

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 082 736**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②① N° d'enregistrement national : **18 55426**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/72** (2018.01), A 61 Q 5/10

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 20.06.18.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 27.12.19 Bulletin 19/52.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : MULLER SABRINA, CHARRIER  
DELPHINE, MILIC MLADEN, BIANCUCCI LAURIE et  
YADEL CINDY.

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

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

⑤④ COMPOSITION DE COLORATION CAPILLAIRE COMPRENANT UN COLORANT D'OXYDATION, UNE GOMME  
DE SCLEROGLUCANE ET AGENT ALCALIN DE TYPE ACIDE AMINE.

FR 3 082 736 - A1



**Composition de coloration capillaire comprenant un colorant  
d'oxydation, une gomme de scléroglycane et agent alcalin de type  
acide aminé.**

5           La présente invention concerne une composition pour la  
coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres  
kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant un ou  
plusieurs colorant(s) d'oxydation, une ou plusieurs gommes de  
10       scléroglycane en une teneur totale en poids supérieure ou égale à 0,5%  
par rapport au poids total de la composition ; un ou plusieurs agent(s)  
alcalin(s) choisis parmi les acides aminés, le ou lesdits acide(s)  
aminé(s) étant présents en une teneur totale supérieure ou égale à 1%  
en poids par rapport au poids de la composition, et de préférence un ou  
15       plusieurs agent(s) alcalin(s) additionnels, de préférence choisi(s)  
parmi les agents alcalins minéraux et/ou les alcanolamines.

          L'invention concerne également un procédé de coloration  
mettant en œuvre l'application de ladite composition sur les fibres  
kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que  
les cheveux, ainsi qu'un dispositif à plusieurs compartiments,  
20       approprié pour la mise en œuvre de ladite composition de coloration.

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

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

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

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

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'ajouter à ces compositions, des colorants directs, qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres. Les colorants directs généralement employés sont choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, méthiniques, azométhiniques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques. La présence de tels composés permet d'enrichir encore la coloration obtenue, en reflets ou bien d'augmenter la chromaticité de la coloration obtenue.

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

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

Le procédé de coloration doit également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui comporte en général des zones différemment sensibilisées (c'est-à-dire abîmées) de sa pointe à sa racine, afin d'obtenir une coloration la plus homogène

possible des fibres kératiniques. Les compositions de coloration doivent également permettre de conférer de bonnes propriétés cosmétiques aux fibres kératiniques, en particulier du soin, de la douceur et/ou de la discipline, présenter de bonnes qualités d'usage, en particulier être faciles à appliquer, tout en permettant d'atteindre des résultats couleur visibles (c'est-à-dire notamment intenses, chromatiques), homogènes et tenaces.

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

La composition selon l'invention présente également une très bonne stabilité dans le temps pendant plusieurs semaines.

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

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

On cherche également à obtenir des compositions de coloration stables sur une large gamme de pH et en particulier vis-à-vis de pH extrêmes, par exemple à des pH alcalins allant de 9 à 12. Enfin, les compositions de coloration peuvent parfois être déstabilisées (déphasées) par des teneurs élevées en certains composés, comme par exemple à cause d'une teneur importante en certains composés tels que des colorants d'oxydation et/ou des composés cationiques tels que des polymères cationiques et il est donc souhaitable que ces compositions soient stables dans ces conditions, en particulier qui ne déphase pas.

Ainsi l'un des objectifs de la présente invention est de proposer des compositions de coloration des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux qui ne présentent pas les inconvénients mentionnés ci-dessus, c'est-à-dire  
 5 qui sont capables de conduire à de très bonnes performances de coloration, notamment en termes d'intensité et/ou de montée de la couleur, ainsi qu'en terme de sélectivité, de chromaticité et/ou de rémanence aux agents extérieurs, présentant de bonnes qualités d'usage en particulier lors de leur application sur les fibres  
 10 kératiniques, et conférant de bonnes propriétés cosmétiques aux fibres (douceur, lissage) tout en étant stables (notamment ne déphasant pas et dont la viscosité et/ou le pH n'évolue pas ou peu dans le temps).

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

- un ou plusieurs colorant(s) d'oxydation ;
- une ou plusieurs gommés de scléroglycane, en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5% en poids, par rapport au poids de  
 20 la composition ;
- un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) choisis parmi les acides aminés, le ou lesdits acide(s) aminé(s) étant présents en une teneur totale supérieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids de la composition, et
- 25 - de préférence un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) additionnels, de préférence choisi(s) parmi les agents alcalins minéraux et/ou les alcanolamines.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition de coloration prête à l'emploi des fibres kératiniques, en particulier des  
 30 fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, obtenue après mélange d'une composition (A) comprenant:

- un ou plusieurs colorant(s) d'oxydation ;
- une ou plusieurs gommés de scléroglycane, en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5% en poids, par rapport au poids de  
 35 la composition ;

- un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) choisis parmi les acides aminés, le ou lesdits acide(s) aminé(s) étant présents en une teneur totale supérieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids de la composition (A), et
- 5 - de préférence un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) additionnels, de préférence choisi(s) parmi les agents alcalins minéraux et/ou les alcanolamines ;  
et d'une composition (B) comprenant un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s).

10

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

15

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

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

application, pour donner la formulation après mélange,; en particulier le kit peut être un dispositif aérosol.

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

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

          Les compositions selon l'invention sont stables. Par « stable » au sens de la présente invention on entend en particulier que des  
25 caractéristiques physiques telles que l'aspect, le pH et/ou la viscosité varient peu, voire ne varie pas, au court du temps, en particulier, que la viscosité de la composition n'évolue pas ou peu pendant le stockage et/ou que la composition ne déphase pas au cours du stockage. En particulier, il est souhaitable que les compositions de coloration soient  
30 stables dans les temps, en particulier stables après 1 mois à 45°C, voire après 2 mois à 45°C.

          De plus les compositions selon l'invention présentent l'avantage d'être stables (ne déphasent pas) indépendamment du pH et en particulier vis-à-vis de pH extrêmes (par exemple à des pH alcalins  
35 allant de 9 à 12). Enfin, les compositions sont de préférence stables

(ne déphasent pas) même en présence d'une teneur importante en certains composés.

Par ailleurs, les compositions de l'invention sont de façon avantageuse translucides, ce qui leur confère un aspect visuel  
 5 esthétique et attrayant pour le consommateur. En particulier, les compositions selon l'invention permettent d'obtenir de très bonnes propriétés tinctoriales tout en diminuant les odeurs désagréables par rapport aux compositions de coloration classiques.

Par ailleurs, les compositions de l'invention permettent  
 10 l'obtention d'une coloration intense, chromatique et homogène des fibres kératiniques.

En particulier, les compositions selon l'invention permettent d'obtenir de très bonnes propriétés tinctoriales tout en diminuant les odeurs désagréables par rapport aux compositions  
 15 de coloration classiques.

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

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

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

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

Avantageusement, la composition (A) selon l'invention présente une texture épaissie, et est sous forme de crème ou de gel, de  
 30 préférence de gel. De préférence elle est translucide.

Ainsi, la composition selon l'invention présente généralement à température ambiante une viscosité supérieure à 50 cps, de préférence comprise entre 200 et 100000 cps, plus préférentiellement entre 500 et  
 35 50000 cps, et encore plus préférentiellement entre 800 à 10000 cps, mieux de 1000 à 8000 cps mesurée à 25°C à une vitesse de rotation de

200 tours/mn à l'aide d'un rhéomètre tel que le rheomat RM 180 équipé d'un mobile n° 3 ou 4, la mesure étant effectuée après 60 secondes de rotation du mobile (temps au bout duquel on observe une stabilisation de la viscosité et de la vitesse de rotation du mobile).

## 5 *Colorants d'oxydation*

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

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

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

Préférentiellement, la ou les bases d'oxydation de l'invention sont choisies parmi les paraphénylènediamines et les bases hétérocycliques. Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2 hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,- $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4' aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy

paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- $\beta$  hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

              Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le  
25        para-amino phénol, le 4-amino-3-méthyl phénol, le 4-amino-3-fluoro phénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino-2-méthyl phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino-2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl)  
30        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.

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

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

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

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

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

a) un groupe (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino les groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy, amino, ou imidazolium ;

5 b) un groupe hétérocycloalkyle comprenant de 5 à 7 chainons, et de 1 à 3 hétéroatomes, cationique ou non, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylpipérazinium ;

c) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que β-hydroxyalkoxy ainsi que leurs sels d'addition.

10

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.

15

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

20

25

30

35

diamino-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition. De préférence les bases d'oxydation hétérocycliques de l'invention sont choisies parmi les 4,5-diaminopyrazoles telle que le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) pyrazole. On peut aussi utiliser le 4-5-diamino-1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)pyrazole.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5

### ***Gommes de scléroglycane***

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

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

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

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

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

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

De préférence la ou les gommes de scléroglycane représentent une teneur totale allant de 0,7 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition (A).

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

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

De préférence la ou les gommés de scléroglycane représentent une teneur totale allant de 0,7 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition (B).

10

### *Agents Alcalins de type acides aminés*

La composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agents alcalins choisis parmi les acides aminés, le ou lesdits acide(s) aminé(s) étant présents en une teneur totale supérieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids de la composition.

15

Les « agents alcalins » peuvent indifféremment être appelés des « agents alcalinisants ».

20

De préférence, 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.

25

Les d'acides aminés utilisables dans la composition selon la présente invention, peuvent être choisis parmi l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine, la N-phénylalanine, la proline, la serine, la taurine la thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine, et leurs mélanges.

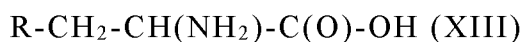
30

De manière avantageuse, les acides aminés sont choisis parmi les acides aminés basiques, notamment comprenant une fonction amine supplémentaire par rapport au nombre de fonction(s) acide(s)

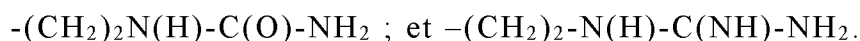
35

éventuellement incluse dans un cycle ou dans une fonction uréido.

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



5 dans laquelle, R représente un groupe choisi parmi imidazolyle, de préférence imidazolyl-4-yl ; aminopropyle ; aminoéthyle ;



10 Les acides aminés basiques (correspondants à la formule (XIII)) sont de préférence l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.

De préférence, le ou les agents alcalins choisis parmi les acides aminés sont de préférence l'arginine.

15 De façon préférée le ou les agents alcalins choisis parmi les acides aminés sont présents en une teneur totale allant de 1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 8% en poids, mieux de 2 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition (A).

#### 20 **Agents alcalins additionnels**

La composition selon l'invention comprend de préférence un ou plusieurs agents alcalins additionnel différents des acides aminés cités précédemment.

25 De préférence, ledit ou lesdits le ou les agent(s) alcalin(s) additionnel(s) sont présents en une teneur totale allant de 1 à 20% en poids, plus préférentiellement de 3 à 15% en poids, mieux de 5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Selon un premier mode de réalisation avantageux de l'invention, la composition comprend au moins un agents alcalins additionnel choisi parmi les agents alcalins minéraux.

35 Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend en outre au moins un ou plusieurs agents alcalins minéraux et un ou plusieurs agents alcalins choisis parmi les alcanolamines.

Par « agent alcalin minéral » (également appelé agent alcalin inorganique), on entend un agent alcalin qui n'est pas organique.

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

De façon préférée, le ou les agents alcalins minéraux sont choisis parmi l'ammoniaque (ou agents précurseurs d'ammoniac comme les sels d'ammonium par exemple les halogénures d'ammonium et en particulier le chlorure d'ammonium) et/ou les métasilicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

De façon préférée le ou les agents alcalins minéraux est/sont présente(s) en une teneur totale allant de 0,1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 8% en poids, mieux de 1 à 7% en poids par rapport au poids total de la composition.

Lorsque la composition comprend de l'ammoniaque (hydroxyde d'ammonium), sa teneur va de préférence de 0,1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 8% en poids, mieux de 1 à 7% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, la composition comprend au moins un agents alcalins additionnel choisi parmi les agents alcalins organiques, différents des acides aminés cités précédemment.

Selon ce mode de réalisation les agents alcalins organiques additionnels sont de préférence choisis parmi les amines organiques.

En particulier, les amines organiques peuvent être choisies parmi les amines organiques de type hétérocycliques (différentes de l'histidine), les dipeptides d'acides aminés, les amines organiques

comportant une fonction guanidine (différentes de l'arginine), et/ou les alcanolamines.

De préférence les amines organiques sont choisies parmi :

5 - les amines organiques de type hétérocycliques peuvent être choisies parmi la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, le benzimidazole, et leurs mélanges ;

-les dipeptides d'acides aminés peuvent être choisies parmi la carnosine, l'anserine et la balenine, et leurs mélanges ;

10 -les amines organiques comportant une fonction guanidine peuvent être choisies parmi la créatine, la créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la glycocyamine, la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidino-propionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)-éthane-1-sulfonique, et leurs mélanges.

15 -les alcanolamines, de préférence la monoéthanolamine ;  
-et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré la composition selon l'invention comprend au moins un agent alcalin additionnel choisi parmi les alcanolamines.

20 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 C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxy.

25 De préférence 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 C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>.

30 De préférence les alcanolamines sont de préférence choisies parmi la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N,N-diméthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanol-amine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane, et leurs mélanges, de préférence la  
35 monoéthanolamine (MEA).

De façon préférée la ou les alcanolamines est/sont présente(s) en une teneur totale allant de préférence de 0,5 à 15% en poids, plus préférentiellement de 1 à 12 % en poids, mieux de 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, plus préférentiellement de 2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents alcalins additionnels peuvent également être choisis parmi les sels des amines citées précédemment avec des acides comme l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique.

De façon préférée lorsque que la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) additionnel(s), ils sont présents en une teneur totale allant de 1 à 20% en poids, plus préférentiellement de 3 à 15% en poids, mieux de 5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) additionnels choisis parmi :

- un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) minéraux, de préférence choisis parmi l'ammoniaque et/ou les métasilicates de métaux alcalins ou alcalinoterreux de préférence l'ammoniaque; et

- un ou plusieurs agents alcalins organiques, de préférence choisis parmi les alcanolamines et/ou les acides aminés, de préférence parmi les alcanolamines, de préférence la monoéthanolamine.

### **Polymères fixants**

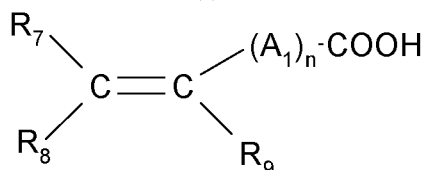
La composition selon l'invention comprend de préférence un ou plusieurs polymère(s) fixant(s).

Au sens de l'invention on entend par « polymère fixant » tout polymère susceptible par application sur les cheveux de conférer une forme aux fibres kératiniques, en particulier à la chevelure, ou de permettre le maintien d'une forme déjà acquise.

Le ou les polymères fixants présents dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les polymères fixants anioniques, cationiques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges, de préférence parmi les polymères fixants cationiques.

Selon un premier mode de réalisation, les polymères fixants sont choisis parmi les polymères fixants anioniques. Les polymères fixants anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 500 et 5 000 000.

Les polymères fixants anioniques peuvent en particulier être des polymères à groupements carboxyliques. Les groupements carboxyliques sont de préférence apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule (I) :



10

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A<sub>1</sub> désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1, par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel qu'oxygène ou soufre, R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle.

15

Dans la formule précitée, un groupement alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, les groupements méthyle et éthyle.

20

Les polymères fixants anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont choisis parmi :

-A) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels.

25

Parmi ces polymères, on peut citer les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène-glycol tel que le polyéthylène-glycol, et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français n° 1 222 944 et la demande allemande n° 2 330 956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevet luxembourgeois n°s 75370 et 75371. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, par exemple, de lauryle, tels que celui commercialisé par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE® LM (dénomination INCI VP / acrylates / lauryl methacrylate copolymer), les terpolymères acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-t-

30

35

butylacrylamide tels que les produits ULTRAHOLD<sup>®</sup> STRONG et ULTRAHOLD<sup>®</sup> 8 commercialisés par la société BASF (dénomination INCI Acrylates / t-butylacrylamide copolymer), les terpolymères acide méthacrylique / acrylate d'éthyle / acrylate de tertibutyle tels que les produits commercialisés sous les dénominations LUVIMER<sup>®</sup> 100 P ou LUVIMER<sup>®</sup> PRO 55 par la société BASF (dénomination INCI Acrylates copolymer), les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle tels les produits commercialisés sous les dénominations LUVIMER<sup>®</sup> MAE ou LUVIFLEX<sup>®</sup> SOFT par la société BASF (dénomination INCI Acrylates copolymer), les terpolymères acide acrylique / acrylate de butyle / méthacrylate de méthyle comme le produit commercialisé sous la dénomination BALANCE<sup>®</sup> CR par la société AKZO NOBEL (dénomination INCI Acrylates copolymer), les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT<sup>®</sup> L 100 par la société ROHM PHARMA (dénomination INCI Acrylates copolymer). On peut également citer les polymères séquencés branchés contenant des monomères acide (méth)acrylique comme le produit vendu sous la dénomination FIXATE<sup>®</sup> G-100L par la société LUBRIZOL (dénomination INCI AMP-acrylates / allyl methacrylate copolymer).

-B) Les copolymères d'acide crotonique, tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle, et éventuellement d'autres monomères tels que les esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, à longue chaîne hydrocarbonée, comme ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés ou réticulés, ou encore un autre monomère ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique  $\alpha$ - ou  $\beta$ -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français n<sup>os</sup> 1 222 944, 1 580 545, 2 265 782, 2 265 781, 1 564 110 et 2 439 798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont produits RESYN<sup>®</sup> 28-2930 et 28-1310 commercialisées par la société AKZO NOBEL (dénominations INCI VA / crotonates / vinyldecanoate copolymer et VA / crotonates copolymer respectivement). On peut également citer les produits LUVISET<sup>®</sup> CA 66 vendu par la société BASF, ARISTOFLEX<sup>®</sup> A60 vendu par la société CLARIANT (dénomination INCI VA / crotonates copolymer) et MEXOMERE<sup>®</sup> PW ou PAM vendus par la société CHIMEX (dénomination INCI VA / vinyl butyl benzoate / crotonates copolymer).

C) Les copolymères d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> choisis parmi :

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés

phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2 047 398, 2 723 248, 2 102 113, le brevet GB839 805. Des produits commerciaux sont notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ<sup>®</sup> AN ou ES par la société ISP, comme le GANTREZ<sup>®</sup> ES 225 (dénomination INCI Ethyl ester of PVM / MA copolymer) ou GANTREZ<sup>®</sup> ES 425L (dénomination INCI Butyl ester of PVM / MA copolymer) ;

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs motifs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupements acrylamide, méthacrylamide,  $\alpha$ -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets FR2 350 384 et FR2 357 241.

D) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates ;  
Et leurs mélanges.

Les polymères fixants anioniques peuvent en particulier être choisis parmi les polymères fixants à motifs dérivés d'acide sulfonique, en particulier, les polymères fixants à motifs dérivés d'acide sulfonique peuvent être choisis parmi :

-A') Les homopolymères et copolymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphthalène-sulfonique ou acrylamido-alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant une masse moléculaire comprise entre environ 1 000 et 100 000, ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters, ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone ;
- les sels de l'acide polystyrène-sulfonique tels que les sels de sodium vendus par exemple sous la dénomination FLEXAN<sup>®</sup> II par AKZO NOBEL (dénomination INCI Sodium polystyrene sulfonate). Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2 198 719 ;
- les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US 4 128 631, et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane-sulfonique vendu sous la dénomination RHEOCARE<sup>®</sup> HSP-1180 par COGNIS (dénomination INCI polyacrylamidomethylpropane sulfonic acid).

-B') Les polyesters sulfoniques, ces polymères étant avantageusement obtenus par polycondensation d'au moins un acide dicarboxylique, d'au moins un diol ou

d'un mélange de diol et de diamine, et d'au moins un monomère difonctionnel comportant une fonction sulfonique. Parmi ces polymères, on peut citer :

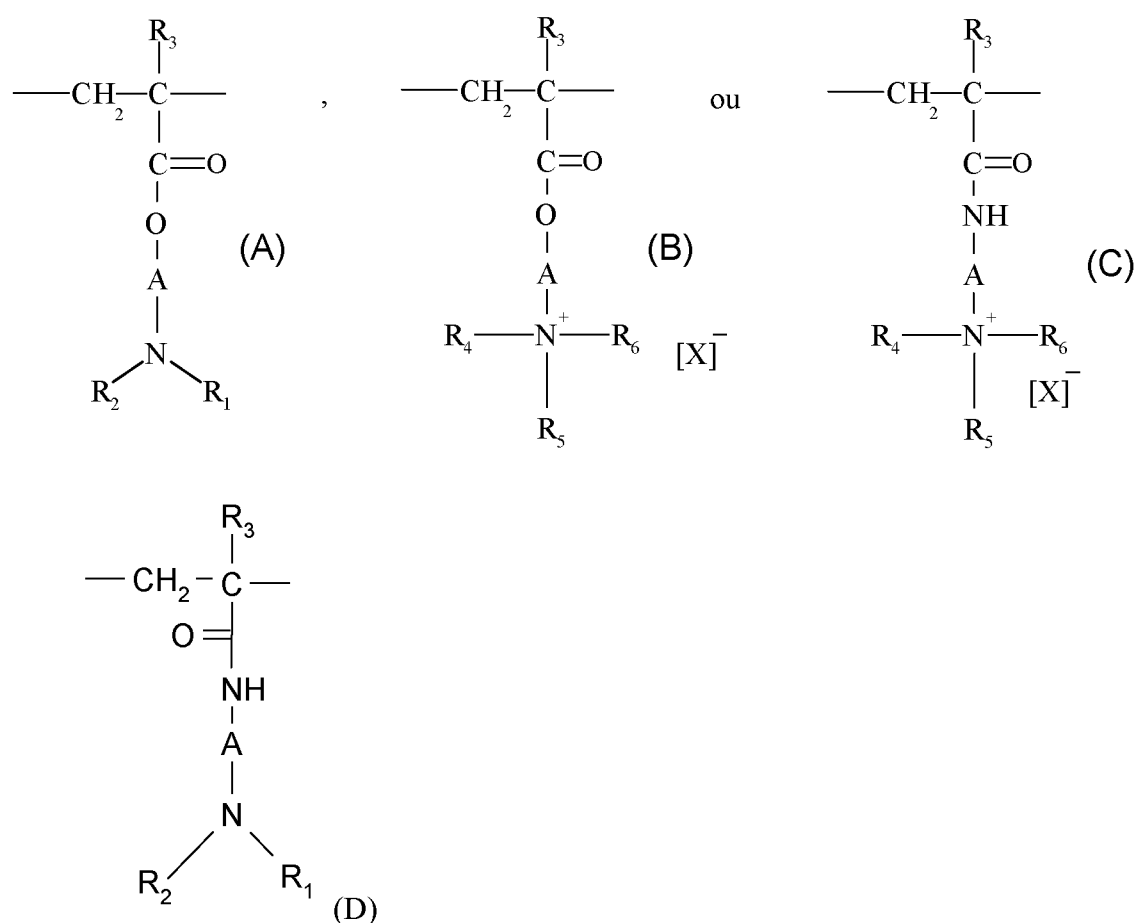
- les polyesters sulfoniques linéaires tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 3 734 874, US 3 779 993, US 4 119 680, US 4 300 580, US 4 973 656, US 5 660 816, US 5 662 893 et US 5 674 479. De tels polymères sont par exemple les produits EASTMAN<sup>®</sup> AQ38S POLYMER, EASTMAN<sup>®</sup> AQ55S POLYMER, EASTMAN<sup>®</sup> AQ48 ULTRA POLYMER commercialisés par la société EASTMAN CHEMICAL (dénomination Polyester-5) qui sont des copolymères obtenus à partir de diéthylèneglycol, de 1,4-cyclohexanediméthanol, d'acide isophthalique et de sel de l'acide sulfoisophthalique.
- les polyesters sulfoniques ramifiés tels que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 95/18191, WO 97/08261 et WO 97/20899. De tels composés sont par exemple les produits EASTMAN<sup>®</sup> AQ10D POLYMER (dénomination Polyester-13) ou EASTMAN<sup>®</sup> AQ1350 POLYMER proposés par la société EASTMAN CHEMICAL (dénomination Polyester-13) ;
- et leurs mélanges.

Selon l'invention, les polymères fixants anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendus notamment sous la dénomination ULTRAHOLD<sup>®</sup> STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle/tertiobutylbenzoate de vinyle/acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/ néododécanoate de vinyle vendus notamment sous la dénomination RESYN 28-2930 par la société AKZO NOBEL, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique monoestérifié vendus, par exemple, sous les dénominations GANTREZ<sup>®</sup> ES 425L ou ES 225 par la société ISP, , les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendus sous la dénomination LUVIMER<sup>®</sup> MAE par la société BASF et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique vendus sous la dénomination LUVISET<sup>®</sup> CA 66 par la société BASF et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique greffés par du polyéthylèneglycol vendus sous la dénomination ARISTOFLEX<sup>®</sup> A60 par la société CLARIANT, les terpolymères vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendus sous la dénomination ACRYLIDONE<sup>®</sup> LM par la société ISP, le polymère vendu sous la dénomination FIXATE<sup>®</sup> G-100L par la société LUBRIZOL, les copolymères acétate de vinyle / acide crotonique/ p-tertiobutylbenzoate de vinyle vendus sous les dénominations MEXOMERE<sup>®</sup> PW ou PAM par la société Chimex.

Selon un mode de réalisation préféré, le ou les polymère(s) fixant(s) est(sont) choisi(s) parmi les polymères fixants cationiques. Les polymères fixants cationiques sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5 000 000 et de préférence entre 1 000 et 3 000 000.

De préférence, les polymères fixants cationiques sont choisis parmi les polymères cationiques suivants:

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



dans lesquelles:

- 15 R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical CH<sub>3</sub>;  
 A est un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;  
 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle;  
 20 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent chacun un atome hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

X désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les copolymères de la famille (1) contiennent en outre de préférence un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones-acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des groupes alkyles inférieurs (C1-C4), des groupes dérivés des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, d'esters vinyliques.

De préférence, les copolymères de la famille (1) sont choisis parmi :

- les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT®" par la société ISP comme par exemple GAFQUAT® 734 ou GAFQUAT® 755 ou GAFQUAT® 755N (dénomination INCI Polyquaternium-11) ou bien les produits dénommés COPOLYMER® 845, 958 et 937 commercialisés par ISP (dénomination INCI VP / diméthylaminoéthylmethacrylate copolymer). Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,

- les polymères à chaîne grasse et à motif vinylpyrrolidone, tels que les produits vendus sous la dénomination STYLEZE® W20L et STYLEZE® W10 par la société ISP (dénomination INCI Polyquaternium-55),

- les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone tel que les produits commercialisés sous les dénominations ADVANTAGE HC 37 ou GAFFIX® VC 713 par la société ISP (dénomination INCI Vinyl caprolactam / VP / diméthylaminoéthyl methacrylate copolymer), et

- et les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tels que les produits commercialisés sous la dénomination GAFQUAT® HS 100 par la société ISP (dénomination Polyquaternium-28).

(2) les dérivés de gomme de guar cationiques, de préférence à ammonium quaternaire tels que ceux décrits dans les brevets américains 3.589.578 et 4.031.307, comme les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR® C13 S, JAGUAR® C 15, JAGUAR® C 17 par la société RHODIA (dénomination INCI Guar hydroxypropyltrimonium chloride).

(3) les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole ; On peut citer par exemple les copolymères vinylpyrrolidone / chlorure de méthylvinylimidazolium tels que les produits vendus par la société BASF sous les dénominations LUVIQUAT® FC550 ou FC370, LUVIQUAT® EXCELLENCE, LUVIQUAT® STYLE (dénomination INCI Polyquaternium-16), ou les terpolymères vinylpyrrolidone / méthosulfate de vinylimidazolium / vinylcaprolactame tels que le

produit LUVIQUAT<sup>®</sup> HOLD vendu par la société BASF (dénomination INCI Polyquaternium-46).

(4) les chitosanes ou leurs sels; les sels utilisables sont en particulier les acétate, lactate, glutamate, gluconate ou le pyrrolidone-carboxylate de chitosane .

5 Parmi ces composés, on peut citer le pyrrolidone-carboxylate de chitosane commercialisé sous la dénomination KYTAMER<sup>®</sup> PC par la société AMERCHOL (dénomination INCI Chitosan PCA).

10 (5) les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble comportant un ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-

15 diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination CELQUAT<sup>®</sup> L 200 et CELQUAT<sup>®</sup> H 100 par la société AKZO NOBEL (dénomination INCI Polyquaternium-4).

20 (6) et leurs mélanges.

De façon particulièrement préférée, le ou les polymère fixants de la composition selon l'invention sont cationiques, de préférence choisis parmi les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques (1) tels que définis précédemment.

25 De préférence ils sont choisis parmi les copolymères de la famille (1) contenant en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones-acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des groupes alkyles inférieurs (C1-C4), des groupes dérivés des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters,

30 des vinyl lactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, d'esters vinyliques.

De façon particulièrement préférée, le ou les polymère fixants cationiques sont choisis parmi les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkyl-aminoalkyle quaternisés ou non, de préférence tels que les produits dont la

35 dénomination INCI est Polyquaternium-11, et/ou dont la dénomination INCI est VP / diméthylaminoéthylmethacrylate copolymer, de préférence le composé dont la dénomination INCI est Polyquaternium 11.

Selon un autre mode de réalisation, le ou les polymère(s) fixant(s) est choisi parmi les polymères fixants amphotères. Les polymères fixants amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

Les motifs B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène- $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amines primaires ou secondaires.

Les polymères fixants amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) les copolymères à motifs vinyliques acides et à motifs vinyliques basiques, tels que ceux résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide  $\alpha$ -chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique, tel que plus particulièrement les méthacrylate et acrylate de dialkylaminoalkyle, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

(2) les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'atome d'azote par un groupe alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les composés dont les groupes alkyles comportent de 2 à 12 atomes de carbone, et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutylacrylamide, le N-tertioctylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-

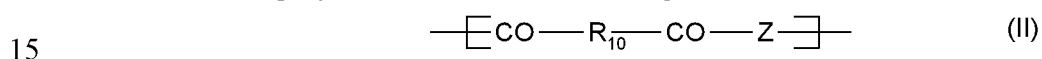
décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléïque ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butylaminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

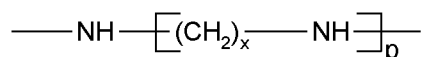
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination INCI est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER<sup>®</sup>, AMPHOMER<sup>®</sup> LV71 ou BALANCE<sup>®</sup> 47 par la société AKZO NOBEL.

(3) les polyaminoamides réticulés et acylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R<sub>10</sub> représente un groupe divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un groupe dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis-primaire ou bis-secondaire, et Z désigne un groupe dérivant d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono- ou bis-secondaire et de préférence représente :

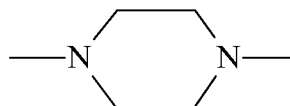
a) dans les proportions de 60 à 100 % en moles, le groupe



où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce groupe dérivant de la diéthylène-triamine, de la triéthylène-tétraamine ou de la dipropylène-triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 % en moles, le groupe (IV) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylène-diamine, ou le groupe dérivant de la pipérazine :



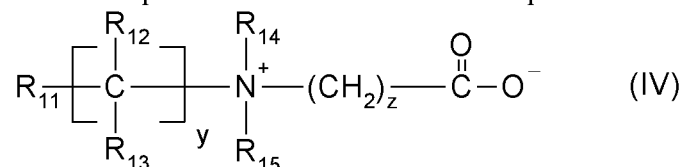
c) dans les proportions de 0 à 20 % en moles, le groupe -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine,

ces polyaminoamides étant réticulés par réaction d'addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis-insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide, et acylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane-sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que les acides adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme, par exemple, les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

5 Les alcane-sultones utilisées dans l'acylation sont de préférence la propane- ou la butane-sultone, les sels des agents d'acylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

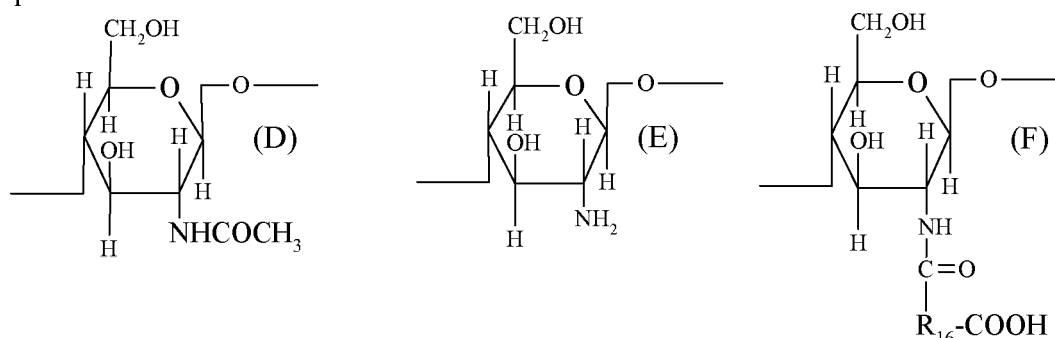


10 dans laquelle  $R_{11}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent un nombre entier de 1 à 3,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle ou propyle,  $R_{14}$  et  $R_{15}$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_{14}$  et  $R_{15}$  ne dépasse pas 10.

Les polymères comprenant de tels motifs peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl- ou diéthylaminoéthyle ou des acrylates ou méthacrylates d'alkyle, des acrylamides ou méthacrylamides, ou l'acétate de vinyle.

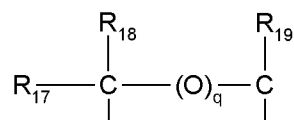
20 A titre d'exemple, on peut citer les copolymères méthacrylate de méthyle/diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle, tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z-301N ou Z-301W par la société CLARIANT (dénomination INCI Acrylates copolymer).

25 (5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



le motif (D) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (E) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (F) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (F),  $R_{16}$  représente un groupe de formule :

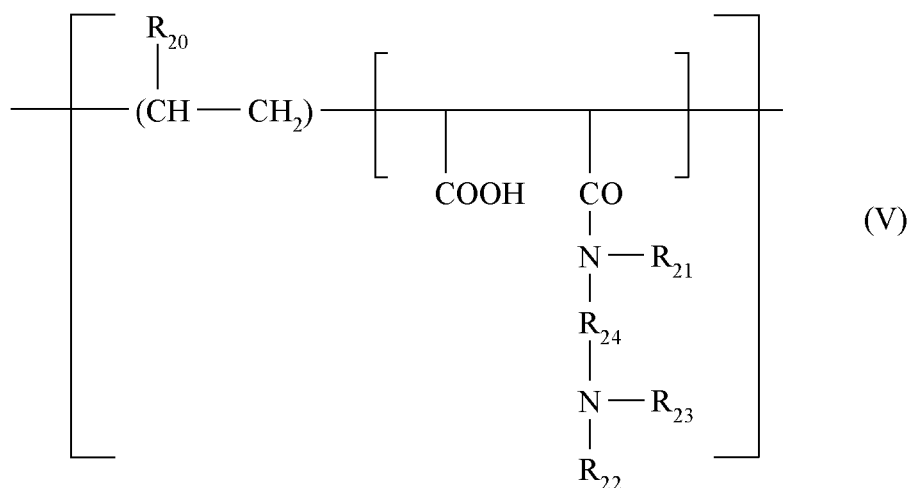
30



5 dans laquelle si  $q=0$ ,  $\text{R}_{17}$ ,  $\text{R}_{18}$  et  $\text{R}_{19}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des groupes  $\text{R}_{17}$ ,  $\text{R}_{18}$  et  $\text{R}_{19}$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

10 ou si  $q=1$ ,  $\text{R}_{17}$ ,  $\text{R}_{18}$  et  $\text{R}_{19}$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères contenant des motifs répondant à la formule générale (V) sont, par exemple, décrits dans le brevet français 1 400 366 :

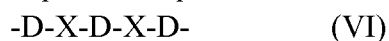


15 dans laquelle  $\text{R}_{20}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $\text{R}_{21}$  désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_{22}$  désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_{23}$  désigne un groupe alkyle inférieur en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  tel que méthyle, éthyle ou un groupe répondant à la formule :  $-\text{R}_{24}-\text{N}(\text{R}_{22})_2$ ,  $\text{R}_{24}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{R}_{22}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus.

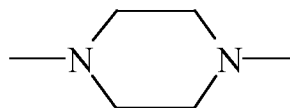
20 (7) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl-chitosane ou le N-carboxybutyl-chitosane, comme par exemple le produit vendu sous la dénomination CHITOLYCAN par la société SINERGA SPA (dénomination INCI Carboxymethyl chitosan).

25 (8) Les polymères amphotères du type -D-X-D-X choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un groupe

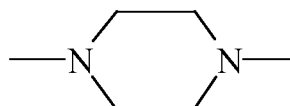


et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alcénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

b) Les polymères de formule :



où D désigne un groupe



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E' ; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs groupes hydroxyles et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyles ou une ou plusieurs fonctions hydroxyles et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther/anhydride maléique modifiés partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec un N,N-dialkylaminoalcool. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Parmi les polymères fixants amphotères cités ci-dessus les plus particulièrement préférés selon l'invention, on citera ceux de la famille (3) tels que les copolymères dont la dénomination INCI est Octylacrylamide/acrylates/butylamino ethylmethacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER<sup>®</sup>, AMPHOMER<sup>®</sup> LV 71 ou BALANCE<sup>®</sup> 47 par la société AKZO NOBEL et ceux de la famille (4) tels que les copolymères méthacrylate de méthyle/diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle vendu par exemple sous la dénomination DIAFORMER Z-301N ou Z-301W par la société CLARIANT.

Selon un autre mode de réalisation, le ou les polymère(s) fixant(s) est/sont choisi(s) parmi les polymères fixants non ioniques. Les polymères fixants non ioniques utilisables selon la présente invention sont choisis, par exemple, parmi :

- 5                   - les polyalkyloxazolines ;
- les homopolymères d'acétate de vinyle ;
- les copolymères d'acétate de vinyle tels que, par exemple, les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique, les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène, ou les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque, par exemple, de maléate de dibutyle ;
- 10               - les homopolymères et copolymères d'esters acryliques tels que, par exemple, les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle tels que les produits proposés par la société ROHM GmbH sous la dénomination EUDRAGIT® NE 30 D (dénomination INCI Acrylates capolymer);
- 15               - les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisis, par exemple, parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle ;
- les homopolymères de styrène ;
- les copolymères de styrène comme par exemple les copolymères de styrène, de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate d'alkyle ; les copolymères de styrène et de butadiène ; ou les copolymères de styrène, de butadiène et de vinylpyridine ;
- 20               - les polyamides ;
- les homopolymères de vinyl lactame tels que les homopolymères de vinylpyrrolidone commercialisés par exemple sous les dénominations LUVISKOL® K30 poudre par la société BASF ou PVP K30L ou K60 solution ou K90 par la société ISP, ou tels que le polyvinylcaprolactame commercialisé sous la dénomination LUVISKOL® PLUS par la société BASF (dénomination INCI PVP);
- 25               - les copolymères de vinyl lactame tels qu'un copolymère poly(vinylpyrrolidone/vinyl lactame) vendu sous le nom commercial LUVITEC® VPC 55K65W par la société BASF, les copolymères poly(vinylpyrrolidone/acétate de vinyle) comme ceux commercialisés sous la dénomination PVP/VA® S630L, E735, E635, W735 par la société ISP, LUVISKOL® VA 73, VA 64, VA 37 par la société BASF (dénomination INCI VP/VA copolymer); et les terpolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide / vinylimidazole comme par exemple celui commercialisé sous la dénomination LUVISET® CLEAR par la société
- 30               BASF (dénomination INCI VP/méthacrylamide/vinyl imidazole copolymer).
- 35

Les groupes alkyles des polymères non ioniques mentionnés ci-dessus ont, de préférence, de 1 à 6 atomes de carbone.

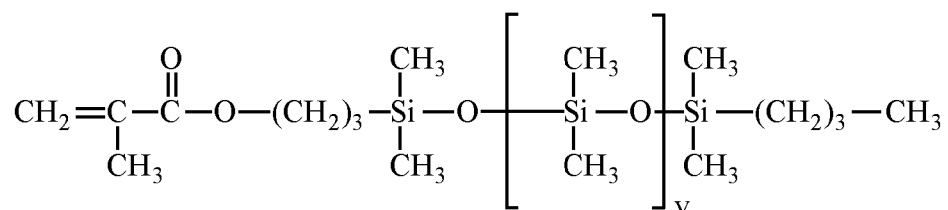
- 40               Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères fixants de type siliconés greffés, comprenant une partie polysiloxane et une partie constituée d'une chaîne organique non siliconée, l'une des deux parties constituant la chaîne principale du polymère et l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale.

Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0 582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037.

5 Ces polymères peuvent être amphotères, anioniques ou non ioniques, et ils sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont, par exemple, les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères formé :

- a) de 50 à 90 % en poids d'acrylate de tertio-butyle,
- b) de 0 à 40 % en poids d'acide acrylique,
- 10 c) de 5 à 40 % en poids d'un macromère siliconé de formule



où v est un nombre allant de 5 à 700, les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

15 D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type poly(acide (méth)acrylique) et du type poly((méth)acrylate d'alkyle), et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un  
20 chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

Des polymères siliconés greffés sont par exemple commercialisés sous les dénominations SILICONE PLUS POLYMER® VS80 et VA70 par 3M (dénominations INCI Polysilicone-8 et Polysilicone-7 respectivement).

25 Comme autre type de polymères fixants siliconés, on peut citer le produit LUVIFLEX® SILK commercialisé par la société BASF (dénomination INCI PEG/PPG-25/25 dimethicone/acrylates Copolymer).

30 On peut également utiliser comme polymères fixants, des polyuréthanes fonctionnalisés ou non, siliconés ou non, cationiques, non-ioniques, anioniques ou amphotères, ou leurs mélanges.

Les polyuréthanes particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les demandes EP 0 751 162, EP 0 637 600, EP 0 648 485 et FR 2 743 297 dont la demanderesse est titulaire, ainsi que dans les demandes EP 0 656 021 et WO 94/03510 de la société BASF, et EP 0 619 111 de la société National Starch.

35 Comme polyuréthanes convenant particulièrement bien dans la présente invention, on peut citer les produits commercialisés sous les dénominations

LUVISET PUR® et LUVISET® Si PUR par la société BASF (dénominations INCI Polyurethane-1 et Polyurethane-6 respectivement).

De préférence, la teneur totale en polymère(s) fixant(s), de préférence cationique, dans la composition selon l'invention varie de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 à 7 % en poids, et plus préférentiellement de 1 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, mieux encore de 1 à 4 % en poids par rapport au poids total de la composition.

### **Polymère Associatif**

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs polymères associatifs. Les polymères associatifs selon l'invention sont des polymères comprenant au moins une chaîne grasse en C<sub>8</sub> - C<sub>30</sub> et dont les molécules sont capables, dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

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

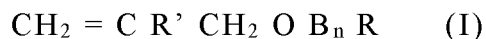
Un cas particulier de polymères associatifs sont des polymères amphiphiles, c'est-à-dire des polymères comportant une ou plusieurs parties hydrophiles qui les rendent solubles dans l'eau et une ou plusieurs zones hydrophobes (comprenant au moins une chaîne grasse) par lesquelles les polymères interagissent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

Les polymères associatifs pouvant être utilisés dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les polymères associatifs non ioniques, anioniques, cationiques et amphotères, et leurs mélanges.

Selon un premier mode de réalisation, le ou les polymère(s) associatifs(s) est/sont choisi(s) parmi les polymères associatifs anioniques. Les polymères associatifs anioniques sont de préférence choisis parmi :

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

d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



5 dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus particulièrement préféré est  
10 un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

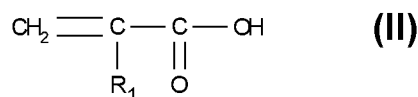
Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

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

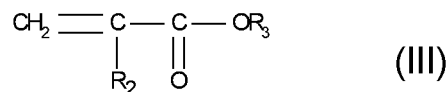
25 Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90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

35 -(II) ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

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



dans laquelle, R<sub>1</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante :



dans laquelle, R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH<sub>3</sub> (motifs méthacrylates), R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

Des esters d'alkyles (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

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

- (i) essentiellement de l'acide acrylique,
- (ii) un ester de formule (III) décrite ci-dessus et dans laquelle R<sub>2</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,
- (iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ce type de polymères associatifs anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en

poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

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

10 -(III) les terpolymères d'anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

15 -(IV) les terpolymères acryliques comprenant :  
 (a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique,  
 (b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a),  
 20 (c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,  
 tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un  
 25 terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényle benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

30 -(V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

35 Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'alcool en C1C4.

A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22 vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné.

40 -(VI) et leurs mélanges.

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

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

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

De préférence parmi :

10 - les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, , de préférence comme la cetylhydroxyéthyl cellulose commercialisée notamment sous la référence  
15 NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C<sub>16</sub>) vendu par la société Ashland, ou le produit Polysurf 67CS vendu par la société Ashland,

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

- et leurs mélanges.

-(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle  
25 en C<sub>22</sub>) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1 (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) vendus par la société RHODIA.

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

on peut citer à titre d'exemple :

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

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

-(4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle  
40 oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

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

5

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

10

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

15

-(8) et leurs mélanges.

20

De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 8 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

25

Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

30

Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

35

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

40

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates 208, 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184,

l'Aculyn 44 et l'Aculyn 46 de la société ROHM & HAAS [l'ACULYN 46 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylque et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

10

On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en C<sub>12-14</sub> et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en C<sub>18</sub> de chez AKZO.

Le produit DW 1206B de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en C<sub>20</sub> et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS. Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

25

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

De préférence, le ou les polymères associatifs non ioniques sont choisis parmi les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, et les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, et leurs mélanges, de préférence la cétylhydroxypropylcellulose.

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

40

latéraux aminés non cycliques, les polyuréthanes cationiques, les polyvinylactames cationiques et le terpolymère acrylique dont la constitution est donnée ci-après.

- 5 Parmi les polymères associatifs cationiques, on peut citer, seuls ou en mélange :
- (A) les polyuréthanes associatifs cationiques, qui peuvent être représentés par la formule générale (Ia) suivante :  $R-X-(P)_n-[L-(Y)_m]_r-L'-(P')_p-X'-R'$  dans laquelle :
- 10 R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;
- X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L" ;
- L, L' et L", identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;
- 15 P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;
- Y représente un groupement hydrophile ;
- r est un nombre entier compris inclusivement entre 1 et 100, de préférence entre inclusivement 1 et 50 et en particulier entre inclusivement 1 et 25,
- 20 n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre inclusivement 0 et 1000 ;
- la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

- 25 De préférence, les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

- Une famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) décrite ci-dessus dans laquelle :
- 30 R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,
- X, X' représentent chacun un groupe L'',
- n et p sont des nombres entiers qui valent inclusivement entre 1 et 1000 et L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

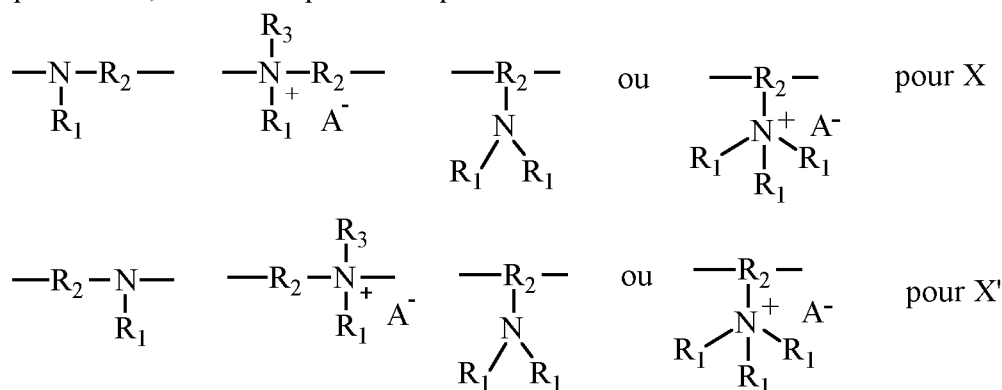
- 35 Une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :
- $n=p=0$  (les polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation),
  - les fonctions amine protonées résultent de l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type RQ ou R'Q,
- 40 dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un

halogénure, un sulfate.

Encore une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle:

- 5 R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire,  $n = p = 0$ , et L, L', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.
- 10 La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) des polyuréthanes associatifs cationiques est comprise de préférence entre inclusivement 400 et 500 000, en particulier entre inclusivement 1000 et 400 000 et idéalement entre inclusivement 1000 et 300 000. Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels
- 15 que P, O, N, S, ou un radical à chaîne perfluorée ou siliconée. Lorsqu'il désigne un radical hydrocarboné, le groupement hydrophobe comporte au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone. Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel.
- 20 A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

- Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :
- 25

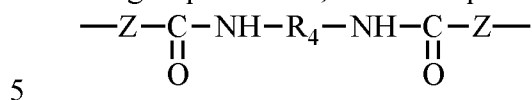


dans lesquelles :

- R2 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des
- 30 atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;
- R1 et R3, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C1-C30, linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

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

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



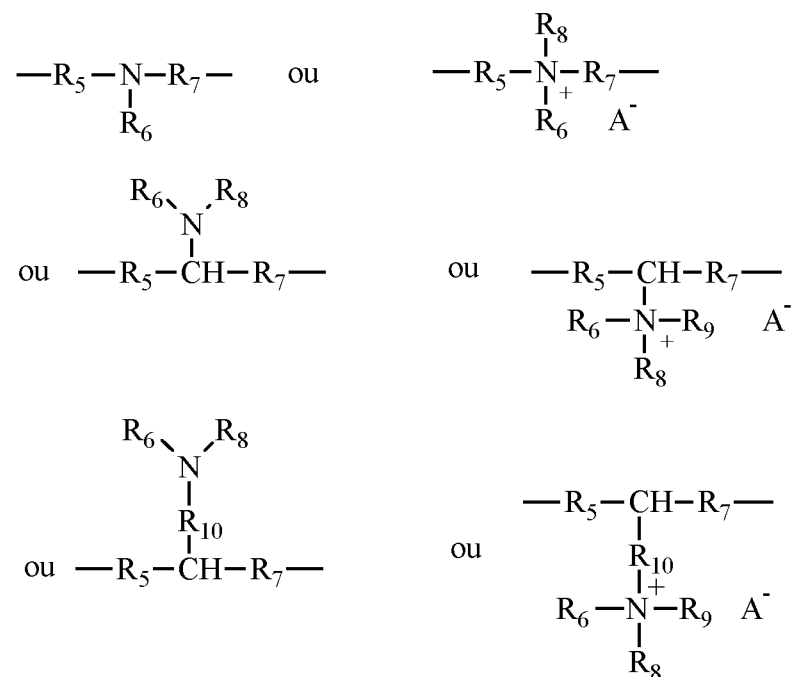
5

dans laquelle :

Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

R4 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des  
10 atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

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



15 dans lesquelles :

R5 et R7 ont les mêmes significations que R2 défini précédemment;

R6, R8 et R9 ont les mêmes significations que R1 et R3 définis précédemment ;

R10 représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P,

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

En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non.

25 A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le

diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

- Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. À titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

- Les polyuréthanes associatifs cationiques de formule (Ia) selon l'invention sont formés à partir de diisocyanates et de différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanate, respectivement des polyuréthanes, des polyurées et des polythiourées. Le terme "polyuréthanes" de la présente invention englobe ces trois types de polymères à savoir les polyuréthanes proprement dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.

- Un premier type de composés entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé comportant au moins un motif à fonction amine. Ce composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut également utiliser un mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le pourcentage de composés multifonctionnels est faible. Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant une répétition du motif à fonction amine.

Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :

- $\text{HZ}-(\text{P})_n\text{-ZH}$ , ou  $\text{HZ}-(\text{P}')_p\text{-ZH}$ , dans lesquelles Z, P, P', n et p sont tels que définis plus haut.

À titre d'exemple, on peut citer la N-méthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine et la N-sulfoéthyl-diéthanolamine.

- Le deuxième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un diisocyanate correspondant à la formule :

$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  dans laquelle  $\text{R}_4$  est défini plus haut.

- À titre d'exemple, on peut citer le méthylène-diphényl-diisocyanate, le méthylène-cyclohexane-diisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluène-diisocyanate, le naphthalène-diisocyanate, le butane-diisocyanate, l'hexane-diisocyanate.

Un troisième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule (Ia).

- Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.

A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylque. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné alpha-hydroxyle.

5 Le groupe hydrophobe du polyuréthane de formule (Ia) peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

10 Le polyuréthane associatif cationique peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant dans la préparation du polymère. Ce composé peut être multifonctionnel. Il est de préférence difonctionnel. On peut également avoir un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.

15 Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

20 Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

25 Le groupe hydrophile noté Y dans la formule (Ia) est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une solution aqueuse.

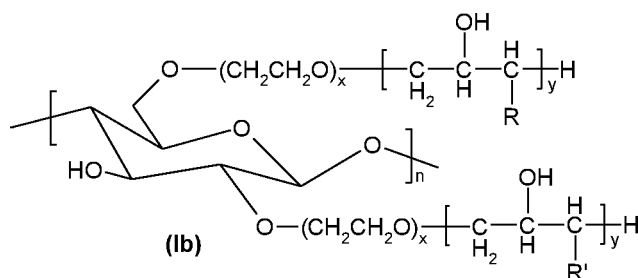
Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère cependant des polyuréthanes associatifs cationiques comportant un tel groupe.

- (B) les dérivés de cellulose quaternisée, et en particulier :

30 - i) les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle linéaire ou ramifié, arylalkyle linéaire ou ramifié, alkylaryle linéaire ou ramifié comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci ;

35 - ii) les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle linéaire ou ramifié, arylalkyle linéaire ou ramifié, alkylaryle linéaire ou ramifié comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci ;

- iii) les hydroxyéthylcelluloses de formule (Ib) :

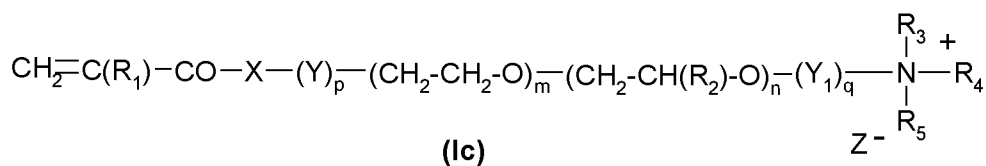


dans laquelle :

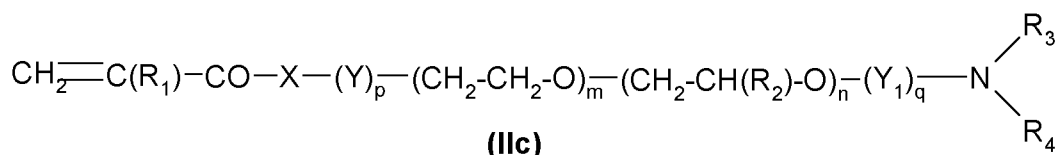
- R et R', identiques ou différents, représentent un groupement ammonium  $RaRbRcN^{+-}$ , Q- dans lequel Ra, Rb, Rc, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C1-C30 préférentiellement C1-C20, tel que méthyle ou dodécyle ; et Q- représente un contre-ion anionique tel qu'un halogénure comme un chlorure ou bromure ; et
- n, x et y, identiques ou différents, représentent un nombre entier compris entre 1 et 10000.
- Les radicaux alkyles portés par les celluloses i) ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ii) ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphtyle ou anthryle.
- On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées à chaînes grasses en C8-C30, le produit QUATRISOFT LM 200®, commercialisé par la société AMERCHOL/DOW CHEMICAL (dénomination INCI Polyquaternium-24) et les produits CRODACEL QM® (dénomination INCI PG-Hydroxyethylcellulose Cocodimonium Chloride), CRODACEL QL® (alkyle en C12) (dénomination INCI PG-Hydroxyethylcellulose Lauryldimonium Chloride) et CRODACEL QS® (alkyle en C18) (dénomination INCI PG-Hydroxyethylcellulose Stearyldimonium Chloride) commercialisés par la société CRODA.
- On peut également citer les hydroxyéthylcelluloses de formule (Ib) dans lesquels R représente l'halogénure de triméthylammonium et R' représente l'halogénure de diméthylodécylammonium plus préférentiellement R représente le chlorure de triméthylammonium  $Cl^-, (CH_3)_3N^{+-}$  et R' représente du chlorure de diméthylodécylammonium  $Cl^-, (CH_3)_2(C_{12}H_{25})N^{+-}$ . Ce type de polymère est connu sous la dénomination INCI Polyquaternium-67 ; comme produits commerciaux, on peut citer les polymères SOFTCAT POLYMER SL® tels que les SL-100, SL-60, SL-30 et SL-5 de la société AMERCHOL /DOW CHEMICAL.
- Plus particulièrement les polymères de formule (Ib) sont ceux dont la viscosité est comprise inclusivement entre 2000 et 3000 cPs. Préférentiellement la viscosité est comprise inclusivement entre 2700 et 2800 cPs. Typiquement le SOFTCAT POLYMER SL-5 a une viscosité de 2500 cPs, le SOFTCAT POLYMER SL-30 a une viscosité de 2700 cPs, le SOFTCAT POLYMER SL-60 a une viscosité de 2700 cPs et le SOFTCAT POLYMER SL-100 a une viscosité de 2800 cPs.

- (C) les polyvinylactames cationiques, notamment ceux comprenant :

- a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkylvinyl lactame;
- b) au moins un monomère de structures (Ic) ou (IIc) suivantes :

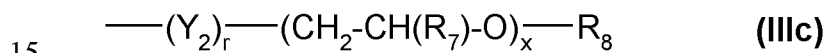


5



dans lesquelles :

- X désigne un atome d'oxygène ou un radical NR<sub>6</sub>,
- R<sub>1</sub> et R<sub>6</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en C1-C5,
- R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C4,
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C30 ou un radical de formule (IIIc) :



15

- Y, Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en C2 C16,
  - R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C4 ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C1 C4,
  - R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C30,
  - p, q et r désignent, indépendamment l'un de l'autre, soit la valeur zéro, soit la valeur 1,
  - m et n désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant inclusivement de 0 à 100,
  - x désigne un nombre entier allant inclusivement de 1 à 100,
  - Z désigne un contre-ion anionique d'acide organique ou minéral, tel que l'halogénure comme le chlorure ou bromure ou mésylate ;
- sous réserve que :
- l'un au moins des substituants R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> ou R<sub>8</sub> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C9-C30,
  - si m ou n est différent de zéro, alors q est égal à 1,
  - si m ou n sont égaux à zéro, alors p ou q est égal à 0.

30

Les polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon l'invention peuvent être réticulés ou non réticulés et peuvent aussi être des polymères blocs.

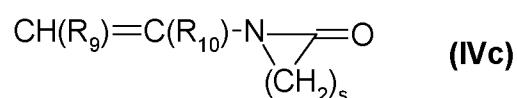
35

De préférence le contre-ion Z- des monomères de formule (Ic) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.

De préférence R3, R4 et R5 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C30.

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

Le monomère vinyl lactame ou alkylvinyl lactame est de préférence un composé de structure (IVc) :



dans laquelle :

- s désigne un nombre entier allant de 3 à 6,
  - R9 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C5,
  - R10 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C5, sous réserve que l'un au moins des radicaux R9 et R10 désigne un atome d'hydrogène.
- Encore plus préférentiellement, le monomère (IVc) est la vinylpyrrolidone.

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

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

- a)-un monomère de formule (IVc),
- b)-un monomère de formule (Ic) dans laquelle p=1, q=0, R3 et R4 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C1-C5 et R5 désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C9-C24 et
- c)-un monomère de formule (IIc) dans laquelle R3 et R4 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C5.

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

Comme polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon l'invention, on utilise notamment :

- les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium,

- les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropylammonium,
  - les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidopropylammonium.
- 5 Le terpolymère vinylpyrrolidone /diméthylaminopropylméthacrylamide/ chlorure de lauryl diméthylméthacrylamidopropylammonium est notamment proposé par la société ISP sous les dénominations Styleze W10® ou Styleze W20L® (dénomination INCI Polyquaternium-55).
- 10 La masse moléculaire en poids (Mw) des polymères poly(vinyl lactame) cationiques est de préférence comprise entre 500 et 20 000 000, plus particulièrement entre 200 000 et 2 000 000 et préférentiellement entre 400 000 et 800 000.
- (D) les polymères cationiques obtenus par polymérisation d'un mélange de monomères
- 15 comprenant un ou plusieurs monomères vinyliques substitués par un ou plusieurs groupes amino, un ou plusieurs monomères vinyliques non ioniques hydrophobes, et un ou plusieurs monomères vinyliques associatifs, tels que décrits dans la demande de brevet WO2004/024779.
- Parmi ces polymères, on peut citer plus particulièrement les produits de la polymérisation
- 20 d'un mélange de monomères comprenant :
- un méthacrylate de di(alkyle en C1-C4) amino(alkyle en C1-C6),
  - un ou plusieurs esters d'alkyle en C1-C30 et de l'acide (méth)acrylique,
  - un méthacrylate d'alkyle en C10-C30 polyéthoxylé (20-25 moles de motif oxyde d'éthylène),
- 25 - un allyl éther de polyéthylèneglycol/polypropylèneglycol 30/5,
- un méthacrylate d'hydroxy(alkyle en C2-C6), et
  - un diméthacrylate d'éthylèneglycol.
- Un tel polymère est par exemple le composé commercialisé par la société LUBRIZOL sous la dénomination CARBOPOL AQUA CC® et qui correspond à la dénomination
- 30 INCI Polyacrylate-1 crosspolymer.
- Le ou les polymères associatifs cationiques sont de préférence choisis parmi les polymères cationiques (B) dérivés de cellulose quaternisée, particulièrement choisis parmi les hydroxyéthylcelluloses de formule (Ib) et encore mieux le polyquaternium-67.
- 35
- Selon un autre mode de réalisation, le ou les polymère(s) associatifs(s) est/sont choisi(s) parmi les polymères associatifs amphotères.
- On désigne généralement par "polymères amphotères", des
- 40 polymères qui comportent des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère

comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères amphotères utilisés selon l'invention peuvent être choisis par exemple parmi les polymères dérivés d'acide polyaspartique comportant au moins une chaîne grasse ayant de 8 à 30 atomes de carbone, tels que ceux :

-décrits et préparés dans la demande de brevet EP- 0767 191 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention. De tels polymères sont préparés de façon connue, par réaction en milieu solvant, de polysuccinimide (PSI) sur des amines à chaîne grasse (en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>) , en la présence ou en l'absence de catalyseur basique tel que par exemple d'amines tertiaires aliphatiques, puis amphotérisation du produit obtenu par réaction avec un acide organique halogéné.

Parmi les amines à chaîne grasse en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> que l'on fait réagir avec la PSI, on peut citer notamment l'octylamine, la nonylamine, la décylamine, la dodécylamine, la tétradécylamine, l'hexadécylamine, l'octadécylamine, l'octadécénylamine, l'eicosyldécylamine, l'octynylamine, la décénylamine, la dodécénylamine, la tétradécénylamine, l'hexadécénylamine, l'octadécénylamine, et l'eicosénylamine.

Des exemples de tels polymères sont préparés par réaction de la PSI sur de la n-laurylamine ou de la n-stéarylamine en présence de N,N-diméthyl-1,3-propane diamine comme catalyseur basique, suivie d'une amphotérisation du produit obtenu par réaction avec le monochloroacétate de potassium. Ces polymères sont préparés avec de

plus amples détails en pages 13 à 20 (lignes 1-4) et dans les exemples 1 à 5 en pages 28 à 34 (lignes 1-4) de la dite demande de brevet EP-0767 191.

5 -décrits et préparés dans la demande de brevet EP- 0 884 344 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention. De tels polymères sont préparés par réaction en milieu solvant, d'ammoniac gazeux sur un monomaléate d'alkyl ou alcényl en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> , sous pression réduite et à la température de 120-140°C pendant 4 à 6  
10 heures.

Les radicaux alkyl ou alcényl en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> peuvent notamment être choisis parmi les radicaux suivants linéaires ou ramifiés : décyl, dodécyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl, oléyl.

Des exemples de tels polymères comprennent les polymères à unités  
15 acide aspartique et à unités aspartate de décyl, les polymères à unités acide aspartique et à unités aspartate de dodécyl, les polymères à unités acide aspartique et à unités aspartate de cétyl, les polymères à unités acide aspartique et à unités aspartate de stéaryl, les polymères à unités acide aspartique et à unités n-décylaspartamide, décrits dans  
20 les exemples 1 à 6 de ladite demande de brevet.

-décrits et préparés dans la demande de brevet EP- 0 959 094 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention. De tels polymères sont préparés par réaction en milieu solvant, d'ammoniac  
25 gazeux sur un monoamide d'acide maléique, polyoxyalkyléné et modifié hydrophobe par une chaîne alkyle ou alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> linéaire ou ramifiée, éventuellement en mélange avec un monoester d'acide maléique.

Un exemple de polymère ainsi préparé est décrit dans l'exemple 2  
30 page 11 de ladite demande de brevet.

-décrits et préparés dans la demande de brevet EP- 0 959 090 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention. De tels polymères modifiés hydrophobes et de poids moléculaire élevé sont

Des exemples de copolymères à unités acide aspartique et aspartate de cétyle ou à unités acide aspartique et aspartate de cétyle sont respectivement donnés dans les exemples 3 et 5 de ladite demande de brevet.

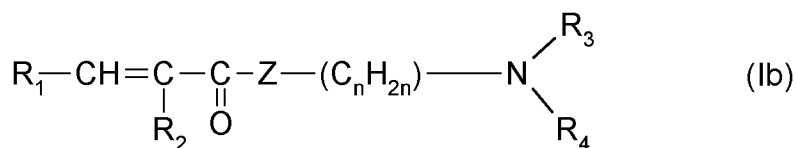
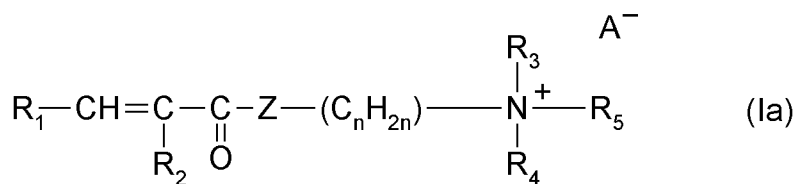
-ou encore ceux décrits et préparés dans la demande de brevet EP- 0 959 091 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention. De tels polymères modifiés hydrophobes sont préparés à partir de monoester ou monoamide d'acide maléique et d'ammoniac gazeux.

Des exemples de tels copolymères sont donnés dans les exemples 1, 2, 3, et 5 de ladite demande de brevet.

De préférence selon la présente invention, les polymères amphotères sont choisis parmi ceux comportant au moins un motif cationique non cyclique. Et plus particulièrement encore, on préfère ceux préparés à partir ou comprenant 1 à 20 moles% de monomère comportant une chaîne grasse, et de préférence 1,5 à 15 moles% et plus particulièrement encore 1,5 à 6 moles%, par rapport au nombre total de moles de monomères.

Lesdits polymères amphotères à chaîne grasse préférés selon l'invention comprennent, ou sont préparés en copolymérisant :

1) au moins un monomère de formule (Ia) ou (Ib):

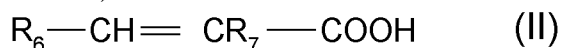


dans lesquelles,  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

- 5 Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,  
n est un nombre entier de 2 à 5,

$A^-$  est un anion issu d'un acide organique ou minéral, tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure;

- 10 2) au moins un monomère de formule (II)



dans laquelle,  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

et

15

- 3) au moins un monomère de formule (III) :



dans laquelle  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou d'azote et  $R_8$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;

20

l'un au moins des monomères de formule (Ia), (Ib) ou (III) comportant au moins une chaîne grasse.

25

Les monomères de formule (Ia) et (Ib) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

- le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate,
- le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylamide, le
- 30 diméthylaminopropylacrylamide,

ces monomères étant éventuellement quaternisés, par exemple par un halogénure d'alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un sulfate de dialkyle en  $C_1$ - $C_4$ .

35

Plus particulièrement, le monomère de formule (Ia) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

Les monomères de formule (II) de la présente invention sont choisis, de

préférence, dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique et l'acide méthyl-2 crotonique. Plus particulièrement, le monomère de formule (II) est l'acide acrylique.

- 5 Les monomères de formule (III) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par des acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> et plus particulièrement en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>.

- 10 Les monomères constituant les polymères amphotères à chaîne grasse de l'invention sont de préférence déjà neutralisés et/ou quaternisés.

Le rapport du nombre de charges cationiques/charges anioniques est de préférence égal à environ 1.

- 15 Les polymères amphotères à chaîne grasse selon l'invention comprennent de préférence de 1 à 10 moles% du monomère comportant une chaîne grasse (monomère de formule (Ia), (Ib) ou (III)), et de préférence de 1,5 à 6 moles % .

- 20 Les poids moléculaires moyens en poids des polymères amphotères à chaîne grasse selon l'invention peuvent varier de 500 à 50.000.000 et sont de préférence compris entre 10.000 et 5 000 000.

- 25 Les polymères amphotères à chaîne grasse selon l'invention peuvent également contenir d'autre monomères tels que des monomères non ioniques et en particulier tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 30 Des polymères amphotères à chaîne grasse selon l'invention sont par exemple décrits et préparés dans la demande de brevet WO9844012.

- 35 Parmi les polymères amphotères à chaîne grasse selon l'invention, on préfère les terpolymères acide acrylique/chlorure de (méth)acrylamidopropyl triméthyl ammonium/ méthacrylate de stéaryle.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les polymères associatifs, de préférence non ioniques, sont présents dans la composition en une teneur en poids totale comprise de préférence entre 0,01 et 10%, et encore plus

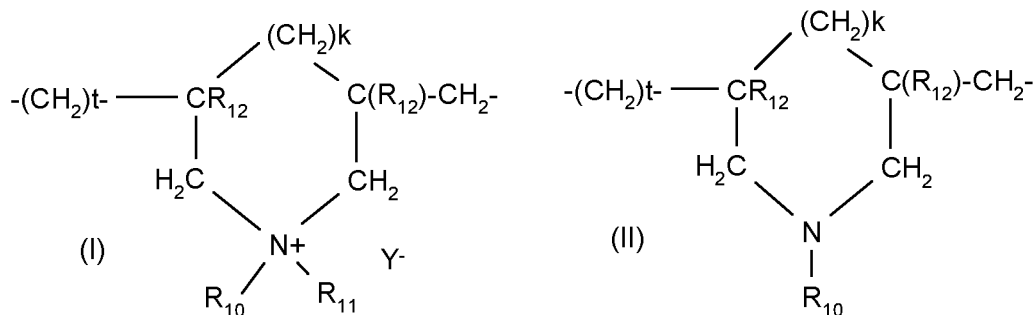
préférentiellement entre 0,05 et 5% du poids total de la composition, mieux entre 0,1 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

## 5 *Polymères cationiques*

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

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

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

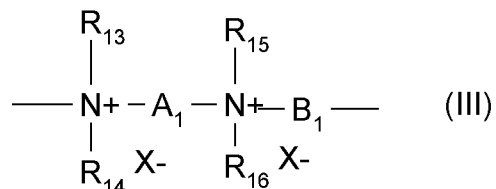


dans lesquelles

- k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;
- 20 - R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C1-C6, un groupement hydroxyalkyle en C1-C5, un groupement amidoalkyle en C1-C4; ou bien R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un
- 25 groupement hétérocyclique tel que pipéridinyle ou morpholinyle; R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle en C1-C4;
- Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.
- 30 On peut citer plus particulièrement l'homopolymère de sels (par exemple chlorure) de diméthyldiallylammonium par exemple vendu sous la

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

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



dans laquelle :

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent des  
10 radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques en C1-C12,  
ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles  
15 comprenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote  
ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> représentent un radical alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R<sub>17</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>17</sub>-D où R<sub>17</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;  
20 - A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements divalents polyméthyléniques comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure,  
25 amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et  
- X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;  
étant entendu que A<sub>1</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>15</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ;  
30 en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, avec n et p, identiques ou différents, étant des entiers variant de 2 à 20, et D désignant :

a) un reste de glycol de formule -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes:  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$  et  $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_y\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$  où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, 5 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

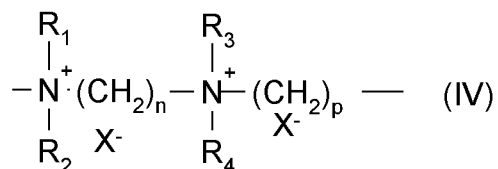
b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule -NH-Y-NH- où Y 10 désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical divalent  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  ;

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

De préférence,  $\text{X}^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure. Ces polymères ont une masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) généralement 15 comprise entre 1000 et 100000.

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



20

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

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

30 De préférence, le ou les polymère(s) cationique(s) est/sont choisi(s) parmi les homopolymères de dialkyl diallyl ammonium, en particulier les homopolymères de sels de diméthyldiallylammonium, les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) ci-dessus, en

particulier le poly(dimethyliminio)-1,3-propanediyl(dimethyliminio)-1,6-hexanediylchloride, dont le nom INCI est hexadimethrine chloride ; et leurs mélanges.

- 5                   Lorsqu'ils sont présents, la teneur totale en polymères cationiques (différents des polymères associatifs et des polymères fixants) dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,1 à 7 %, par rapport au poids de la composition, encore plus avantageusement de 0,5 à 5 % en poids, mieux de 0,5 à 3 % en poids par rapport au poids de la composition.

### Acides carboxyliques

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

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

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

- 25                   De façon préférée, le ou les acides carboxyliques sont choisis parmi les composés de formule suivante :



dans laquelle:

- 30   -n vaut 0 ou 1  
-R est un radical aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cyclique ou acyclique, de préférence acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 0 et 7 insaturations, (doubles et/ou triples liaisons) et/ou 0 à 2 cycles, et optionnellement substitué par un ou  
35   plusieurs substituants choisis parmi les groupements hydroxy (-OH), et/ou carboxy (-COOX'') ;

-X et X', X'' représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un sel d'ammonium, un sel de métal alcalin, tel que Li, Na, K, ou un sel d'alcalino-terreux tel que Be, Mg, Ca ou un sel dérivé d'une amine organique telle qu'une alkylamine.

- 5 De façon préférée dans la formule ci-dessus, n vaut 0 ou 1, et R est un radical aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, mieux en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mieux encore en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 0 et 2 insaturations, (doubles et/ou triples liaisons) optionnellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupements hydroxy  
10 (-OH), et/ou carboxy (-COOX'');

-X et X', X'' représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un sel d'ammonium, un sel de métal alcalin atome, tel que Li, Na, K, ou un sel d'alcalino-terreux tel que Be, Mg, Ca ou un sel dérivé d'une amine organique telle qu'une alkylamine.

- 15 Encore plus préférentiellement, dans la formule ci-dessus, n vaut 0 ou 1 et R est un radical aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, alkyl ou alcényl comprenant de 0 à 1 insaturation, optionnellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupements hydroxy (-OH), et/ou carboxy (-COOX'').  
20 De préférence n vaut 1.

- Par « radical aliphatique » on entend un radical hydrocarboné non aromatique, saturé ou insaturé pouvant être un hydrocarbure à chaîne ouverte (linéaire ou ramifiée) ou un radical alicycliques (ie comprenant un ou plusieurs cycles non-aromatiques, et éventuellement être substitués  
25 par un ou plusieurs groupes carboxy, et/ou hydroxy.

Le ou les acides carboxyliques étant aliphatiques ils ne comprennent donc pas de cycle aromatique.

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

- De façon préférée, le ou les acides carboxyliques comprennent au  
35 moins deux groupes carboxyliques et sont choisis parmi l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide glutarique, l'acide

succinique et leurs mélanges ; de préférence choisis parmi l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide maléique, et leurs mélanges.

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

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

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

### *Tensioactifs*

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

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

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agents tensioactifs anioniques. Le ou les agents tensioactifs anioniques peuvent être choisis parmi les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les  
30 alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycérade-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  
35 acylglutamates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et les N-alkyl( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-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  
40 d'acides alkyl amidoéther-carboxyliques ; et les formes non salifiées

correspondantes de tous ces composés ; les groupes alkyle et acyle de tous ces composés (sauf mention contraire) comportant généralement de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant généralement un groupe phényle.

5 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 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques peuvent être choisis parmi les polyglycoside-citrates d'alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, les polyglycosides-tartrates  
10 d'alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>.

Lorsque le ou les tensioactifs anioniques sont sous forme de sel, ils peuvent être choisis parmi les sels de métaux alcalins tels que le sel de sodium ou de potassium et de préférence de sodium, les sels  
15 d'ammonium, les sels d'amines et en particulier d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux tel que le sel 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 tri-isopropanol-amine, les sels de 2-amino 2-méthyl 1-propanol,  
20 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol et tris(hydroxyméthyl)amino méthane.

On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.

Les tensioactifs anioniques éventuellement présents peuvent  
25 être des tensioactifs anioniques doux, c'est-à-dire sans fonction sulfate.

En ce qui concerne les tensioactifs anioniques doux, on peut citer en particulier les composés suivants et leurs sels, ainsi que leurs mélanges :

30 les acides alkyl éther carboxyliques polyoxyalkylénés ;  
les acides alkylaryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés ;  
les acides alkylamido éther carboxyliques polyoxyalkylénés en particulier ceux comportant 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène ;  
les acides d'alkyl D galactoside uroniques ;  
35 les acylsarcosinates, les acylglutamates ; et  
les esters d'alkylpolyglycosides carboxyliques.

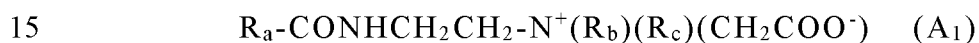
Tout particulièrement, on peut utiliser des acides alkyl éther carboxyliques polyoxyalkylénés comme par exemple l'acide lauryl éther carboxylique (4,5 OE) commercialisé par exemple sous la  
40 dénomination AKYPO RLM 45 CA de KAO.

Selon un autre mode de réalisation le ou les agents tensioactifs sont choisis parmi les agents tensioactifs amphotères ou

zwittérioniques. Ceux-ci peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, 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(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)bétaines, les sulfobétaines, les (alkyl en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amido(alkyl en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)bétaines ou les (alkyl en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amido(alkyl en C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)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 (A<sub>1</sub>), (A<sub>2</sub>) et (A<sub>3</sub>) suivantes :



dans laquelle :

R<sub>a</sub> représente un groupe alkyle ou alkényle en C<sub>10</sub> à C<sub>30</sub> dérivé d'un acide R<sub>a</sub>-COOH de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle,

R<sub>b</sub> représente un groupe bêta-hydroxyéthyle, et

R<sub>c</sub> représente un groupe carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX',

B' représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', avec z = 1 ou 2,

X' représente le groupe -CH<sub>2</sub>-COOH, CH<sub>2</sub>-COOZ', -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOZ', ou un atome d'hydrogène,

Y' représente -COOH, -COOZ', le groupe -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H ou CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>Z',

Z' représente un ion issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique,

R'<sub>a</sub> représente un groupe alkyle ou alkényle en C<sub>10</sub> à C<sub>30</sub> d'un acide R'<sub>a</sub>-COOH de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un groupe en C<sub>17</sub> insaturé.

Ces composés de formule (A<sub>1</sub>) ou (A<sub>2</sub>) sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5<sup>ème</sup> 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.



formule dans laquelle :

$Y''$  représente le groupe  $-COOH$ ,  $-COOZ''$ ,  $-CH_2-CH(OH)SO_3H$  ou le groupe  $-CH_2CH(OH)SO_3-Z''$  ;

$R_d$  et  $R_e$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ;

$Z''$  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  $C_{10}-C_{30}$  d'un acide  $R_{a''}-COOH$  de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée ;

$n$  et  $n'$ , indépendamment l'un de l'autre, désigne un nombre entier allant de 1 à 3.

Parmi les composés de formule  $(A_3)$  on peut citer le composé classé dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination sodium diethylaminopropyl cocoaspartamide et commercialisé par la société CHIMEX sous l'appellation CHIMEXANE HB.

Parmi les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les (alkyl en  $C_8-C_{20}$ )bétaïnes tel que la cocoylbétaïne, les (alkyl en  $C_8-C_{20}$ )amido(alkyl en  $C_3-C_8$ )bétaïnes tel que la cocoylamidopropylbétaïne, et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi la cocoylamidopropylbétaïne et la cocoylbétaïne.

Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agents tensioactifs non ionique(s).

Les tensioactifs non ioniques utilisables selon l'invention peuvent être choisis parmi :

5 - les alcools, les alpha-diols et les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)phénols, ces composés étant polyéthoxylés et/ou polypropoxylés et/ou polyglycérolés, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène pouvant aller de 1 à 100, et le nombre de groupements glycérol pouvant aller de 2 à 30; ou bien ces composés  
10 comprenant au moins une chaîne grasse comportant de 8 à 40 atomes de carbone, notamment de 16 à 30 atomes de carbone ; en particulier les alcools comprenant au moins une chaîne alkyle en C<sub>8</sub> à C<sub>40</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 40 moles d'oxyde d'éthylène et comportant une ou deux chaînes grasses;

- les condensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sur des alcools gras;

15 - les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 groupements glycérol et en particulier de 1,5 à 4;

- les esters d'acides gras du sorbitane éthoxylés ayant de préférence de 2 à 40 motifs d'oxyde d'éthylène ;

20 - les esters d'acides gras du saccharose ;

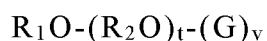
- les esters d'acides gras polyoxyalkylénés, de préférence polyoxyéthylénés ayant de 2 à 150 moles d'oxyde d'éthylène dont les huiles végétales oxyéthylénées ;

- les dérivés de N-(alkyl en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)glucamine,

25 - les oxydes d'amines tels que les oxydes d'(alkyl en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)amines ou les oxydes de N-(acyl en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)-aminopropylmorpholine ;

- et leurs mélanges.

30 On peut encore citer les tensioactifs non ioniques de type alkyl(poly)glycoside, notamment représentés par la formule générale suivante :



dans laquelle:

35 - R<sub>1</sub> représente un radical alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié comportant 6 à 24 atomes de carbone, notamment 8 à 18 atomes de

carbone, ou un radical alkylphényle dont le radical alkyle linéaire ou ramifié comporte 6 à 24 atomes de carbone, notamment 8 à 18 atomes de carbone;

5 - R<sub>2</sub> représente un radical alkylène comportant 2 à 4 atomes de carbone,

- G représente un motif sucre comportant 5 à 6 atomes de carbone,

- t désigne une valeur allant de 0 à 10, de préférence de 0 à 4,

- v désigne une valeur allant de 1 à 15, de préférence de 1 à 4.

10 De préférence, les tensioactifs alkyl(poly)glycoside sont des composés de formule décrite ci-dessus dans laquelle :

- R<sub>1</sub> désigne un radical alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comportant de 8 à 18 atomes de carbone,

15 - R<sub>2</sub> représente un radical alkylène comportant 2 à 4 atomes de carbone,

- t désigne une valeur allant de 0 à 3, de préférence égale à 0,

- G désigne le glucose, le fructose ou le galactose, de préférence le glucose;

20 - le degré de polymérisation, c'est-à-dire la valeur de v, pouvant aller de 1 à 15, de préférence de 1 à 4; le degré moyen de polymérisation étant plus particulièrement compris entre 1 et 2.

25 Les liaisons glucosidiques entre les motifs sucre sont généralement de type 1-6 ou 1-4, de préférence de type 1-4. De préférence, le tensioactif alkyl(poly)glycoside est un tensioactif alkyl(poly)glucoside. On préfère tout particulièrement les alkyl C<sub>8</sub>/C<sub>16</sub>-(poly)glucosides 1,4, et notamment les décylglucosides et les caprylyl/capryl glucosides de préférence les caprylyl/capryl glucosides.

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

De préférence, on utilise les alkyl C<sub>8</sub>/C<sub>16</sub>-(poly)glycoside 1,4, notamment en solution aqueuse à 53%, tels que ceux commercialisés par COGNIS sous la référence PLANTACARE® 818 UP.

5                   Préférentiellement, les tensioactifs non ioniques sont choisis parmi :

10                   - les alcools gras oxyéthylénés, comportant au moins une chaîne alkyle en C<sub>8</sub> à C<sub>40</sub>, notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, encore mieux en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, et comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 40 moles, voire de 3 à 20 moles d'oxyde d'éthylène; et

15                   - les (alkyl C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)(poly)glycosides, et plus particulièrement les (alkyl C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)(poly)glycosides ;  
                       - et leurs mélanges ;

et plus préférentiellement encore parmi les (alkyl C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)(poly)glycosides, préférentiellement les (alkyl C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)(poly)glycosides.

20                   Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs tensioactifs non ioniques, de préférence choisis parmi les alkyl(poly)glycosides. De préférence la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs tensioactifs choisis parmi les (alkyl C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)(poly)glycosides, plus préférentiellement parmi les (alkyl C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)(poly)glycosides, de préférence parmi les alkyl C<sub>8</sub>/C<sub>16</sub>-(poly)glucosides, de préférence de type 1,4, et de préférence choisis parmi les décylglucosides et/ou les caprylyl/capryl glucosides, les coco glucosides.

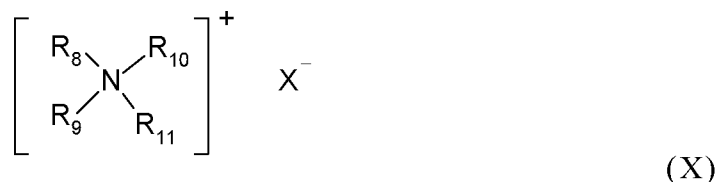
30                   Selon un premier mode de réalisation, le ou les agents tensioactifs sont non ioniques, de préférence choisis parmi les (alkyl en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides.

35                   Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un ou plusieurs agents tensioactifs cationiques. De préférence, le ou les tensioactifs sont choisis parmi

les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

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

- ceux répondant à la formule générale (X) suivante :



10 dans laquelle les groupes  $R_8$  à  $R_{11}$ , qui peuvent être 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, au moins un des groupes  $R_8$  à  $R_{11}$  comportant  
15 de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone. Les groupes aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes.

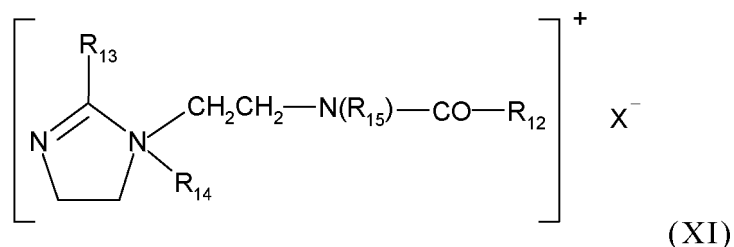
Les groupes aliphatiques sont par exemple choisis parmi les groupes alkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_{30}$ , polyoxyalkylène ( $C_2$ - $C_6$ ), alkylamide en  $C_1$ - $C_{30}$ , alkyl( $C_{12}$ - $C_{22}$ )amidoalkyle( $C_2$ - $C_6$ ), alkyl( $C_{12}$ -  
20  $C_{22}$ )acétate, et hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ ,  $X^-$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )sulfates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )- ou alkyl( $C_1$ - $C_4$ )aryl-sulfonates.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (X), on préfère d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme, par  
25 exemple, les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de *cétyltriméthylammonium*, de benzyldiméthylstéarylammmonium ou  
30 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-(myristylacétate)-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 (XI) suivante :

5



dans laquelle

10  $\text{R}_{12}$  représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif,

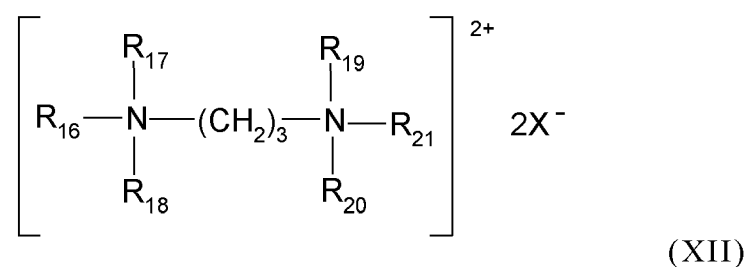
$\text{R}_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,

$\text{R}_{14}$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ,

15  $\text{R}_{15}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ,  $\text{X}^-$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )sulfates, alkyl( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )- ou alkyl( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )aryl-sulfonates.

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

25 - les sels de di- ou de triammonium quaternaire en particulier de formule (XII) suivante :



dans laquelle  $R_{16}$  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,

5  $R_{17}$  est choisi parmi l'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe  $-(CH_2)_3-N^+(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a})$ ,

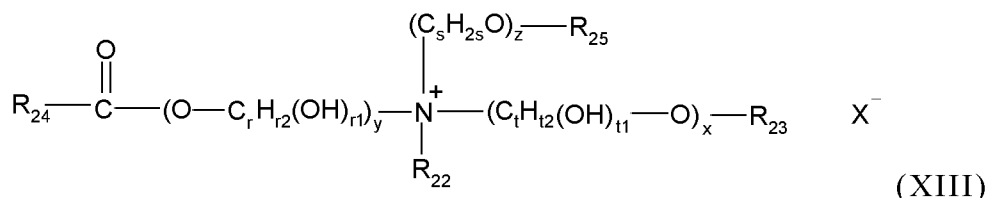
$R_{16a}$ ,  $R_{17a}$ ,  $R_{18a}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 10 4 atomes de carbone, et

$X^-$  est un anion choisi dans le groupe des 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 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, par exemple, ceux de formule (XIII) suivante :

20



dans laquelle :

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

25

$R_{23}$  est choisi parmi :

- le groupe  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R_{26}-C- \end{array}$ ,
- les groupes  $R_{27}$  hydrocarbonés en  $C_1$ - $C_{22}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,

30

$R_{25}$  est choisi parmi :

- le groupe  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R_{28}-C- \end{array}$ ,

- les groupes  $R_{29}$  hydrocarbonés en  $C_1$ - $C_6$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

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

$r$ ,  $s$  et  $t$ , identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6,

$r_1$  et  $t_1$ , identiques ou différents, valent 0 ou 1,

10  $r_2 + r_1 = 2r$  et  $t_1 + t_2 = 2t$ ,

$y$  est un entier valant de 1 à 10,

$x$  et  $z$ , identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10,

15  $X^-$  est un anion simple ou complexe, 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 linéaires.

20 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.

25 Lorsque  $R_{23}$  est un groupe  $R_{27}$  hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 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.

30 Avantageusement,  $R_{24}$ ,  $R_{26}$  et  $R_{28}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les 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.

35 Avantageusement,  $y$  est égal à 1.

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

L'anion  $X^-$  est de préférence un halogénure, de préférence 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 avec l'ammonium à fonction ester.

L'anion  $X^-$  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 (XIII) dans laquelle :

- $R_{22}$  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 :

- le groupe  $R_{26}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ,
- les groupes méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en  $C_{14}$ - $C_{22}$ ,
- l'atome d'hydrogène,
- $R_{25}$  est choisi parmi :

- le groupe  $R_{28}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ,
- l'atome d'hydrogène,
- $R_{24}$ ,  $R_{26}$  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 groupes hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple parmi les composés de formule (XIII) les sels, notamment le chlorure ou le méthylsulfate de diacyloxyéthyl diméthylammonium, de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthylammonium, de monoacyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthylammonium, de triacyloxyéthyl méthylammonium, de monoacyloxyéthyl hydroxyéthyl diméthylammonium, et leurs mélanges. Les

groupes acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs groupes acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

5 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 d'acides gras  
10 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  
15 glycérol.

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.

20 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-  
25 4137180.

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

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

De préférence, le ou les agents tensioactifs cationiques, sont choisis parmi les sels de cétyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le  
35 chlorure de béhényltriméthylammonium, le chlorure de

cétyltriméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium, et leurs mélanges.

Lorsque la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agents tensioactifs cationiques, de préférence leur teneur totale va de de 0,01 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 5 % en poids, mieux de 0,1 à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

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

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

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

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

### ***Milieu***

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

Plus particulièrement, les solvants organiques sont choisis parmi les monoalcools ou les diols, linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl

2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol ; le glycérol ; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; les glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

10

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

15

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

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

20

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

#### *pH du milieu*

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

25

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

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

30

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

#### *Ajusteur de pH*

Le milieu cosmétiquement acceptable peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants

35

habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

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

### ***Autres additifs***

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

Les additifs ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 40 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

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

### **Procédé de coloration**

Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration mettant en œuvre une composition de coloration (A) telle que décrite

précédemment, avec une composition oxydante (B) comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

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

#### **Agent oxydant :**

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

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

25 De préférence, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs, les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux tel que le peroxyde de carbonate de sodium ou appelé percarbonate de  
 30 sodium et les peracides et leurs précurseurs ; les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les agents oxydants chimiques solides générateurs de peroxyde d'hydrogène tels que le peroxyde d'urée et les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène notamment ceux comprenant un monomère hétérocyclique  
 35 vinylique tels que les complexes polyvinylpyrrolidone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en particulier se présentant sous forme de poudres ; les oxydases

produisant du peroxyde d'hydrogène en présence d'un substrat adéquat (par exemple le glucose dans le cas de glucose oxydase ou l'acide urique avec l'uricase).

5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les agents oxydants chimiques est/sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène choisi(s) parmi a) le peroxyde d'urée, b) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène choisis parmi le polyvinylpyrrolidone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; c) les oxydases ; (e) les perborates et f) le percarbonates ; et leurs mélanges.

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

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

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

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

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

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

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

5

définis précédemment.

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

10

avantageuse plus de 40 % en poids d'eau.

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

15

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

20

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

25

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

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

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

30

### ***PROCEDE DE COLORATION***

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en appliquant la composition colorante (A) telle que définie précédemment et la composition oxydante (B) successivement et sans rinçage intermédiaire, l'ordre étant indifférent

35

De préférence, on applique sur les matières kératiniques, sèches ou humides, une composition prête à l'emploi obtenue par mélange extemporané, au moment de l'emploi, de la composition colorante (A) telle que définie précédemment et de la composition oxydante (B). Selon ce mode de réalisation, de préférence le rapport pondéral R des quantités de (A) / (B) varie de 0,1 à 10 de préférence de 0,2 à 2, mieux de 0,3 à 1.

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

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

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

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

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

- un ou plusieurs colorant(s) d'oxydation ;
- une ou plusieurs gommes de scléroglycane, en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5% en poids, par rapport au poids de la composition ;
- un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) choisis parmi les acides aminés, en une teneur totale supérieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids de la composition, et

- de préférence un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) additionnels, de préférence choisi(s) parmi les agents alcalins minéraux et/ou les alcanolamines.

et d'une composition (B) comprenant

- 5       -               un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s).

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

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

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

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

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

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

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

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

15

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

Dans cette équation, les paramètres  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  représentent les valeurs mesurées sur les mèches de cheveux après la coloration et les paramètres  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  et  $b_0^*$  représentent les valeurs mesurées sur les  
20 mèches de cheveux non traitées. Plus la valeur de  $DE^*$  est grande, meilleure est la coloration des fibres kératiniques.

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

25

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

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

### Exemple 1

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

|                    | Composition<br>A1<br>comparative | Composition<br>A2 selon<br>l'invention |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| Ammonium hydroxide | 1,23                             | 1,23                                   |
| Arginine           | 0,5                              | 3                                      |
| Ethanolamine       | 5                                | 5                                      |
| EDTA               | 0,2                              | 0,2                                    |

|                                           | Composition<br>A1<br>comparative | Composition<br>A2 selon<br>l'invention |
|-------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| Sodium Sulfite                            | 0,5                              | 0,5                                    |
| Acide Citrique                            | 3,3                              | 3,3                                    |
| Sodium Métasilicate                       | 2                                | 2                                      |
| Toluène -2,5-diamine                      | 0,16                             | 0,16                                   |
| 4-amino-2-hydroxytoluène                  | 0,92                             | 0,92                                   |
| 5-Amino-6-Chloro-o-Crésol                 | 0,2                              | 0,2                                    |
| 1-Hydroxyéthyl<br>diaminopyrazole sulfate | 1,44                             | 1,44                                   |
| 4,5-<br>p-Aminophénol                     | 0,12                             | 0,12                                   |
| Fragrance                                 | qs                               | qs                                     |
| Polyquaternium-11                         | 1,84                             | 1,84                                   |
| Hexadimethrine Chloride                   | 1,2                              | 1,2                                    |
| Polyquaternium-6                          | 0,8                              | 0,8                                    |
| Cetylhydroxyéthylcellulose                | 0,2                              | 0,2                                    |
| Sclérotium gum                            | 1                                | 1                                      |
| Eau                                       | Qs 100                           | Qs 100                                 |
| Glycérine                                 | 10                               | 10                                     |
| Cétrimonium Chloride                      | 0,25                             | 0,25                                   |
| Caprylyl/capryl glucoside                 | 0,6                              | 0,6                                    |
| Acide ascorbique                          | 0,4                              | 0,4                                    |

### Evaluation visuelle de la stabilité des compositions

- La stabilité des compositions colorantes a été évaluée en les observant à
- 5 T0 puis après 48h à température ambiante (25°C), puis après 2 mois de stockage à 45°C.

|                                                                                           | Composition A1                                    | Composition A2                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Observation à T0<br>(immédiatement après<br>préparation) à température<br>ambiante (25°C) | Gel translucide<br>Homogène (pas<br>de déphasage) | Gel translucide<br>Homogène (pas<br>de déphasage) |
| Observation après 2 mois à<br>45°C                                                        | Gel translucide<br>Homogène (pas<br>de déphasage) | Gel translucide<br>Homogène (pas<br>de déphasage) |

- 10 On observe que les compositions A1 et A2 selon l'invention sont homogènes et forment un gel translucide à T0. Après 2 mois à 45° les compositions A1 et A2 selon l'invention sont stables et sous forme

de gel ; elles sont homogènes et translucides. La composition comparative C5 dans laquelle la gomme de scléroglycane a été remplacée poids pour poids par un autre agent épaississant de type polysaccharide n'est pas stable, et est liquide. En effet, elle n'est pas homogène, dès T0 on observe un déphasage de ces compositions.

### Exemple 2

Les compositions A1 et A2 de l'exemple 1 ont été mélangées avec 1 fois leur poids d'oxydant 20 volumes (6 g% ma en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ; le mélange ainsi obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux naturels à 90% blancs,

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

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

La couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE L\*a\*b\* au moyen d'un spectrocolorimètre Minolta CM3600D.

|                                                                               | a*    | b*    | C*    |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Coloration obtenue avec le mélange composition A1+oxydant (hors invention)    | 18,32 | 8,12  | 20,04 |
| Coloration obtenue avec le mélange composition A2+oxydant (selon l'invention) | 21,40 | 10,03 | 23,63 |

Le mélange obtenu à partir de la composition A2 selon l'invention conduit à une valeur de C\* supérieure, donc une meilleure chromaticité par rapport au mélange obtenu à partir de la composition comparative A1.

## REVENDICATIONS

5           1.           Composition de coloration (A) des fibres  
kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que  
les cheveux, comprenant :

- un ou plusieurs colorant(s) d'oxydation ;
- un ou plusieurs gomme(s) de scléroglycane, en une teneur  
totale en poids supérieure ou égale à 0,5% par rapport au  
10           poids total de la composition ;
- un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) choisis parmi les acides  
aminés, de préférence basiques, le ou lesdits acide(s) aminé(s)  
étant présents en une teneur totale supérieure ou égale à 1%  
en poids par rapport au poids de la composition, et
- 15           - de préférence un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) additionnels,  
de préférence choisi(s) parmi les agents alcalins minéraux  
et/ou les alcanolamines.

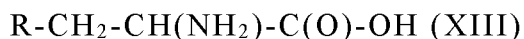
20           2.           Composition selon la revendication 1, caractérisée en  
ce que la ou les gommes de scléroglycane représentent de 0,5 à 10 %  
en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 5 % en poids, et encore plus  
préférentiellement de 0,5 à 3% en poids, de préférence de 0,5 à 2%, de  
préférence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

25           3.           Composition selon l'une quelconque des  
revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les colorants  
d'oxydation sont choisi(s) parmi les bases d'oxydation benzéniques de  
préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-  
30           phénylalkylène-diamines, les para-aminophénols, les ortho-  
aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition ;  
éventuellement combinées à un ou plusieurs coupleurs de préférence  
choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les  
méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, et les coupleurs  
35           hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les agent(s) alcalin(s) choisis parmi les acides aminés sont présents en une teneur totale allant de 1 à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 8% en poids, mieux de 2 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les agent(s) alcalin(s) choisis parmi les acides aminés sont choisis parmi l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine, la N-phénylalanine, la proline, la serine, la taurine la thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine, et leurs mélanges.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le ou les agent(s) alcalin(s) choisis parmi les acides aminés sont choisis parmi ceux répondant à la formule (XIII) suivante, ainsi que leurs sels



dans laquelle, R représente un groupe choisi parmi imidazolyle, de préférence imidazolyl-4-yl ; aminopropyle ; aminoéthyle ;  
 $-(CH_2)_2N(H)-C(O)-NH_2$  ; et  $-(CH_2)_2-N(H)-C(NH)-NH_2$ .

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agent(s) alcalin(s) choisis parmi les acides aminés sont choisis parmi les acides aminés basiques, de préférence l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agent(s) alcalin(s) choisis parmi les acides aminés sont choisis parmi l'arginine.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un ou

plusieurs agent(s) alcalin(s) additionnel(s), de préférence choisi(s) parmi les agents alcalins minéraux et/ou les alcanolamines.

5                   **10.**       Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ledit ou lesdits le ou les agent(s) alcalin(s) additionnel(s) sont alcalin additionnels, ils sont présents en une teneur totale allant de 1 à 20% en poids, plus préférentiellement de 3 à 15% en poids, mieux de 5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la  
10 composition.

**11.**       Composition selon l'une quelconque des revendications 9 et 10 caractérisée en ce que ledit ou lesdits le ou les agent(s) alcalin(s) additionnel(s) sont choisis parmi les agents alcalin  
15 minéraux, de préférence choisis parmi l'ammoniaque (ou agents précurseurs d'ammoniac comme les sels d'ammonium), les silicates, les phosphates, les carbonates ou bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que métasilicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les carbonates ou bicarbonates de sodium ou de potassium, les  
20 hydroxydes de sodium ou de potassium, ou leurs mélanges

**12.**       Composition selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisée en ce que ledit ou lesdits le ou les agent(s) alcalin(s) additionnel(s) sont choisis parmi les agents alcalins  
25 organiques différents des acides aminés, de préférence parmi les amines organiques, de préférence parmi :

- les amines organiques de type hétérocycliques peuvent être choisies parmi la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, le benzimidazole, et leurs mélanges ;

30 -les dipeptides d'acides aminés peuvent être choisies parmi la carnosine, l'anserine et la balenine, et leurs mélanges ;

-les amines organiques comportant une fonction guanidine peuvent être choisies parmi la créatine, la créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la glycocyamine, la  
35 metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidino-propionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)-éthane-1-sulfonique, et leurs mélanges.

-les alcanolamines, de préférence la monoéthanolamine ;

-et leurs mélanges.

**13.** Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que ledit ou lesdits le ou les agent(s) alcalin(s) additionnels sont choisis parmi les alcanolamines de préférence choisies parmi les mono-, di- ou tri-alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, de préférence choisies parmi la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N,N-diméthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanol-amine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane, et leurs mélanges, de préférence la monoéthanolamine (MEA).

**14.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs agents tensioactifs, de préférence choisis parmi les tensioactifs cationiques et/ou non ioniques, le ou lesdits tensioactifs est/sont de préférence présents en une teneur totale allant de 0,01 à 20%, plus préférentiellement de 0,05 à 10% en poids, mieux de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids totale de la composition.

**15.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs tensioactifs cationique(s), de préférence choisis parmi les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges, de préférence choisis parmi les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium ou le

méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylammonium, ou encore, enfin, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl-(myristylacétate)-ammonium, et leurs mélanges ;

- 5 de préférence, le ou les agents tensioactifs cationiques est/sont choisis parmi les sels de cétyltriméthylammonium, de  
béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxy  
éthylméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le  
chlorure de béhényltriméthylammonium, le chlorure de  
10 cétyltriméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxy  
éthylammonium, et leurs mélanges.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs  
15 tensioactifs non ioniques(s) de préférence choisis parmi :

- les alcools gras oxyéthylénés, comportant au moins une chaîne alkyle en C8 à C40, notamment en C8-C20, encore mieux en C10-C18, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, et comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence  
20 de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 40 moles, voire de 3 à 20 moles d'oxyde d'éthylène; et
- les alkyl(poly)glycosides, de préférence les (alkyl C6-C24)(poly)glycosides, et plus particulièrement les (alkyl C8-C18)(poly)glycosides ;
- 25 - et leurs mélanges ;

de préférence parmi les alkyl(poly)glycosides, de préférence parmi les (alkyl C6-C24)(poly)glycosides, préférentiellement les (alkyl C8-C18)(poly)glycosides.

- 30 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs polymères fixants, de préférence cationiques, de préférence choisis parmi les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non.

35

18. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les polymères fixants sont présent en une

teneur totale allant de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 à 7 % en poids, et plus préférentiellement de 1 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

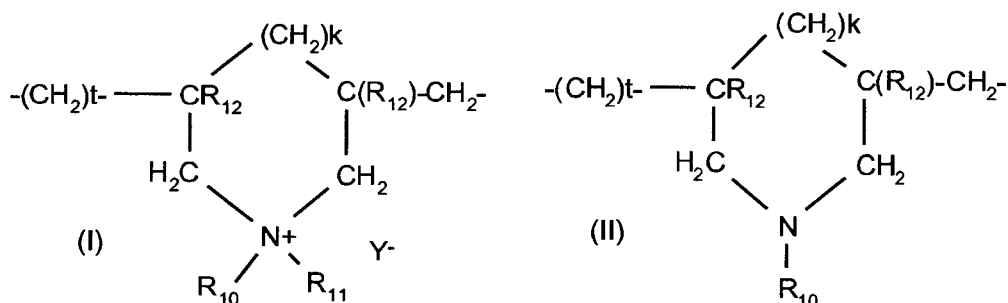
5                   **19.**           Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs polymère(s) associatif(s), de préférence non ioniques(s) ; de préférence le ou ledits polymères associatifs étant présent(s) en une teneur totale allant de 0,01 et 10%, et encore plus préférentiellement entre 0,05 et 5% du poids total de la composition, mieux entre 0,1 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

15                   **20.**           Composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que le ou ledits polymères associatifs non ioniques sont choisis parmi les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, de préférence choisis parmi les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, et leurs mélanges, de préférence la cétylehydroxypropylcellulose.

25                   **21.**           Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs polymère(s) cationique(s) différent(s) des polymères fixants et différent(s) des polymères associatifs cationiques, de préférence le ou ledits polymère(s) cationique(s) étant présents en une teneur totale variant de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,1 à 7 %, par rapport au poids de la composition, encore plus avantageusement de 0,5 à 5 % en poids, mieux de 0,5 à 3 % en poids par rapport au poids de la composition. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce le ou les polymère(s) cationique(s) différent(s) des polymères fixants et différent(s) des polymères associatifs sont choisis parmi :

(1) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant

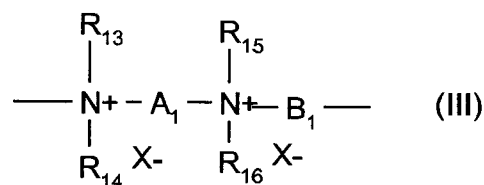
comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (I) ou (II) :



5 dans lesquelles

- k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;
- R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C1-C6, un groupement hydroxyalkyle en C1-C5, un groupement amidoalkyle en C1-C4; ou bien R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement hétérocyclique tel que pipéridinyle ou morpholinyne; R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle en C1-C4;
- Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphat ; et/ou

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



20 dans laquelle :

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques en C1-C12,

ou bien R13, R14, R15 et R16, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles comprenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote

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

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

- X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

15 étant entendu que A1, R13 et R15 peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ;

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

25 a) un reste de glycol de formule -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes: -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- et -[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>y</sub>-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)- où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

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

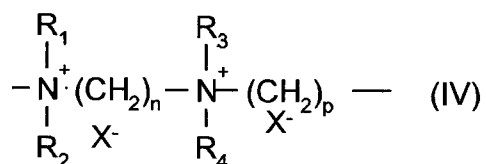
30 c) un reste de diamine bis-primaire de formule -NH-Y-NH- où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical divalent -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;

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

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

5                    **22.** Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le ou les polymère(s) cationique(s) est/sont choisi(s) parmi :

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



15        dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20, et  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ; de préférence le polymère composé de motifs formule (IV) pour lequel  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un radical méthyle,  $n=3$ ,  $p=6$  et  $X = Cl$ , dénommé Hexadimethrine chloride .

20

25                    **23.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un plusieurs acides carboxyliques, et/ou leurs sels d'addition et/ou leurs solvates, le ou lesdits acides carboxyliques étant des composés aliphatiques, comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, et comprennent de préférence au moins deux groupements carboxylique, de préférence en une teneur variant de préférence de 0.01% à 20% en poids, plus préférentiellement de 0.1% à 10% en poids, mieux de 1% à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition, mieux encore de 2 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30

**24.** Composition selon la revendication précédente, précédentes, caractérisée en ce que le ou les acides carboxyliques sont choisis parmi les composés de formule suivante :

5  $\text{XO}_2\text{C}-[\text{R}]_n-\text{CO}_2\text{X}'$

dans laquelle:

- n vaut 0 ou 1

-R est un radical aliphatique en  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , de préférence en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , cyclique ou acyclique, de préférence acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié,  
10 comprenant entre 0 et 7 insaturations, (doubles et/ou triples liaisons) et/ou 0 à 2 cycles, et optionnellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupements hydroxyl ( $-\text{OH}$ ) et/ou carboxy ( $-\text{COOX}''$ ),

-X et X', X'' représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un sel d'ammonium, un sel de métal alcalin, tel que Li, Na, K, ou un sel d'alcalino-  
15 terreux tel que Be, Mg, Ca ou un sel dérivé d'une amine organique telle qu'une alkylamine;

de préférence R est un radical aliphatique en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , mieux en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , mieux encore en  $\text{C}_1\text{-C}_3$ , acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 0 et 2 insaturations, (doubles et/ou triples liaisons) optionnellement  
20 substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupements hydroxyl ( $-\text{OH}$ ), et/ou carboxy ( $-\text{COOX}''$ );

de préférence, R est un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alkyl ou alcényl comprenant entre 0 et 1 insaturation, optionnellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis  
25 parmi les groupements hydroxyl ( $-\text{OH}$ ), et/ou carboxy ( $-\text{COOX}''$ ), de préférence n vaut 1.

**25.** Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que le ou ledits acide(s) carboxyliques(s) sont choisi(s) parmi l'acide oxalique,  
30 l'acide malonique, l'acide malique, l'acide glutarique, l'acide citraconique, l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide tartrique, l'acide fumarique, et leurs mélanges, de préférence parmi l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide glutarique, l'acide succinique, et leurs mélanges.

26. Composition prête à l'emploi pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition (A) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 25 et d'une composition oxydante (B) contenant au moins un agent oxydant chimique.

27. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que le ou les agents oxydants chimique sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce que la teneur totale en agent(s) oxydant(s) chimique(s) représentent de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 0,5 à 15% en poids, ou encore plus préférentiellement de 1 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition prête à l'emploi.

29. Procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre l'application sur les fibres d'une composition colorante (A) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, et d'une composition oxydante (B) comprenant au moins un agent oxydant chimique, de préférence choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, la composition oxydante (B) étant mélangée avec la composition colorante juste avant l'emploi (application sur lesdites fibres) (extemporanément) ou au moment de l'emploi, ou bien les compositions colorantes et oxydantes étant appliquées séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

30. Dispositif (ou " kit ") à plusieurs compartiments permettant la mise en œuvre de la composition de coloration des fibres kératinique, de préférence comprenant au moins deux compartiments, un premier compartiment contenant la composition colorante (A) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, et le second compartiment contenant au moins une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant chimique, de préférence choisi parmi le peroxyde d'hydrogène

- et/ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant application, pour donner la formulation après mélange, en particulier le kit peut être un
- 5 dispositif aérosol.

## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement  
national

FA 856817  
FR 1855426

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                      | Revendication(s)<br>concernée(s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                              | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                      | US 2011/150797 A1 (LEGRAND FREDERIC [US]<br>ET AL) 23 juin 2011 (2011-06-23)<br>* alinéas [0032], [0046], [0075];<br>revendications 1,10,12 *<br>-----                                                               | 1-30                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | A61K8/72<br>A61Q5/10                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                      | DATABASE GNPD [Online]<br>MINTEL;<br>16 janvier 2007 (2007-01-16),<br>anonymous: "Hair Colourant",<br>XP055547333,<br>extrait de www.gnpd.com<br>Database accession no. 644332<br>* le document en entier *<br>----- | 1-30                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <div>DOMAINES TECHNIQUES<br/>RECHERCHÉS (IPC)</div> <div>A61K<br/>A61Q</div> |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                      | Examineur                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                              |
| 25 janvier 2019                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                      | Vayssié, Stéphane                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                              |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                      | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                              |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                              |

## ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1855426 FA 856817

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 25-01-2019

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<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 2011150797 A1                                | 23-06-2011             | EP 2234584 A2                           | 06-10-2010             |
|                                                 |                        | FR 2925304 A1                           | 26-06-2009             |
|                                                 |                        | US 2011150797 A1                        | 23-06-2011             |
|                                                 |                        | WO 2009080667 A2                        | 02-07-2009             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |