants sont compris dans les compositions (**A'**) et/ou (**B'**) et de préférence uniquement dans la composition (**B'**). En ce qui concerne le ou les agents tensioactifs, ces derniers sont compris dans au moins l'une des compositions (**A'**), (**B'**) et (**C'**).

15 Selon ce mode préféré, la composition selon l'invention, c'est-à-dire issue du mélange des trois compositions (**A'**), (**B'**) et (**C'**), présente une teneur en corps gras d'au moins 25 % en poids de corps gras, par rapport au poids de la composition issue du mélange des trois compositions précitées.

20 Dans cette variante les compositions (**A'**), (**B'**) et (**C'**) sont de préférence mélangées dans un rapport pondéral $[(A')+(B')]/(C')$ allant de 0,2 à 10, plus particulièrement de 0,5 à 2 et dans un rapport pondéral $(A')/(B')$ allant de 0,5 à 10, de préférence de 1 à 5.

Dispositifs :

25 Enfin, l'invention concerne un premier dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant la composition (**A**) telle que décrite ci-dessus et au moins un deuxième compartiment renfermant la composition (**B**) telle que décrite ci-dessus ; les compositions (**A**) et (**B**) des compartiments étant destinées à être mélangées avant application, pour donner une composition selon l'invention ; dont la quantité en corps gras représente au moins 25 % en poids par rapport au poids de la formulation issue du mélange des compositions (**A**) et (**B**).

30 L'invention concerne aussi concerne un second dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant la composition (**A'**) telle que décrite ci dessus et un deuxième compartiment renfermant une composition cosmétique (**B'**) telle que décrite ci dessus et au moins un troisième compartiment
35 comprenant la composition (**C'**) telle que décrite ci dessus , les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant application, pour donner la composition selon l'invention ; la quantité en corps gras dans la composition représentant au moins 25 % en poids par rapport au poids de la composition selon l'invention, c'est-à-dire issue du mélange des compositions (**A'**),(**B'**) et (**C'**).

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

5 EXEMPLES

On prépare les compositions suivantes dans lesquelles les quantités sont exprimées en grammes de matières actives).

Composition A

Huile de vaseline	64,5
Octyl-2 dodécanol	11,5
Hectorite modifiée distearyl dimethyl ammonium	3
Carbonate de propylene	1
Mono-laurate de sorbitane oxyéthyléné (4OE)	11
Distéarate de glycol	8
Alcool laurylique oxyéthyléné (2OE)	1

10

Composition B

Propylène glycol	6,2
Alcool éthylique	8,25
Hexylène glycol (2 méthyl -2,4 pentanediol)	3
Dipropylène glycol	3
Monoethanolamine	14,5
Métabisulfite de sodium	0,7
Vitamine C : acide L-ascorbique	0,25
Acide diéthylène triamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40%	1
Hydroxyéthyl cellulose (Natrosol 250 HHR, Aqualon)	3,5
Base d'oxydation	$2 \cdot 10^{-2}$ moles
Coupleur	$2 \cdot 10^{-2}$ moles
Eau	Qsp 100g

Composition C1 (oxydant)

Alcool cétylstéarylique (Nafol 1618F)	8
Glycérine	0,5
Huile de vaseline	20
Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE)	3

Amide d'acides de colza oxyéthyléné (4 OE)	1,2
Pyrophosphate tétrasodique	0,03
Acide diéthylène triamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40%	0,15
Acide phosphorique	0,1
Polycondensat tétraméthyl hexaméthylènediamine / dichloro 1,3-propylène (solution aqueuse à 40%)	0,1
Chlorure de polydiméthyl diallyl ammonium (solution aqueuse à 40%)	0,2
Peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse à 50 %	6
Stannate de sodium	0,04
Vitamine E	0,1
Acide phosphorique	Qs pH 2,2
eau	Qsp 100g

Au moment de l'emploi, on mélange (en poids) :

- 10 parts de la composition A
- 4 parts de la composition B
- 5 - 16 parts de la composition C

Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur des mèches de cheveux naturels à 90% de cheveux blancs.

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

10 Le temps de pose est de 30 minutes à 27°C.

A l'issue de ce temps, les mèches sont rincées, puis lavées avec du shampooing et séchées.

15 On a comparé les résultats obtenus la composition de l'invention à ceux obtenus avec une composition de l'art antérieur (RECITAL ®) contenant dans le mélange avec oxydant les mêmes colorants aux mêmes concentrations.

Calcul de la variation de la couleur (ΔE_{ab}^*)

20 La montée de la coloration (ΔE_{ab}^*) a été évaluée dans le système CIE L* a* b*. Dans ce système L* a* b*, L* représente l'intensité de la couleur, a* indique l'axe de couleur vert/rouge et b* l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de L* est faible, plus la couleur est foncée ou très intense.

La valeur de ΔE_{ab}^* a été calculée à partir des valeurs de L*a*b* selon l'équation suivante (i) :

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

La montée de la coloration (ΔE_{Lab}^*) a été calculée sur les mèches de cheveux non traités (L_0^* , a_0^* et b_0^*) et sur les mèches de cheveux colorées (L^* , a^* et b^*). Les valeurs de L^* , a^* , b^* des cheveux BN non traitée sont les suivantes $L^*=57,93$, $a^*=0,76$, $b^*=14,32$.

- 5 Plus la valeur de ΔE_{ab}^* est grande, meilleure est la couverture des fibres traitées donc des racines.

Résultats

Coupleur	Base	L*	a*	b*	ΔE_{ab}^*
Cheveux non colorés – témoin		57,93	0,76	14,32	-
Compositions selon l'invention					
R-indoline-2-carboxylic acid	4-(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-1,1-dimethylpiperazin-1-ium chloride chlorhydrate	31,1	21,24	-2,66	37,78
R-indoline-2-carboxylic acid	4-(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-1,1-dimethylpiperazin-1-ium chloride chlorhydrate	38,58	11,24	-1,67	27,2
Compositions comparatives					
Indoline	4-(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-1,1-dimethylpiperazin-1-ium chloride chlorhydrate	29,56	14,14	4,45	32,88
Indoline	4-(3-Aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-1,1-dimethylpiperazin-1-ium chloride chlorhydrate	42,86	7,5	-1,52	22,88

10

Il apparaît de façon inattendue que la composition selon l'invention permet d'obtenir une montée de coloration ΔE_{Lab}^* beaucoup plus importante sur cheveux 90% blancs et donc une bien meilleure couverture de coloration à la racine que celle obtenue à l'aide d'une composition comparative

REVENDEICATIONS

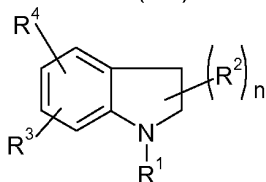
1. Composition de coloration des fibres kératiniques, en particulier de fibres
5 kératiniques humaines comprenant :

- un ou plusieurs corps gras,
- un ou plusieurs tensioactifs,
- une ou plusieurs bases d'oxydation,
- un ou plusieurs agents alcalinisants,

10 - un ou plusieurs coupleurs indoliniques de formule (B8) ainsi que leurs sels, isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs hydrates ;

- la teneur en corps gras représentant au total au moins 25% en poids par rapport au poids total de la composition ;

- la formule (B1) étant la suivante :



15 (B1), formule dans laquelle :

* R¹ représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₁₀ ou alcényle en C₂-C₁₀, linéaire ; un radical alkyle ou alcényle ramifié en C₃-C₁₀ ou cyclique comprenant de 3 à 8 chaînons et comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturations ; un ou plusieurs des atomes de carbone du radical alkyle ou alcényle pouvant être remplacé(s) par au moins un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre ou par un groupement SO₂ ; un ou plusieurs des atomes de carbone du radical alkyle ou alcényle pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ;

* R², indépendamment les uns des autres, représentent :

- un atome d'halogène ;
- 25 • un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₀, ramifié C₃-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄ ;
- un radical alcényle linéaire en C₂-C₁₀, ramifié en C₃-C₁₀ ; ledit radical étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄, le radical étant relié à l'hétérocycle par l'intermédiaire d'une liaison simple carbone-carbone ;
- 30 • un groupe carboxy, alcoxy(C₁-C₈)carbonyle ;
- deux radicaux R² portés par des atomes de carbone adjacents, peuvent former ensemble avec lesdits atomes de carbone, un cycle comprenant de 5 à 8 chaînons,
- deux radicaux portés par un même atome de carbone peuvent former un groupement =CH-R' avec R' représentant un atome d'hydrogène, un groupement
- 35 alkyle en C₁-C₉ linéaire ou ramifié en C₃-C₉ ;

- n est un nombre entier allant de 0 à 4 ; au cas où n est inférieur à 4, le ou les atomes de carbone non substitués portent un ou deux atomes d'hydrogène ;
- * R³, R⁴, indépendamment les uns des autres, représentent
- un atome d'hydrogène,
 - 5 • un atome d'halogène,
 - un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₀, ramifié C₃-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₈, atomes d'halogène.
 - un radical alcényle linéaire en C₂-C₁₀, ramifié en C₃-C₁₀ ;
 - un radical alcoxy en C₁-C₈.
- 10
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les corps gras sont choisis parmi les alcanes en C₆-C₁₆, les huiles non siliconées d'origine minérale, végétale, animale ou synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras, les esters d'alcool gras, les cires non siliconées et les silicones.
- 15
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les corps gras sont liquides à température ambiante et à la pression atmosphérique.
- 20
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les corps gras sont choisis parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes, les esters d'acides gras ou d'alcools gras, liquides, ou leurs mélanges.
- 25
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en corps gras va de 25 à 80% en poids, de préférence de 30 à 70 % en poids, encore plus avantageusement de 30 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 30
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques, de préférence les tensioactifs non ioniques mono- ou poly- oxyalkylénés et mono- ou poly- glycérolés.
- 35
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les

paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les coupleurs indoliniques de formule **(B8)** sont choisis parmi ceux dans lesquels :

* R¹ représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifié en C₃-C₈ ;

* R², indépendamment les uns des autres, représentent :

- 10 • un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₀, ramifié C₃-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄ ;
- carboxy, alcoxy(C₁-C₈)carbonyle ;
- deux radicaux R² portés par des atomes de carbone adjacents, peuvent former ensemble avec lesdits atomes de carbone, un cycle comprenant de 5 à 8 chaînons,
- 15 • deux radicaux portés par un même atome de carbone peuvent former un groupement =CH₂ ;
- n est un nombre entier allant de 0 à 4 ; au cas où n est inférieur à 4, le ou les atomes de carbone non substitués portent un ou deux atomes d'hydrogène ;

* R³, R⁴, indépendamment les uns des autres, représentent

- 20 • un atome d'hydrogène ;
- un atome de brome, de chlore ;
- un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₀, ramifié C₃-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy en C₁-C₈, atomes de fluor ;
- un radical alcoxy en C₁-C₈.

25

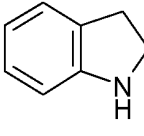
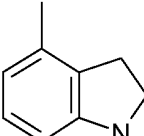
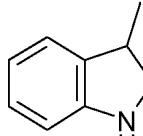
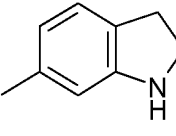
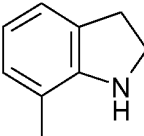
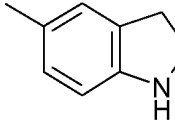
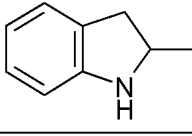
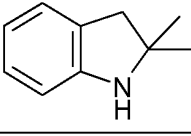
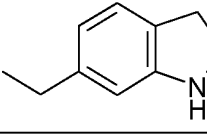
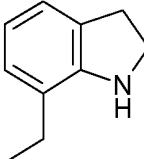
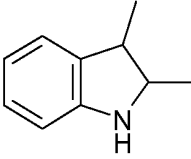
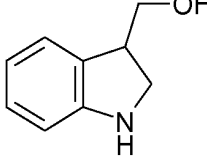
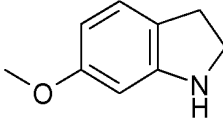
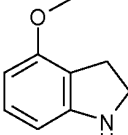
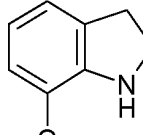
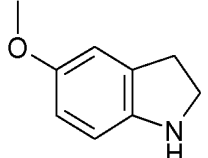
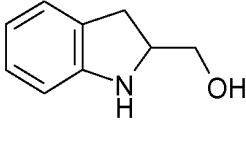
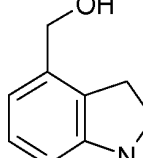
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour laquelle R³ désigne un atome d'hydrogène.

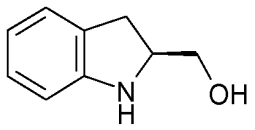
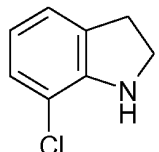
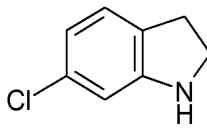
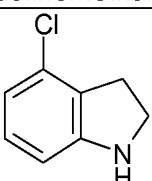
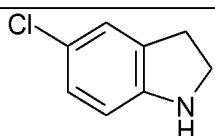
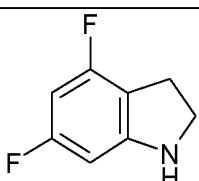
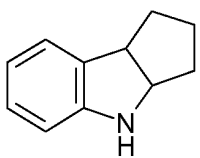
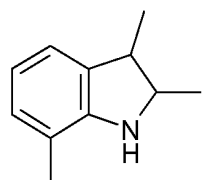
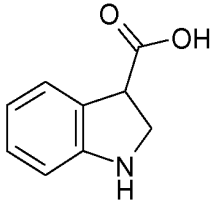
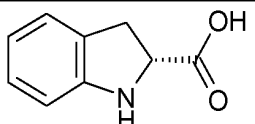
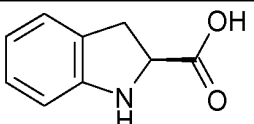
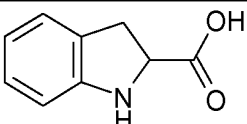
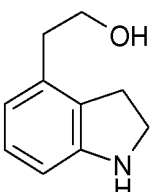
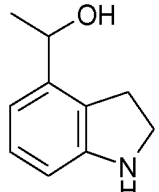
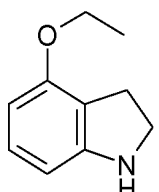
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour laquelle n désigne 0 ou 1 ou 2.

30

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les coupleurs indoliniques de formule **(B8)** sont choisis parmi les composés suivants, ainsi que leurs sels, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs hydrates :

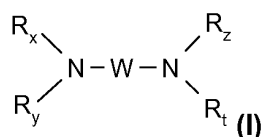
35

		
30922-25-9 Indoline	62108-16-1 4-methyl-Indoline	4375-15-9 3-methyl-Indoline
		
86911-82-2 6-methyl-Indoline	65673-86-1 7-methyl-Indoline	65826-95-1 5-methyl-Indoline
		
6872-06-6 2-methyl-Indoline	18023-30-8 2,2-dimethyl-Indoline	162716-49-6 6-ethyl-Indoline
		
196303-47-6 7-ethyl-Indoline	22120-50-9 2,3-dimethyl-Indoline	936829-06-0 (indolin-3-yl)methanol
		
7556-47-0 6-methoxy-Indoline	7555-94-4 4-methoxy-Indoline	334986-99-1 7-methoxy-Indoline
		
21857-45-4 5-methoxy-Indoline	27640-31-9 2,3-dihydro-1h-indol-2-ylmethanol	905274-11-5 (indolin-4-yl)methanol

		
27640-33-1 (s)-(+)-2-indolinemethanol	114144-22-8 7-chloroindoline	52537-00-5 6-chloroindoline
		
41910-64-9 4-chloroindoline	25658-80-4 5-chloroindoline	199526-98-2 4,6-difluoroindoline
		
80278-94-0 1,2,3,3a,4,8b-hexahydrocyclopenta[b]indole	41652-83-9 2,3,7-trimethylindoline	39891-70-8 indoline-3-carboxylic acid
		
79815-20-6 (r)-(+)-indoline-2-carboxylic acid	79815-20-6 (s)-(-)-indoline-2-carboxylic acid	16851-56-2 indoline-2-carboxylic acid
		
127693-39-4 1h-indole-4-ethanol, 2,3-dihydro-	181820-53-1 1h-indole-4-methanol, 2,3-dihydro-alpha-methyl-	220657-56-7 4-ethoxy-Indoline

365250-59-5 2-(methoxymethyl)indoline	1775-86-6 2,3,4,4a,9,9a-hexahydro-1h-carbazole	118-12-7 1,3,3-trimethyl-2-methyleneindoline
87234-77-3 5-methoxy-3,3-dimethylindoline	15937-07-2 5,6-dimethoxy-Indoline	905274-07-9 4-(trifluoromethyl)-indoline
181513-29-1 6-(trifluoromethyl)indoline	50501-07-0 ethyl indoline-2-carboxylate	63839-24-7 6-bromoindoline
86626-38-2 4-bromoindoline		

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents alcalinisants sont minéraux, organiques ou hybrides et de préférence choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins tels que les carbonates ou bicarbonates de sodium ou de potassium, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les amines organiques choisis parmi les alcanolamines, les ethylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule (I) ou leurs mélanges :



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

13. Composition selon la revendication précédente, dans lequel le ou les agents alcalinisants sont choisis parmi les alcanolamines, les acides aminés sous forme neutre ou ionique.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'elle comprend au moins un agent oxydant chimique, préférentiellement du peroxyde d'hydrogène.

15. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines consistant à appliquer sur lesdites fibres une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, en présence d'au moins un agent oxydant chimique.

16. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la composition est issue du mélange de deux compositions; de préférence d'une composition **(A)** comprenant au moins une base d'oxydation, au moins un coupleur indolinique de formule **(B8)** et au moins un agent alcalinisant et d'une composition **(B)** comprenant au moins un agent oxydant chimique, au moins une des compositions **(A)** et **(B)** comprenant au moins un corps gras, au moins un agent tensioactif; la teneur en corps gras de la composition résultant du mélange des compositions **(A)** et **(B)** comprenant au moins 25% en poids de corps gras.

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la composition est issue du mélange de trois compositions, de préférence de deux compositions aqueuses **(B')** et **(C')** et d'une composition anhydre **(A')**, la composition anhydre **(A')** comprenant au moins un corps gras, la composition **(B')** comprenant au moins une base d'oxydation et au moins un coupleur indolinique de formule **(B8)**, la composition **(C')** comprenant au

moins un agent oxydant chimique, un ou plusieurs agents alcalinisants étant compris dans les compositions **(A')** et/ou **(B')** et de préférence uniquement dans la compositions **(B')**, un ou plusieurs agents tensioactifs étant compris dans au moins l'une des compositions **(A')**, **(B')** et **(C')**, la teneur en corps gras de la composition résultant du mélange des trois compositions **(A')**, **(B')** et **(C')** comprenant au moins 25% en poids de corps gras.

18. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant la composition **(A)** telle que dans la revendication 16 et au moins un deuxième compartiment renfermant la composition **(B)** telle que décrite dans la revendication 16, les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant application, à la condition que la quantité en corps gras représente au moins 25 % en poids par rapport au poids de la composition issue du mélange de **(A) et (B)**

19. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant la composition **(A')** telle que décrite dans la revendication 17; et un deuxième compartiment renfermant une composition cosmétique **(B')** telle que décrite dans la revendication 17 et au moins un troisième compartiment comprenant la composition **(C')** telle que décrite dans la revendication 17; les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant application à la condition que la quantité en corps gras représente au moins 25 % en poids par rapport au poids de la composition issue du mélange de **(A')**, **(B')** et **(C')**.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 752938
FR 1154746

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		
Y	EP 2 198 927 A2 (OREAL [FR]) 23 juin 2010 (2010-06-23) * alinéa [0101]; revendications; exemple B2 *	1-19	A61K8/49 A61Q5/10
A	EP 2 198 839 A1 (OREAL [FR]) 23 juin 2010 (2010-06-23) * alinéa [0102] - alinéa [0103]; revendications * * alinéa [0126] - alinéa [0140] *	1	
A	EP 2 198 840 A1 (OREAL [FR]) 23 juin 2010 (2010-06-23) * le document en entier *	1	
A	EP 2 198 853 A1 (OREAL [FR]) 23 juin 2010 (2010-06-23) * le document en entier *	1	
A	FR 2 946 875 A1 (OREAL [FR]) 24 décembre 2010 (2010-12-24) * le document en entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	WO 2010/070244 A2 (OREAL [FR]; SIMONET FREDERIC [FR]; CLEMENT FRANCK [FR]; AUDOUSSET MARI) 24 juin 2010 (2010-06-24) * le document en entier *	1	A61K A61Q
Y	FR 2 886 140 A1 (OREAL [FR]) 1 décembre 2006 (2006-12-01) * le document en entier *	1-19	
A	DE 34 24 900 A1 (BAYER AG [DE]) 6 février 1986 (1986-02-06) * le document en entier *	1	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 janvier 2012		Donovan-Beermann, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

3
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 752938
FR 1154746

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		
A	WO 01/62219 A1 (WELLA AG [DE]; SAUTER GUIDO [CH]; BRAUN HANS JUERGEN [CH]; REICHLIN NA) 30 août 2001 (2001-08-30) * le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		19 janvier 2012	Donovan-Beermann, T
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 3

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1154746 FA 752938**

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 19-01-2012

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2198927	A2	23-06-2010	CN 101744737 A	23-06-2010
			EP 2198927 A2	23-06-2010
			FR 2940105 A1	25-06-2010
			JP 2010143916 A	01-07-2010
			US 2010180389 A1	22-07-2010

EP 2198839	A1	23-06-2010	CN 101791271 A	04-08-2010
			EP 2198839 A1	23-06-2010
			FR 2940101 A1	25-06-2010
			JP 2010143907 A	01-07-2010
			US 2010175203 A1	15-07-2010

EP 2198840	A1	23-06-2010	CN 101791272 A	04-08-2010
			EP 2198840 A1	23-06-2010
			FR 2940061 A1	25-06-2010
			JP 2010143905 A	01-07-2010
			US 2010162493 A1	01-07-2010

EP 2198853	A1	23-06-2010	CN 101744736 A	23-06-2010
			EP 2198853 A1	23-06-2010
			FR 2940100 A1	25-06-2010
			JP 2010143906 A	01-07-2010
			US 2010154142 A1	24-06-2010

FR 2946875	A1	24-12-2010	AUCUN	

WO 2010070244	A2	24-06-2010	CN 101951872 A	19-01-2011
			EP 2379048 A2	26-10-2011
			FR 2940079 A1	25-06-2010
			US 2010247465 A1	30-09-2010
			WO 2010070244 A2	24-06-2010

FR 2886140	A1	01-12-2006	AUCUN	

DE 3424900	A1	06-02-1986	AUCUN	

WO 0162219	A1	30-08-2001	AT 302586 T	15-09-2005
			AU 2849501 A	03-09-2001
			BR 0104590 A	08-01-2002
			DE 10007948 A1	06-09-2001
			EP 1227786 A1	07-08-2002
			ES 2245369 T3	01-01-2006
			JP 2003523375 A	05-08-2003
			US 2003079301 A1	01-05-2003
			WO 0162219 A1	30-08-2001
