

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

①1 N° de publication : **3 117 809**

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

②1 N° d'enregistrement national : **20 13722**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/22** (2020.12), A 61 K 8/38, A 61 K 8/25,  
A 61 K 8/36, A 61 Q 5/08

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 Composition d'éclaircissement des fibres kératiniques et procédé d'éclaircissement des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition.

②2 Date de dépôt : 18.12.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 24.06.22 Bulletin 22/25.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 16.02.24 Bulletin 24/07.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *L'OREAL SA — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *BLAIS Stéphane, SABELLE Stéphane  
et BENNI Rahma.*

⑦3 Titulaire(s) : *L'OREAL SA.*

⑦4 Mandataire(s) :

**FR 3 117 809 - B1**



## **Description**

### **Titre de l'invention : Composition d'éclaircissement des fibres kératiniques et procédé d'éclaircissement des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition**

#### **Domaine technique de l'invention**

[0001] La présente invention concerne une composition d'éclaircissement des fibres kératiniques comprenant au moins un agent oxydant chimique, au moins un bicarbonate et au moins un silicate ainsi qu'un procédé d'éclaircissement des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition.

#### **Contexte de l'invention**

[0002] Lorsqu'une personne souhaite changer de couleur de cheveux, notamment lorsqu'elle souhaite obtenir une couleur plus claire que sa couleur d'origine, il est souvent nécessaire de procéder au préalable à un éclaircissement ou une décoloration des cheveux. Pour ce faire, on utilise des produits d'éclaircissement ou de décoloration.

[0003] L'éclaircissement des cheveux est évalué par la hauteur de ton qui caractérise le degré ou le niveau d'éclaircissement. La notion de « ton » repose sur la classification des nuances naturelles, un ton séparant chaque nuance de celle qui la suit ou la précède immédiatement. Cette définition et la classification des nuances naturelles est bien connue des professionnels de la coiffure et publiée dans l'ouvrage « Sciences des traitements capillaires » de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, pp.215 et 278.

[0004] Les hauteurs de ton s'échelonnent de 1 (noir) à 10 (blond clair clair), une unité correspondant à un ton ; plus le chiffre est élevé et plus la nuance est claire.

[0005] Il est connu d'éclaircir ou de décolorer les cheveux, avec des compositions éclaircissantes ou décolorantes contenant au moins un agent oxydant chimique, en condition de pH alcalin dans la grande majorité des cas. Cet agent oxydant a pour rôle de dégrader la mélanine des cheveux, ce qui, en fonction de la nature de l'agent oxydant présent et des conditions de pH, conduit à un éclaircissement plus ou moins prononcé des fibres. Ainsi, pour un éclaircissement relativement faible, l'agent oxydant est généralement le peroxyde d'hydrogène. Lorsqu'un éclaircissement plus important est recherché, notamment lorsque les cheveux traités sont foncés, on met habituellement en œuvre des persulfates en présence de peroxyde d'hydrogène. Cependant, l'éclaircissement obtenu par l'action d'une telle association n'est pas toujours satisfaisant car on obtient des cheveux avec des nuances jaune-orangé peu esthétiques qui s'éloignent des nuances naturelles, ce qui complique la coloration ultérieure en la limitant à l'obtention de tons chauds. De plus, les compositions éclaircissantes à base de persulfates peuvent entraîner une dégradation de la qualité de la fibre.

[0006] Ainsi, il existe un réel besoin de mettre au point une composition qui permet d'obtenir un éclaircissement efficace des fibres kératiniques, notamment des fibres kératiniques foncées, avec un rendu moins jaune et plus naturel. Une telle composition devra également être plus respectueuse de la qualité des fibres, en minimisant notamment leur dégradation.

[0007] La demanderesse a découvert de manière surprenante que l'ensemble de ces objectifs peuvent être atteints par la composition selon la présente invention.

### **Résumé de l'invention**

[0008] Selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition comprenant

[0009] i) un ou plusieurs agents oxydants chimiques choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène différents des sels peroxygénés et leurs mélanges ;

ii) un ou plusieurs bicarbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de bicarbonates ;

iii) un ou plusieurs silicates.

[0010] Selon un deuxième aspect, la présente invention a pour objet un procédé d'éclaircissement des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

[0011] Selon un troisième aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour éclaircir les fibres kératiniques, de préférence pour éclaircir les fibres kératiniques tout en les déjàunissant.

[0012] Selon un quatrième aspect, la présente invention a pour objet un dispositif à plusieurs compartiments (kit) comprenant :

- un premier compartiment renfermant une composition (**A**) comprenant i) un ou plusieurs agents oxydants chimiques choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène différents des sels peroxygénés et leurs mélanges ; et

- un deuxième compartiment renfermant une composition (**B**) comprenant ii) un ou plusieurs bicarbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de bicarbonates et iii) un ou plusieurs silicates ; et éventuellement iv) un ou plusieurs carbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de carbonates.

### **Brève description des figures**

[0013] [Fig.1] est un graphique représentant la variation de l'intensité  $L^*$  en fonction du paramètre  $b^*$  pour les compositions selon l'invention (Exemple 2) et les compositions comparatives à base de persulfate (Exemple 1), les valeurs de  $L^*$  et  $b^*$  étant mesurées dans le système CIE  $L^*a^*b^*$ .

## Description détaillée de l'invention

- [0014] Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :
- [0015] ▪ par "fibres kératiniques" on entend les fibres d'origine humaine ou animale telles que les cheveux, les poils, les cils, les sourcils, la laine, l'angora, le cachemire ou la fourrure. Selon la présente invention, les fibres kératiniques sont de préférence les fibres kératiniques humaines, plus préférentiellement les cheveux.
- [0016] ▪ par "groupe alkyle", on entend un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé.
- [0017] ▪ par "groupe (C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>)alkyle" on entend un groupe alkyle comprenant de x à y atomes de carbone.
- [0018] ▪ par "silicate" on entend un sel d'un acide silicique.
- [0019] ▪ par "agent colorant" on entend un colorant d'oxydation, un colorant direct ou un pigment.
- [0020] ▪ par "colorant d'oxydation" on entend un précurseur de colorant d'oxydation choisi parmi les bases d'oxydation et les coupleurs. Les bases d'oxydation et les coupleurs sont des composés peu ou non colorés qui par une réaction de condensation en présence d'un agent oxydant donnent une espèce colorée.
- [0021] ▪ par "colorant direct" on entend un colorant naturel et/ou de synthèse, y compris sous forme d'extrait(s), différent des colorants d'oxydation. Il s'agit de composés colorés qui vont diffuser superficiellement sur la fibre. Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, i.e. anioniques, cationiques, neutres ou non ioniques.
- [0022] ▪ par "agent oxydant chimique" on entend un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.
- [0023] Sauf indication contraire, lorsque des composés sont mentionnés dans la présente demande, on entend également leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels, leurs solvates tels que les hydrates, et leurs mélanges.
- [0024] Les expressions "au moins un(e)" et "un(e) ou plusieurs" sont synonymes et peuvent être utilisées de manière interchangeable.
- [0025] Les expressions "éclaircissement" et "décoloration" sont synonymes et peuvent être utilisées de manière interchangeable.

## Composition

- [0026] Selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition telle que définie précédemment.
- [0027] La demanderesse a constaté, de façon surprenante que la composition selon la présente invention permettait d'obtenir un éclaircissement des fibres kératiniques efficace avec un rendu moins jaune et plus naturel. Lorsque la couleur des fibres kératiniques traitées par la composition selon l'invention est comparée à la couleur des

fibres kératiniques traitées par des compositions éclaircissantes connues de l'état de l'art, on observe des valeurs de  $b^*$  mesurées dans le système CIE  $L^* a^* b^*$  plus faibles pour la composition selon l'invention que pour les compositions éclaircissantes connues de l'état de l'art à niveau d'intensité  $L^*$  équivalent.

Par ailleurs, la composition selon l'invention est plus respectueuse de la qualité des fibres en minimisant notamment leur dégradation.

- [0028] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend :
- i) du peroxyde d'hydrogène;
  - ii) un ou plusieurs bicarbonates;
  - iii) un ou plusieurs silicates.

### **Agents oxydants chimiques**

- [0029] La composition selon l'invention comprend i) un ou plusieurs agents oxydants chimiques choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène différents des sels peroxygénés et leurs mélanges.
- [0030] Les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène différents des sels peroxygénés peuvent être choisis parmi le peroxyde d'urée, les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène, les oxydases et leurs mélanges.
- [0031] À titre d'exemple de complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène on peut citer le polyvinylpyrrolidone/ $H_2O_2$  en particulier se présentant sous forme de poudre et les autres complexes polymériques décrits dans US 5,008,093 ; US 3,376,110 et US 5,183,901.
- [0032] Les oxydases peuvent produire du peroxyde d'hydrogène en présence d'un substrat adéquat, comme par exemple le glucose dans le cas de glucose oxydase ou l'acide urique avec l'uricase.
- [0033] Selon un mode de réalisation particulier, le peroxyde d'hydrogène et/ou le ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène différents des sels peroxygénés peuvent être ajoutés à la composition selon l'invention juste avant son application sur les fibres kératiniques. La ou les compositions intermédiaires comprenant le peroxyde d'hydrogène et/ou le ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène différents des sels peroxygénés peuvent être appelées compositions oxydantes et peuvent également renfermer divers composés additionnels ou divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour l'éclaircissement des fibres kératiniques.
- [0034] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend du peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent oxydant chimique.
- [0035] Le ou les agents oxydants chimiques sont présents de préférence en une teneur totale allant de 1% à 12% en poids, plus préférentiellement allant de 3% à 9% en poids, encore plus préférentiellement allant de 3,5% à 8,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

- [0036] Selon un mode de réalisation préféré, le peroxyde d'hydrogène est présent en une teneur totale allant de 1% à 12% en poids, de préférence allant de 3% à 9% en poids, plus préférentiellement allant de 3,5% à 8,5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0037] Bicarbonates et/ou systèmes générateurs de bicarbonates
- [0038] La composition selon l'invention comprend en outre ii) un ou plusieurs bicarbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de bicarbonates, de préférence ii) un ou plusieurs bicarbonates.
- [0039] Par "système générateur de bicarbonate" on entend un système qui génère in situ le bicarbonate comme par exemple du dioxyde de carbone dans de l'eau ou en tamponnant un carbonate par un acide minéral ou organique.
- [0040] De préférence, le ou les bicarbonates sont choisis parmi :
- les bicarbonates de métaux alcalins ;
  - les bicarbonates de métaux alcalino-terreux ;
  - les composés de formule  $N^+R^1R^2R^3R^4$ ,  $HCO_3^-$  dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe ( $C_1$ - $C_4$ )alkyle éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ;
  - le bicarbonate d'aminoguanidine ;
  - leurs mélanges.
- [0041] Plus préférentiellement, le ou les bicarbonates sont choisis parmi le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le bicarbonate de lithium, le bicarbonate de césium, le bicarbonate de calcium, le bicarbonate de magnésium, le bicarbonate d'ammonium, le bicarbonate de choline, le bicarbonate de triéthylammonium, le bicarbonate d'aminoguanidine et leurs mélanges.
- [0042] Encore plus préférentiellement, le ou les bicarbonates sont choisis parmi le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le bicarbonate de césium, le bicarbonate de calcium, le bicarbonate de magnésium, le bicarbonate d'ammonium et leurs mélanges.
- [0043] Le plus préférentiellement, le ou les bicarbonates sont choisis parmi le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le bicarbonate d'ammonium et leurs mélanges.
- [0044] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le bicarbonate compris dans la composition est le bicarbonate d'ammonium.
- [0045] Les bicarbonates peuvent provenir d'une eau naturelle, par exemple eau de source du bassin de Vichy, de La Roche Posay, eau de Badoit (cf. brevet par exemple le document FR 2 814 943).
- [0046] Le ou les bicarbonates et/ou le ou les systèmes générateurs de bicarbonates sont présents de préférence en une teneur totale allant de 0,01% à 20% en poids, plus préférentiellement allant de 1% à 15% en poids, encore plus préférentiellement allant de 2%

à 15% en poids, le plus préférentiellement allant de 4% à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

- [0047] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les bicarbonates sont présents en une teneur totale allant de 0,01% à 20% en poids, de préférence allant de 1% à 15% en poids, plus préférentiellement allant de 2% à 15% en poids, encore plus préférentiellement allant de 4% à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

### **Silicates**

- [0048] La composition selon l'invention comprend en outre iii) un ou plusieurs silicates.
- [0049] Le ou les silicates sont de préférence hydrosolubles.
- [0050] Par "silicate hydrosoluble" on entend un silicate qui présente une solubilité dans l'eau à température ambiante ordinaire (25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) supérieure à 0,5% en poids, de préférence supérieure à 1% en poids.
- [0051] De préférence, le ou les silicates sont choisis parmi les silicates de métaux alcalins, les silicates de métaux alcalino-terreux, les silicates d'aluminium, les silicates de triméthylammonium et leurs mélanges.
- [0052] Plus préférentiellement, le ou les silicates sont choisis parmi les silicates de sodium, les silicates de potassium, les silicates de calcium, les silicates d'aluminium, les silicates de triméthylammonium et leurs mélanges.
- [0053] Encore plus préférentiellement, le ou les silicates sont choisis parmi les silicates de sodium. À titre d'exemple de silicates de sodium on peut citer les composés ayant pour Numéro CAS : [1344-09-8] et [6834-92-0].
- [0054] Le ou les silicates sont présents de préférence en une teneur totale allant de 1% à 40% en poids, plus préférentiellement allant de 2% à 35% en poids, encore plus préférentiellement allant de 3% à 35% en poids, le plus préférentiellement allant de 4% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0055] Le rapport pondéral quantité totale en bicarbonate(s) et/ou système(s) générateur(s) de bicarbonate(s) ii) / quantité totale en silicate(s) iii) est de préférence de 0,00025 à 20, plus préférentiellement de 0,02 à 7,5, encore plus préférentiellement de 0,05 à 5.
- [0056] Selon un mode de réalisation préféré, le rapport pondéral quantité totale en bicarbonate(s) ii) / quantité totale en silicate(s) iii) est de 0,00025 à 20, de préférence de 0,02 à 7,5, plus préférentiellement de 0,05 à 5.
- [0057] Le rapport pondéral quantité totale en bicarbonate(s) et/ou système(s) générateur(s) de bicarbonate(s) ii) / quantité totale en agent(s) oxydant(s) chimique(s) i) est de préférence de 0,0008 à 20, plus préférentiellement de 0,11 à 5, encore plus préférentiellement de 0,2 à 4,2.
- [0058] Selon un mode de réalisation préféré, le rapport pondéral quantité totale en bicarbonate(s) ii) / quantité totale en agent(s) oxydant(s) chimique(s) i) est de 0,0008 à 20, de préférence de 0,11 à 5, plus préférentiellement de 0,2 à 4,2.

- [0059] Selon un mode de réalisation plus préféré, le rapport pondéral quantité totale en bi-carbonate(s) ii) / quantité totale en peroxyde d'hydrogène est de 0,0008 à 20, de préférence de 0,11 à 5, plus préférentiellement de 0,2 à 4,2.
- [0060] Carbonates et/ou systèmes générateurs de carbonates
- [0061] La composition selon l'invention peut comprendre en outre iv) un ou plusieurs carbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de carbonates, de préférence iv) un ou plusieurs carbonates.
- [0062] Par "système générateur de carbonate" on entend un système qui génère in situ le carbonate comme par exemple du dioxyde de carbone dans de l'eau ou du per-carbonate dans de l'eau.
- [0063] De préférence, le ou les carbonates sont choisis parmi :
- les carbonates de métaux alcalins ;
  - les carbonates de métaux alcalino-terreux ;
  - les carbonates de lanthanides ;
  - les carbonates de métaux de transition ;
  - le carbonate de bismuth ;
  - le carbonate de cadmium ;
  - le carbonate de thallium ;
  - le carbonate de zinc ;
  - les composés de formule  $(N^+R^1R^2R^3R^4)_2, CO_3^{2-}$  dans laquelle  $R^1, R^2, R^3$  et  $R^4$  représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe ( $C_1$ - $C_4$ )alkyle éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ;
  - le carbonate de guanidine ;
  - leurs mélanges.
- [0064] Plus préférentiellement, le ou les carbonates sont choisis parmi le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de césium, le carbonate de lithium, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, le carbonate de baryum, le carbonate de strontium, le carbonate de cérium, le carbonate de lanthane, le carbonate d'yttrium, le carbonate de cuivre (II), le carbonate de manganèse, le carbonate de nickel, le carbonate d'argent, le carbonate de zirconium, le carbonate de bismuth, le carbonate de cadmium, le carbonate de thallium, le carbonate de zinc, le carbonate d'ammonium, le carbonate de guanidine, le carbonate de tétraéthylammonium et leurs mélanges.
- [0065] Encore plus préférentiellement, le ou les carbonates sont choisis parmi le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de césium, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, le carbonate de cérium, le carbonate de manganèse, le carbonate de zinc, le carbonate d'ammonium, le carbonate de guanidine et leurs mélanges.

- [0066] Le plus préférentiellement, le ou les carbonates sont choisis parmi le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, le carbonate d'ammonium et leurs mélanges.
- [0067] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le carbonate compris dans la composition est le carbonate d'ammonium.
- [0068] Le ou les carbonates et/ou le ou les systèmes générateurs de carbonates sont présents de préférence en une teneur totale allant de 0,01% à 20% en poids, plus préférentiellement allant de 1% à 15% en poids, encore plus préférentiellement allant de 2% à 15% en poids, le plus préférentiellement allant de 4% à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0069] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les carbonates sont présents en une teneur totale allant de 0,01% à 20% en poids, de préférence allant de 1% à 15% en poids, plus préférentiellement allant de 2% à 15% en poids, encore plus préférentiellement allant de 4% à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0070] Le rapport pondéral quantité totale en carbonate(s) et/ou système(s) générateur(s) de carbonate(s) iv) / quantité totale en bicarbonate(s) et/ou système(s) générateur(s) de bicarbonate(s) ii) est de préférence de 0,0005 à 2000, plus préférentiellement de 0,06 à 15, encore plus préférentiellement de 0,1 à 7,5.
- [0071] Selon un mode de réalisation préféré, le rapport pondéral quantité totale en carbonate(s) iv) / quantité totale en bicarbonate(s) ii) est de 0,0005 à 2000, de préférence de 0,06 à 15, plus préférentiellement de 0,1 à 7,5.
- [0072] La composition comprend de préférence une teneur totale en carbonate de magnésium inférieure à 5% en poids, plus préférentiellement inférieure à 1% en poids, encore plus préférentiellement inférieure à 0,1% en poids, le plus préférentiellement inférieure à 0,01% en poids, et mieux inférieure à 0,001% en poids.
- [0073] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition est exempte de carbonate de magnésium.
- [0074] La composition comprend de préférence une teneur totale en persulfates inférieure à 10% en poids, plus préférentiellement inférieure à 5% en poids, encore plus préférentiellement inférieure à 1% en poids, le plus préférentiellement inférieure à 0,1% en poids, et mieux inférieure à 0,01% en poids, et encore mieux inférieure à 0,001% en poids.
- [0075] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition est exempte de persulfates.
- [0076] La composition peut comprendre un ou plusieurs agents colorants choisis parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation et leurs mélanges.
- [0077] Lorsqu'ils sont présents, le ou les agents colorants sont présents de préférence en une teneur totale allant de 0,001% à 10% en poids de préférence de 0,01% à 4% en poids,

plus préférentiellement de 0,1% à 1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

### **Colorants d'oxydation**

[0078] Les colorants d'oxydation sont généralement choisis parmi une ou plusieurs bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs agents de couplage (appelés également coupleurs).

### **Bases d'oxydation**

[0079] La composition peut éventuellement comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation avantageusement choisies parmi celles traditionnellement utilisées dans la coloration de fibres kératiniques.

[0080] À titre d'exemple, les bases d'oxydation sont choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et les sels d'addition correspondants.

[0081] Parmi les para-phénylènediamines qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl-para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl-para-phénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthylaniline, 4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-*para*-phénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine, la 2-fluoro-para-phénylènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-para-phénylènediamine, la N-éthyl-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-para-phénylènediamine, la N-phényl-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl-para-phénylènediamine, le 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-aminotoluène et la 3-hydroxy-1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et les sels d'addition correspondants avec un acide.

- [0082] Parmi les para-phénylènediamines susmentionnées, on préfère en particulier la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine et la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine et les sels d'addition correspondants avec un acide.
- [0083] Parmi les bis(phényl)alkylènediamines qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple le N,N'-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(éthyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-méthylphényl)éthylènediamine et le 1,8-bis(2,5-diaminophénoxy)-3,6-dioxaoctane et les sels d'addition correspondants.
- [0084] Parmi les para-aminophénols qui sont mentionnés, on trouve par exemple le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthylphénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-( $\beta$ -hydroxyéthylaminométhyl)phénol et le 4-amino-2-fluorophénol et les sels d'addition correspondants avec un acide.
- [0085] Parmi les ortho-aminophénols qui peuvent être mentionnés, on trouve par exemple le 2-aminophénol, le 2-amino-5-méthylphénol, le 2-amino-6-méthylphénol et le 5-acétamido-2-aminophénol et les sels d'addition correspondants.
- [0086] Parmi les bases hétérocycliques qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple les dérivés de pyridine, de pyrimidine et de pyrazole.
- [0087] Parmi les dérivés de pyridine qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés par exemple décrits dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, par exemple la 2,5-diaminopyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-aminopyridine et la 3,4-diaminopyridine et les sels d'addition correspondants.
- [0088] D'autres bases d'oxydation de pyridine qui sont utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation de 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine ou les sels d'addition correspondants décrits, par exemple, dans la demande de brevet FR 2 801 308. Des exemples qui peuvent être mentionnés comprennent la pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la 2-acétylamino-3-pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la 2-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, l'acide

3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine-2-carboxylique, la  
 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le  
 (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)méthanol, le  
 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)éthanol, le  
 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)éthanol, le  
 (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-2-yl)méthanol, la 3,6-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine,  
 la 3,4-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine, la  
 7-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la  
 pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine, la  
 5-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le  
 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)(2-hydroxyéthyl)-amino]éthanol, le  
 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)(2-hydroxyéthyl)amino]éthanol, le  
 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-4-ol, le  
 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-6-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ol, la  
 2-β-hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la  
 2-(4-diméthylpipérazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; et les sels  
 d'addition correspondants.

[0089] Plus particulièrement, les bases d'oxydation qui sont utiles dans la présente invention sont choisies parmi les 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyridines et de préférence substituées sur l'atome de carbone 2 par :

a) un groupe (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino, ledit groupe alkyle pouvant être substitué par au moins un groupe hydroxy, amino, imidazolium ;

b) un groupe hétérocycloalkyle contenant 5 à 7 chaînons et 1 à 3 hétéroatomes, éventuellement cationique, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, tel qu'un groupe di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylpipérazinium ; ou

c) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tels qu'un groupe β-hydroxyalcoxy et les sels d'addition correspondants.

[0090] Parmi les dérivés de pyrimidine qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés décrits, par exemple, dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou la demande de brevet WO 96/15765, tels que la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, 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'un équilibre tautomère existe.

[0091] Parmi les dérivés de pyrazole qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et les demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FRA-2 733 749 et DE 195 43 988, tels que le 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole, le

3,4-diaminopyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phénylpyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phénylpyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazinopyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-*tert*-butyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-*tert*-butyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropylpyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthylpyrazole, le 3,4,5-triaminopyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triaminopyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylaminopyrazole, le 3,5-diamino-4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-1-méthylpyrazole et les sels d'addition correspondants. On peut également utiliser le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)pyrazole.

[0092] Un 4,5-diaminopyrazole sera utilisé de préférence et encore plus préférentiellement le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou un sel correspondant.

[0093] Les dérivés de pyrazole qui peuvent également être mentionnés comprennent les diamino-N,N-dihydropyrazolopyrazolones et en particulier ceux décrits dans la demande de brevet FR-A-2 886 136, tels que les composés suivants et les sels d'addition correspondants : la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, la 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 4-amino-5-(3-diméthylaminopyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.

[0094] On utilisera de préférence la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un sel cor-

respondant.

- [0095] On utilisera de préférence 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 sel correspondant comme bases hétérocycliques.

### **Agents de couplage**

- [0096] La composition peut éventuellement comprendre un ou plusieurs agents de couplage avantageusement choisis parmi ceux traditionnellement utilisés dans la coloration de fibres kératiniques.

- [0097] Parmi ces agents de couplage, on peut en particulier mentionner les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les agents de couplage à base de naphthalène et les agents de couplage hétérocycliques ainsi que les sels d'addition correspondants.

- [0098] On peut par exemple mentionner le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, le 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)benzène, le 2-amino-4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, le 1,3-diaminobenzène, le 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy)propane, la 3-uréidoaniline, le 3-uréido-1-diméthylaminobenzène, le sésamol, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthylindole, la 2-amino-3-hydroxypyridine, la 6-hydroxybenzomorpholine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylènedioxybenzène, le 2,6-bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxyindoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, la 1-H-3-méthylpyrazol-5-one, la 1-phényl-3-méthylpyrazol-5-one, le 2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl[3,2-c]-1,2,4-triazole et le 6-méthylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthylphénol, le 3-aminophénol, le 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, les sels d'addition correspondants avec un acide et les mélanges correspondants.

- [0099] En général, les sels d'addition de bases d'oxydation et d'agents de couplages qui peuvent être utilisés dans le contexte de l'invention sont en particulier 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.

- [0100] La/les base(s) d'oxydation représente(nt) chacune avantageusement 0,001% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence 0,005% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0101] Le/les agent(s) de couplage, s'ils sont présents, représente(nt) chacun avantageusement 0,001% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence 0,005% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

### **Colorants directs**

[0102] La composition peut comprendre en outre un ou plusieurs colorants directs.

[0103] Les colorants directs peuvent être des colorants directs neutres, cationiques ou anioniques, de préférence des colorants directs neutres ou cationiques.

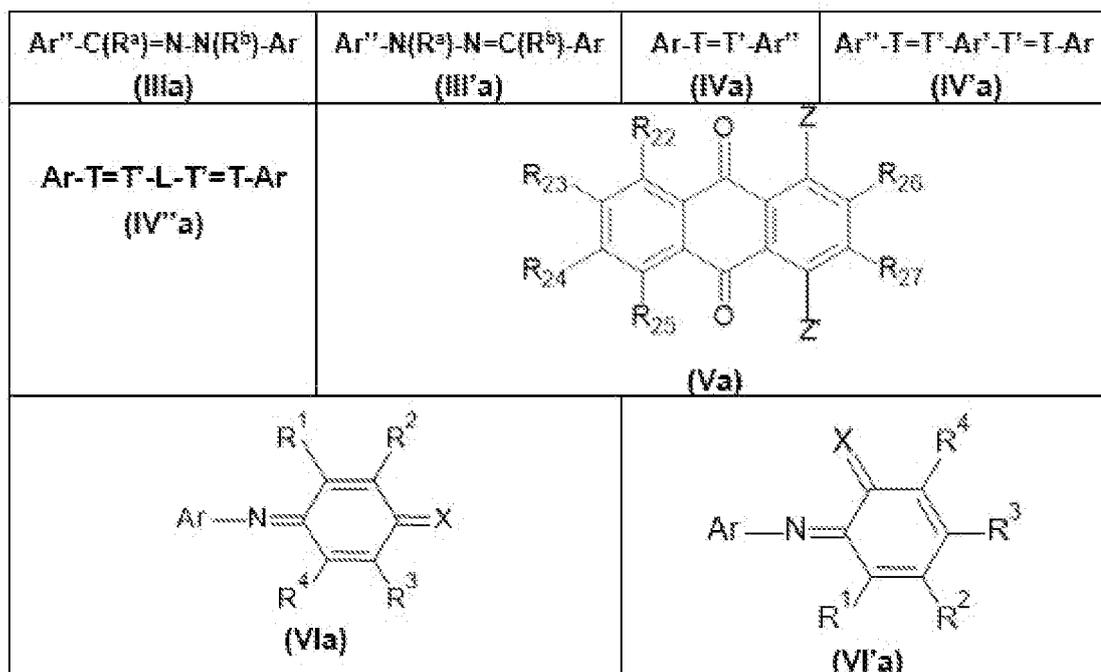
[0104] Les colorants directs peuvent être des colorants directs neutres, cationiques ou anioniques choisis parmi : acridines ; acridones ; anthranthrones ; anthrapyrimidines ; anthraquinones ; azines ; (poly)azoïques ou azo, hydrazono ou hydrazones, en particulier arylhydrazones ; azométhines ; benzanthrones ; benzimidazoles ; benzimidazolones ; benzindoles ; benzoxazoles ; benzopyranes ; benzothiazoles ; benzoquinones ; bis isoindolines ; carboxanilides ; coumarines ; cyanines telles que les (di)azacarbocyanines, (di)azahémicyanines, hémicyanines, ou tétraazacarbocyanines ; (di)azines ; bis azines ; (di)oxazines ; (di)thiazines ; (di)phénylamines ; (di)phénylméthanes ; (di)cétopyrrolopyrroles ; flavonoïdes tels que flavanthrones et flavones ; fluorindines ; formazans ; indamines ; indanthrones ; indigoïdes thioindigoïdes et pseudo-indigoïdes ; indophénols ; indoanilines ; isoindolines ; isoindolinones ; isoviolanthrones ; lactones ; (poly)méthines tels que les diméthines de types stilbènes ou styryles ; naphthalimides ; naphthanilides ; naphtholactames ; naphthoquinones ; nitro ou nitrés, notamment les nitro(hétéro)aromatiques ; oxadiazoles ; oxazines ; périlones ; périnones ; pérylènes ; phénazines ; phénoxazine ; phénothiazines ; phthalocyanine ; polyènes/caroténoïdes ; porphyrines ; pyranthrones ; pyrazolanthrones ; pyrazolones ; pyrimidinoanthrones ; pyronines ; quinacridones ; quinolines ; quinophthalones ; squaranes ; tétrazolines ; thiazines, ; thiopyronines ; triarylméthanes, xanthènes et colorants directs naturels. De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les anthraquinones, les (poly)azoïques, les azométhines et les stylbènes plus préférentiellement parmi les anthraquinones.

[0105] Les colorants directs peuvent être choisis en particulier parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, cationiques ou anioniques, les colorants directs azoïques neutres, cationiques ou anioniques, les colorants tétraazapentaméthiniques neutres, cationiques ou anioniques, les colorants quinoniques cationiques ou anioniques et en particulier anthraquinoniques neutres, cationiques ou anioniques, les colorants directs aziniques neutres, cationiques ou anioniques, les colorants directs triarylméthaniques neutres, cationiques ou anioniques, les colorants directs azométhiniques neutres, cationiques ou anioniques et les colorants directs naturels. De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants anthraquinoniques neutres ou anioniques et stylbènes.

[0106] A titre de colorant direct neutres, anioniques ou cationiques pouvant être utilisés dans la présente invention, on peut citer : les colorants acridines ; acridones ; anthranthrones ; anthrapyrimidines ; anthraquinones ; azines ; (poly)azoïques, hydrazono ou hydrazones, en particulier arylhydrazones ; azométhines ; benzanthrones ; benzimidazoles ; benzimidazolones ; benzindoles ; benzoxazoles ; benzopyranes ; benzothiazoles ; benzoquinones ; bisazines ; bis isoindolines ; carboxanilides ; coumarines ; cyanines telles que les azacarbo-cyanines, diazacarbo-cyanines, diazahémicyanines, hémicyanines, ou tétraazacarbo-cyanines ; diazines ; dicétopyrrolopyrroles ; dioxazines ; diphénylamines ; diphénylméthanes ; dithiazines ; flavonoïdes tels que flavanthrones et flavones ; fluorindines ; formazans ; indamines ; indanthrones ; indigoides et pseudo-indigoïdes ; indophénols ; indoanilines ; isoindolines ; isoindolinones ; isoviolanthrones ; lactones ; (poly)méthines tels que les diméthines de types stilbènes ou styryles ; naphthalimides ; naphthanilides ; naphtholactames ; naphthoquinones ; nitro, notamment les nitro(hétéro)aromatiques ; oxadiazoles ; oxazines ; périlones ; périnones ; pérylènes ; phénazines ; phénoxazine ; phénothiazines ; phthalocyanine ; polyènes/caroténoïdes ; porphyrines ; pyranthrones ; pyrazolanthrones ; pyrazolones ; pyrimidinoanthrones ; pyronines ; quinacridones ; quinolines ; quinophthalones ; squaranes ; tétrazole ; thiazines, thioindigo ; thiopyronines ; triarylméthanes, ou xanthènes.

#### **Colorants directs neutres**

[0107] Les colorants directs peuvent être des colorants directs neutres, de préférence choisis parmi les colorants hydrazono des formules **(IIIa)** et **(III'a)**, les colorants azo, styryle **(IVa)**, les colorants diazo, distyryle, **(IV'a)**, **(IV''a)**, anthraquinone **(Va)**, azométhine **(VIa)** et **(VI'a)** ci-dessous et leurs mélanges :



dans lesquelles formules **(IIIa)**, **(III'a)**, **(IVa)**, **(IV'a)**, **(IV''a)**, **(Va)**, **(VIa)** et **(VI'a)** :

- **Ar** représente un groupe aryle, tel que phényle ou naphthyle, substitué par au moins un groupe électrodonneur tels que i) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, ii) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoyle éventuellement substitué, iii) (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le(s) groupe(s) alkyle par un groupe hydroxyle, iv) aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino, v) *N*-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyl-*N*-aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino éventuellement substitué ou **Ar** représente un groupe julolidine ;

- **Ar'** représente un groupe (hétéro)arylène divalent éventuellement substitué, tel que phénylène, en particulier para-phénylène, ou naphthalène, qui est éventuellement substitué, de préférence par un ou plusieurs groupe(s) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, hydroxyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoyle ;

- **Ar''** représente un groupe (hétéro)aryle, éventuellement substitué de préférence par au moins i) un groupe électroattracteur tel que nitro, nitroso, -C(X)-X'-R' ou ii) un groupe (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino, iii) hydroxyle, iv) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoyle ; (hétéro)aryle est particulièrement choisi parmi imidazolyle, triazolyle, indolyle ou pyridyle ou phényle éventuellement substitué par au moins un groupe choisi parmi nitro, nitroso et amino de préférence substitué en position para du groupe phényle ;

- **X**, **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe NR'', de préférence oxygène ;

- **R<sup>1</sup>**, **R<sup>2</sup>**, **R<sup>3</sup>** et **R<sup>4</sup>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi hydroxyle, thiol, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoyle, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, nitro, et nitroso ;

- **R'** et **R''**, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;

▪ **R<sup>a</sup>** et **R<sup>b</sup>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un groupe hydroxyle ;

ou, en variante, le substituant **R<sup>a</sup>** avec un substituant de **Ar''** et/ou **R<sup>b</sup>** avec un substituant de **Ar** et/ou **R<sup>a</sup>** avec **R<sup>b</sup>** forment, ensemble avec les atomes qui les portent, un (hétéro)cycloalkyle ;

en particulier, **R<sup>a</sup>** et **R<sup>b</sup>** représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, qui est éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ;

▪ **T** et **T'**, identiques ou différents, représentent un groupe C(R<sup>a</sup>) ou N, de préférence N ; et

▪ **L** représente un groupe divalent -ALK-, -C(X)-ALK-, -ALK-C(X)-, ou -C(X)-ALK-C(X')- avec ALK représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, linéaire ou ramifié, tel que méthylène, et **X** et **X'**, tels que définis précédemment ;

▪ **R<sub>22</sub>**, **R<sub>23</sub>**, **R<sub>24</sub>**, **R<sub>25</sub>**, **R<sub>26</sub>** et **R<sub>27</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi :

-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;

-hydroxyle, mercapto ;

-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio ;

-aryloxy ou arylthio ;

-aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ;

-(di) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ;

-(di)(hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyl)amino

▪ **Z'** représente un atome d'hydrogène ou un groupe NR<sub>28</sub>R<sub>29</sub> avec **R<sub>28</sub>** et **R<sub>29</sub>**, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi :

-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;

-polyhydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que l'hydroxyéthyle ;

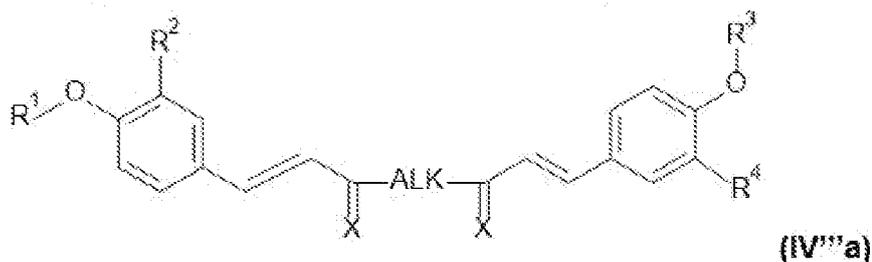
-aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) particulièrement i) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ; iii) R<sup>o</sup>-C(X)-X'-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- avec **R<sup>o</sup>** représente un

groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle et **X**, **X'** et **X''**, tels que définis précédemment ; iv) un sulfonate ;

-cycloalkyle ; notamment cyclohexyle ;

▪ **Z** représente un groupe choisi parmi hydroxyle et NR'<sub>28</sub>R'<sub>29</sub> avec **R'<sub>28</sub>** et **R'<sub>29</sub>**, identiques ou différents, représentant les mêmes atomes ou groupes que **R<sub>28</sub>** et **R<sub>29</sub>** tels que définis précédemment ;

[0108] Les colorants directs de formule (IV''a) sont de préférence de formule (IV'''a)



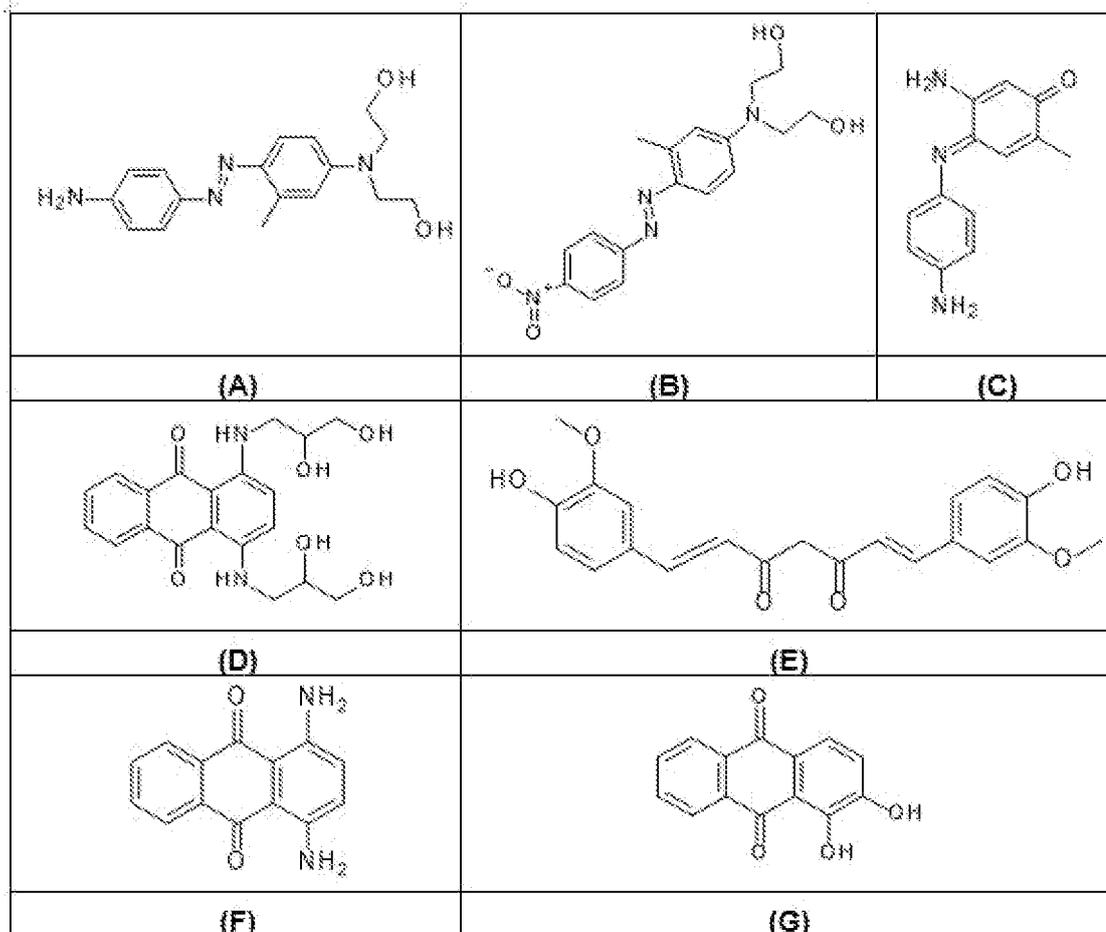
Formule **(IV''a)** dans laquelle :

- **R<sup>1</sup>** et **R<sup>3</sup>**, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ou sucre tel que glucosyle, de préférence un atome d'hydrogène ;
- **R<sup>2</sup>**, et **R<sup>4</sup>**, identiques ou différents, de préférence identiques représentent un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy ou un groupe -O-sucre tel que -O-glucosyle, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy; tel que méthoxy
- **X**, identique ou différent, de préférence identique, représente un atome d'oxygène, de soufre ou N-R avec **R** représentant un atome d'hydrogène ou une groupe, de préférence un atome d'oxygène ;
- **ALK** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylène tel que méthylène ou éthylène, de préférence méthylène.

[0109] Les colorants directs de formule **(IV''a)** peuvent être issus du curcumine, déméthoxycurcumine, et bis-déméthoxycurcumine.

[0110] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs de formule **(IV''a)**, **(IV''a)** et leurs mélanges tels que définis précédemment.

[0111] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les colorants directs sont des colorants directs neutres choisis parmi les composés **(A)** à **(G)** suivants et leurs mélanges :



de préférence, parmi les composés (E), (F), (G) et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les composés (E), (G) et leurs mélanges.

### Colorants directs cationiques

[0112] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs cationiques ou communément appelés « *colorants basiques* » ou « *basic dyes* » pour leur affinité avec les substances acides comportant notamment dans leur structure au moins un groupe cationique ou cationisable endo ou exocyclique.

[0113] En tant que colorants azoïques cationiques pouvant être utilisés dans la présente invention, on peut citer particulièrement les colorants cationiques décrits dans l'encyclopédie Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Dyes, Azo", J. Wiley & sons, actualisé au 19/04/2010.

[0114] On peut également citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

[0115] On peut également citer les colorants azoïques cationiques décrits dans le Colour Index International 3e édition, notamment les composés suivants : Basic Red 22 ; Basic Red 76 ; Basic Yellow 57 ; Basic Brown 16 ; Basic Brown 17.

Parmi les colorants quinoniques cationiques ceux mentionnés dans le Colour Index

International 3e édition conviennent, et parmi ceux-ci, on peut citer entre autres, les colorants suivants : Basic Blue 22 ; Basic Blue 99.

Parmi les colorants aziniques qui conviennent on peut citer ceux listés dans le Colour Index International 3e édition et par exemple les colorants suivants : Basic Blue 17, Basic Red 2.

Parmi les colorants triarylméthaniques cationiques utilisables selon l'invention, on peut citer, outre ceux listés dans le Colour Index International 3e édition, les colorants suivants : Basic Green 1, Basic Violet 3, Basic Violet 14, Basic Blue 7, Basic Blue 26.

[0116] On peut aussi citer les colorants directs dans les documents US 5888252, EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954.

[0117] On peut aussi citer ceux listés dans l'encyclopédie "The chemistry of synthetic dye" de K. VENKATARAMAN, 1952, Academic press vol 1 à 7, dans l'encyclopédie "Kirk Othmer" "Chemical technology", chapitre "dyes and Dye intermediate", 1993, Wiley and sons, et dans divers chapitre de l'encyclopédie "ULLMANN's ENCYCLOPEDIA of Industrial chemistry" 7th édition, Wiley and sons.

De préférence, les colorants directs cationiques sont choisis parmi ceux issus de colorants de type azoïque, et hydrazono.

[0118] Les colorants directs cationiques peuvent être azoïques cationiques, tels que décrits dans EP 850636, FR 2788433, EP 920856, WO 9948465, FR 2757385, EP 850637, EP 918053, WO 9744004, FR 2570946, FR 2285851, DE 2538363, FR 2189006, FR 1560664, FR 1540423, FR 1567219, FR 1516943, FR 1221122, DE 4220388, DE 4137005, WO 0166646, US 5708151, WO 9501772, WO 515144, GB 1195386, US 3524842, US 5879413, EP 1062940, EP 1133976, GB 738585, DE 2527638, FR 2275462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52 ; Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5 ; Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202 ; Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14 ; Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei) (1998), 45(1), 209-211 ; Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83 ; Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7 ; Chim. Ind. (Milan) (1974), 56(9), 600-3 ; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53 ; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8 ; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7 ; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4 ; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79 ; Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72.

[0119] De préférence, les colorants directs cationiques comprennent un groupe ammonium quaternaire, plus préférentiellement la charge cationique est endocyclique. Ces groupes cationiques sont par exemple un groupe cationique :

- à charge exocyclique (di/tri)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylammonium, ou
- à charge endocyclique tels que comprenant un groupe hétéroaryle cationique choisi parmi : acridinium, benzimidazolium, benzobistriazolium, benzopyrazolium, benzopyridazinium, benzoquinolium, benzothiazolium, benzotriazolium, benzoxazolium, bi-

pyridinium, bis-tétrazolium, dihydrothiazolium, imidazopyridinium, imidazolium, indolium, isoquinolium, naphthoimidazolium, naphthooxazolium, naphthopyrazolium, oxadiazolium, oxazolium, oxazolopyridinium, oxonium, phénazinium, phénooxazolium, pyrazinium, pyrazolium, pyrazoyltriazolium, pyridinium, pyridinoimidazolium, pyrrolium, pyrylium, quinolium, tétrazolium, thiadiazolium, thiazolium, thiazolopyridinium, thiazoylimidazolium, thiopyrylium, triazolium ou xanthylium.

[0120] On peut citer les colorants directs cationiques hydrazono de formules **(IIb)** et **(IIIb)** et les azoïques de formules **(IVb)**, et **(Vb)** suivantes :

Hét<sup>+</sup>-C(R<sub>a</sub>)=N-N(R<sub>b</sub>)-Ar, Q **(IIb)** ;

Hét<sup>+</sup>-N(R<sub>a</sub>)-N=C(R<sub>b</sub>)-Ar, Q **(IIIb)** ;

Hét<sup>+</sup>-N=N-Ar, Q **(IVb)** ;

Ar<sup>+</sup>-N=N-Ar'', Q **(Vb)** ;

formules **(IIb)** à **(Vb)** dans lesquelles :

- **Hét<sup>+</sup>** représente un groupe hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par au moins un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que méthyle ;

- **Ar<sup>+</sup>** représente un groupe aryle, tel que phényle ou naphthyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;

- **Ar** représente un groupe aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, ii) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoyle éventuellement substitué, iii) (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino, v) N-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyl-N-aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino éventuellement substitué ou alors **Ar** représente un groupement julolidine ;

- **Ar''** représente un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, hydroxyle, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoyle ou phényle ;

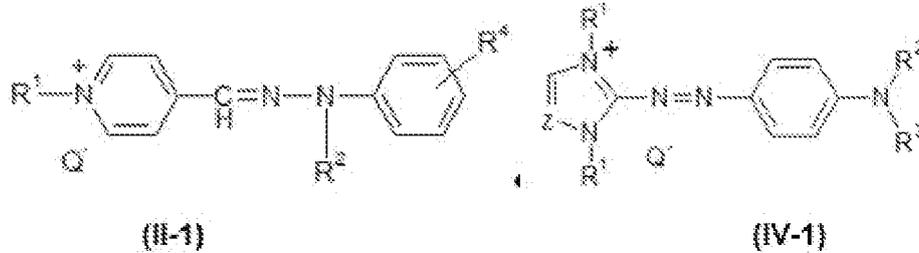
- **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>**, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupe hydroxyle ;

- ou alors le substituant **R<sub>a</sub>** avec un substituant de **Hét<sup>+</sup>** et/ou **R<sub>b</sub>** avec un substituant de **Ar** et/ou **R<sub>a</sub>** avec **R<sub>b</sub>** forment, ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle; particulièrement **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>**, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ;

- **Q** représente un contre-ion anionique tel qu'un halogénure, un alkylsulfate ou alkylsulfonate.

[0121] Particulièrement, on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (IIb) à (Vb) tels que définis précédemment. Plus particulièrement on peut citer les colorants directs cationiques de formule (IIb) à (Vb) à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

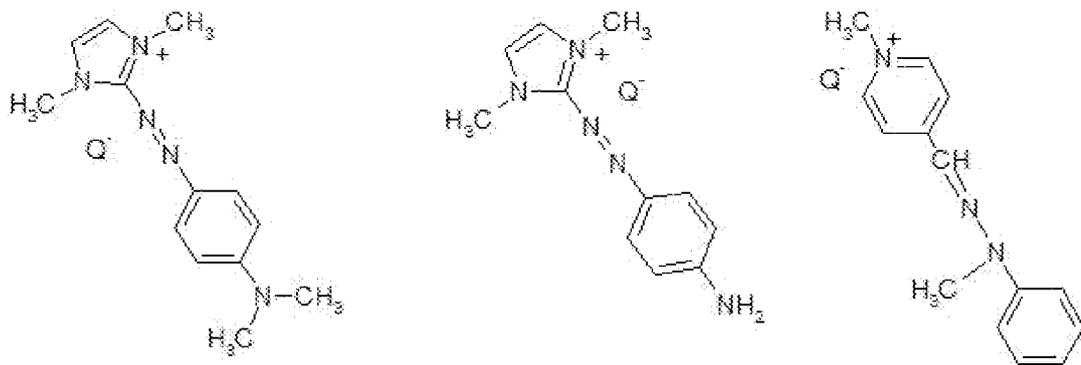
[0122] De préférence, on peut citer les colorants directs suivants :



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

- **R<sup>1</sup>** représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ;
- **R<sup>2</sup>** et **R<sup>3</sup>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ;
- **R<sup>4</sup>** représente un atome d'hydrogène ou un groupe électrodonneur tels que (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoyle éventuellement substitué, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupe hydroxyle ; particulièrement **R<sup>4</sup>** est un atome d'hydrogène,
- **Z** représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,
- **Q** est un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métsytle.

[0123] Particulièrement les colorants de formule (II-1) et (IV-1) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés :



Basic Red 51

Basic Orange 31

Basic Yellow 87

avec **Q'** un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métsytle.

### Colorants fluorescents

[0124] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs fluorescents.

[0125] À titre d'exemples de colorants fluorescents pouvant être utilisés dans la présente invention, on peut citer les colorants neutres, anioniques ou cationiques choisis parmi les colorants acridines, acridones, benzanthrones, benzimidazoles, benzimidazolones, benzindoles, benzoxazoles, benzopyranes, benzothiazoles, coumarines, difluoro{2-[(2H-pyrrol-2-ylidène-kN)méthyl]-1H-pyrrolato-kN}bores (BODIPY®), dicétopyrrolo-pyrroles, fluorindines, (poly)méthines (notamment cyanines et styryles/hémicyanines), naphthalimides, naphthanilides, naphthylamine (comme les dansyles), oxadiazoles, oxazines, périlones, périnones, pérylènes, polyènes/caroténoïdes, squaranes, stilbènes, xanthènes.

On peut également citer les colorants fluorescents décrits dans les documents EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954 et ceux listés dans l'encyclopédie "The chemistry of synthetic dye" de K. VEN-KATARAMAN, 1952, Academic press vol 1 à 7, dans l'encyclopédie "Kirk Othmer" "Chemical technology", chapitre "dyes and Dye intermediate", 1993, Wiley and sons, et dans divers chapitres de l'encyclopédie "ULLMANN's ENCYCLOPEDIA of Industrial chemistry" 7th édition, Wiley and sons, dans The Handbook — A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, 10th Ed Molecular Probes/Invitrogen — Oregon 2005 diffusé par Internet ou dans les éditions précédentes imprimées.

Selon une variante préférée, le ou les colorants fluorescents sont polyméthines cationiques et comprennent au moins un groupe ammonium quaternaire tels que ceux de formule (Vb) suivante :  $W^+ - [C(R_c) = C(R_d)]_m - Ar, Q^-$

formule (Vb) dans laquelle :

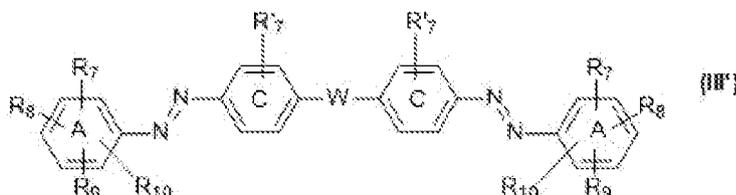
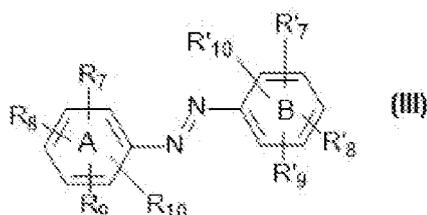
- $W^+$  représente un groupe hétérocyclique ou hétéroaryle cationique, particulièrement comprenant un ammonium quaternaire éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupes hydroxyles ;

- $Ar$  représentant un groupe aryle tel que phényle ou naphthyle, éventuellement substitués préférentiellement par i) un ou plusieurs atomes d'halogène, tel que le chlore, fluor ; ii) un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle; iii) un ou plusieurs groupes hydroxyles ; iv) un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>)alcoyle tel que méthoxy ; v) un ou plusieurs groupes hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que hydroxyéthyle, vi) un ou plusieurs groupes amino ou (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino, de préférence avec la partie alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyles tels que (di)hydroxyéthylamino, vii) un ou plusieurs groupes acylamino ; viii) un ou plusieurs groupes hétérocycloalkyles tels que pypérazinyle, py-péridinyle ou hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons tels que pyrrolidinyle, pyridinyle et imidazolinyne ;

- $m'$  représente un entier allant de 1 à 4, de préférence  $m'$  est égal à 1 ou 2 ; plus préférentiellement  $m' = 1$  ;
- $R_c$ , et  $R_d$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe  $(C_1-C_8)$ alkyle éventuellement substitué, de préférence un groupe  $(C_1-C_4)$ alkyle éventuellement substitué, ou alors  $R_c$  contigu à  $W^+$  et/ou  $R_d$  contigu à  $Ar$  forment avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle, particulièrement  $R_c$  est contigu à  $W^+$  et forment un (hétéro)cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
- $Q^-$  est un contre-ion anionique tel que défini précédemment.

### Colorants anioniques

- [0126] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs anioniques ou communément appelés colorants directs « *acides* » pour leur affinité avec les substances alcalines.
- [0127] Par colorants directs anioniques on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant  $CO_2R$  ou  $SO_3R$  avec R désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium. Les colorants anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides
- [0128] De préférence, les colorants directs anioniques sont anthraquinoniques acides.
- [0129] Les colorants directs peuvent être des colorants directs anioniques choisis de préférence parmi les colorants de formules (III), (III'), (IV), (IV'), (V), (V'), (VI), (VI'), (VII), (VIII), (IX) et (X) suivants et leurs mélanges :
- [0130] a) les colorants azoïques anioniques diaryle de formule (III) ou (III'):



formules (III) et (III') dans lesquelles :

- $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R'_7$ ,  $R'_8$ ,  $R'_9$  et  $R'_{10}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi :

- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio ;
- hydroxyle, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- R<sup>o</sup>-C(X)-X'-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- avec **R<sup>o</sup>** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ou aryle tel que phényle ; **X**, **X'** et **X''**, identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec **R** représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec **M<sup>+</sup>** représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- (O)CO-, M<sup>+</sup> avec **M<sup>+</sup>** tel que défini précédemment ;
- R''-S(O)<sub>2</sub>-, avec **R''** représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ; préférentiellement un groupe phénylamino ou phényle ;
- R'''-S(O)<sub>2</sub>-X' avec **R'''** représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, aryle éventuellement substitué, X' tel que défini précédemment ;
- (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ;
- aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> et iv) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy avec **M<sup>+</sup>** tel que définis précédemment ;
- hétéroaryle éventuellement substitué ; préférentiellement un groupe benzothiazolyle ;
- cycloalkyle ; notamment cyclohexyle,
- Ar-N=N- avec Ar représentant un groupe aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle, (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> ou phénylamino ;
- ou alors deux groupes contigus **R<sub>7</sub>** avec **R<sub>8</sub>** ou **R<sub>8</sub>** avec **R<sub>9</sub>** ou **R<sub>9</sub>** avec **R<sub>10</sub>** forment ensemble un groupe fusionné benzo **A'** ; et **R'<sub>7</sub>** avec **R'<sub>8</sub>** ou **R'<sub>8</sub>** avec **R'<sub>9</sub>** ou **R'<sub>9</sub>** avec **R'<sub>10</sub>** forment ensemble un groupe fusionné benzo **B'** ; avec **A'** et **B'** éventuellement substitués par un ou plusieurs groupe(s) choisi parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii) R<sup>o</sup>-C(X)-X'- ; viii) R<sup>o</sup>-X'-C(X)- ; ix) R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- ; x) Ar-N=N- et xi) aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino éventuellement substitué ; avec **M<sup>+</sup>**, **R<sup>o</sup>**, **X**, **X'**, **X''** et **Ar** tels que définis précédemment ;
- **W** représente une liaison sigma σ, un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe divalent i) -NR- avec **R** tel que défini précédemment, ou ii) méthylène -C(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)- avec **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>** identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe aryle, ou alors **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>** forment ensemble avec l'atome de carbone qui les porte un cycloalkyle spiro ; préférentiellement **W** représente un atome de soufre ou **R<sub>a</sub>** et **R<sub>b</sub>** forment ensemble un cyclohexyle ;

étant entendu que les formules (III) et (III') comprennent sur un des cycles A, A', B, B' ou C :

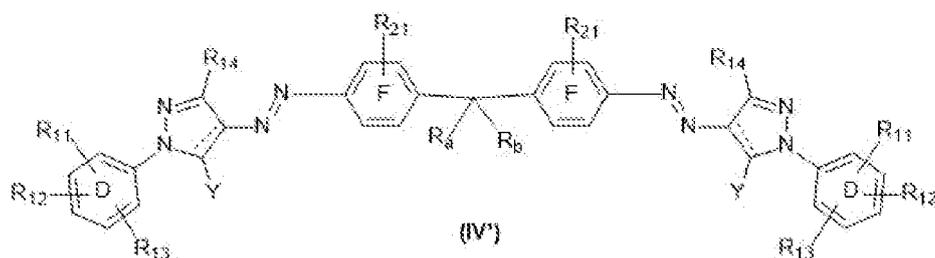
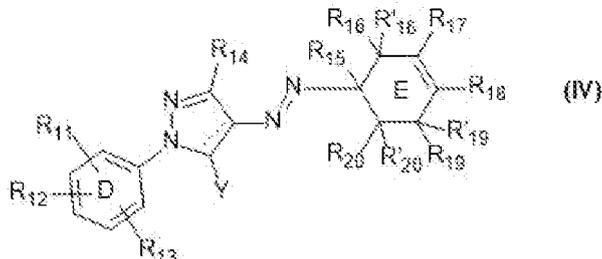
- au moins un groupe  $(O)_2S(O)^-$ ,  $M'^+$  avec  $M'^+$  représentant un contre-ion cationique ;  
ou

- au moins un groupe  $(O)CO^-$ ,  $M'^+$  avec  $M'^+$  représentant un contre-ion cationique ;  
de préférence au moins un groupe sulfonate de sodium.

[0131] À titre d'exemples de colorants de formule (III) on peut citer : Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 28, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Pigment red 57, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Yellow 6, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1, Food Black 2 ; Food yellow 3 ou sunset yellow;

et à titre d'exemple de colorants de formule (III') on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38 ;

[0132] b) les colorants azo anioniques pyrazolone de formule (IV) ou (IV') :



formules (IV) et (IV') dans lesquelles :

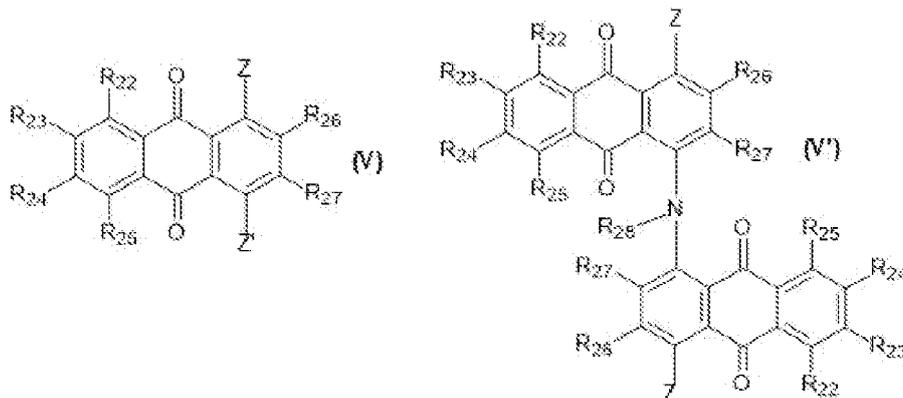
▪  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe  $(C_1-C_6)$ alkyle ou  $-(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;

▪  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe  $(C_1-C_6)$ alkyle ou un groupe  $-C(O)O^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;

- $R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ;
  - $R_{16}$  représente un groupe oxo auquel cas  $R'_{16}$  est absent, ou alors  $R_{15}$  avec  $R_{16}$  forment ensemble une double liaison ;
  - $R_{17}$  et  $R_{18}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi :
    - $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
    - $Ar-O-S(O)_2^-$  avec  $Ar$  représentant un groupe aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle ;
  - $R_{19}$  et  $R_{20}$ , forment ensemble soit une double liaison, soit un groupe benzo  $D'$ , éventuellement substitué ;
  - $R'_{16}$ ,  $R'_{19}$  et  $R'_{20}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe  $(C_1-C_6)$ alkyle, ou un groupe hydroxyle ;
  - $R_{21}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe  $(C_1-C_6)$ alkyle, ou  $(C_1-C_6)$ alcoyle ;
  - $R_a$  et  $R_b$ , identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préférentiellement  $R_a$  représente un atome d'hydrogène et  $R_b$  représente un groupe aryle tel que phényle ;
  - $Y$  représente soit un groupe hydroxyle soit un groupe oxo ;
  - $\text{---}$  représente une simple liaison lorsque  $Y$  est groupe oxo ; et représente une double liaison lorsque  $Y$  représente un groupe hydroxyle ;
- étant entendu que les formules (IV) et (IV') comprennent sur un des cycles  $D$  ou  $E$  :
- au moins un groupe  $(O)_2S(O)^-$ ,  $M'^+$  avec  $M'^+$  représentant un contre-ion cationique ;
  - ou
  - au moins un groupe  $(O)CO^-$ ,  $M'^+$  avec  $M'^+$  représentant un contre-ion cationique ;
- de préférence au moins un groupe sulfonate de sodium.

[0133] À titre d'exemple de colorants de formule (IV) on peut citer : Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de colorants de formule (IV') on peut citer : Acid Yellow 17 ;

[0134] c) les colorants anthraquinones de formule (V) ou (V') :



formules (V) et (V') dans lesquelles :

▪  $R_{22}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ ,  $R_{26}$  et  $R_{27}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi :

- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- hydroxyle, mercapto ;
- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio ;
- aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi alkyle et (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ;
- aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi alkyle et (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ;
- (di) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ;
- (di)(hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyl)amino ;
- (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ;

▪  $Z'$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe NR<sub>28</sub>R<sub>29</sub> avec  $R_{28}$  et  $R_{29}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi :

- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- polyhydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que l'hydroxyéthyle ;
- aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) particulièrement i) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que le méthyle, le n-dodécyle, le n-butyle ; ii) (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ; iii) R<sup>o</sup>-C(X)-X'-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- avec R<sup>o</sup>, X, X' et X'' tels que définis précédemment, préférentiellement R<sup>o</sup> représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- cycloakyle ; notamment cyclohexyle ;

▪  $Z$ , représente un groupe choisi parmi hydroxy et NR'<sub>28</sub>R'<sub>29</sub> avec  $R'_{28}$  et  $R'_{29}$ , identiques ou différents, représentent les même atomes ou groupes que  $R_{28}$  et  $R_{29}$  tels que définis précédemment ;

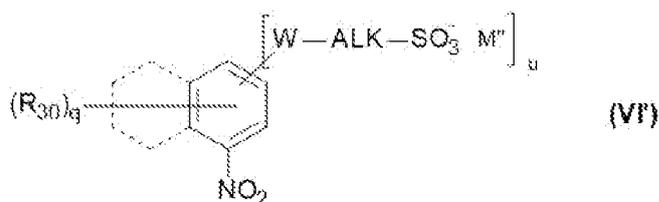
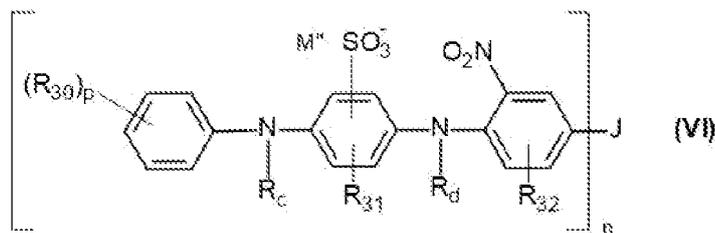
étant entendu que les formules (V) et (V') comprennent :

- au moins un groupe (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un contre-ion cationique ;
  - ou
  - au moins un groupe (O)CO-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un contre-ion cationique ;
- de préférence au moins un groupe sulfonate de sodium.

[0135] À titre d'exemples de colorants de formule (V) on peut citer : Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43, Mordant Red 3 ; EXT violet N° 2 ;

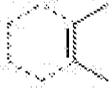
et à titre d'exemple de colorants de formule (V') on peut citer : Acid Black 48 ;

[0136] d) les colorants nitrés de formule (VI) ou (VI') :



formules (VI) et (VI') dans lesquelles :

- **R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> et R<sub>32</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi :
  - (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
  - (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle ;
  - hydroxyle, mercapto ;
  - nitro, nitroso ;
  - polyhalogéno(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
  - R<sup>o</sup>-C(X)-X'-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- avec **R<sup>o</sup>** ; **X**, **X'** et **X''** tels que définis précédemment ;
  - (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec **M<sup>+</sup>** tel que défini précédemment ;
  - (O)CO-, M<sup>+</sup> avec **M<sup>+</sup>** tel que défini précédemment ;
  - (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ;
  - (di)(hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyl)amino ;
  - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ;
 particulièrement **R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> et R<sub>32</sub>** représentent un atome d'hydrogène ;
- **R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- **W** est tel que défini précédemment ; **W** représente particulièrement un groupe N(H)- ;
- **ALK** représente un groupe alkylène divalent, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; particulièrement **ALK** représente un groupe-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;
- **n** vaut 1 ou 2 ;
- **p** représente un entier allant de 1 à 5 ;
- **q** représente un entier allant de 1 à 4 ;

- **u** vaut 0 ou 1 ;
- lorsque **n** vaut 1, **J** représente un groupe nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro ;
- lorsque **n** vaut 2, **J** représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe divalent  $-S(O)_m-$  avec **m** représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement **J** représente un groupe  $-SO_2-$
- **M'** représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
-  présent ou absent représente un groupe benzo éventuellement substitué par

un ou plusieurs groupe **R**<sub>30</sub> tel que défini précédemment ;

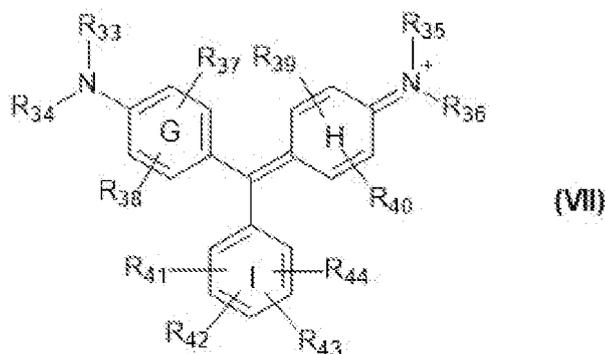
étant entendu que les formules (VI) et (VI') comprennent:

- au moins un groupe (O)<sub>2</sub>S(O)-, M'<sup>+</sup> avec M'<sup>+</sup> représentant un contre-ion cationique ;  
ou

- au moins un groupe (O)CO-, M'<sup>+</sup> avec M'<sup>+</sup> représentant un contre-ion cationique;  
de préférence au moins un groupe sulfonate de sodium.

[0137] À titre d'exemples de colorants de formule (VI) on peut citer : Acid Brown 13 ; Acid Orange 3 ; à titre d'exemples de colorants de formule (VI') on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide 2(4'-N,N(2"-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique, Acide 4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène sulfonique; EXT D&C yellow 7 ;

[0138] e) les colorants triarylméthane de formule (VII) :



formule (VII) dans laquelle :

- **R**<sub>33</sub>, **R**<sub>34</sub>, **R**<sub>35</sub> et **R**<sub>36</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, aryle éventuellement substitué et aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué ; particulièrement un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle et benzyle éventuellement substitué par un groupe (O)<sub>m</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> et **m** tels que définis précédemment ;

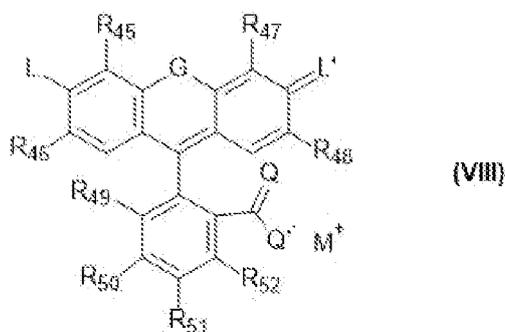
- **R**<sub>37</sub>, **R**<sub>38</sub>, **R**<sub>39</sub>, **R**<sub>40</sub>, **R**<sub>41</sub>, **R**<sub>42</sub>, **R**<sub>43</sub> et **R**<sub>44</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi :

- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;

- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio ;
- (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ;
- hydroxyle, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- R<sup>o</sup>-C(X)-X'-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- avec R<sup>o</sup> représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- (O)CO-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ;
- ou alors deux groupes contigus R<sub>41</sub> avec R<sub>42</sub> ou R<sub>42</sub> avec R<sub>43</sub> ou R<sub>43</sub> avec R<sub>44</sub> forment ensemble un groupe fusionné benzo éventuellement substitués par un ou plusieurs groupe(s) choisi parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> ; iv) hydroxy ; v) mercapto ; vi) (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino ; vii) R<sup>o</sup>-C(X)-X'- ; viii) R<sup>o</sup>-X'-C(X)- ; ix) R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- ; avec M<sup>+</sup>, R<sup>o</sup>, X, X', X'' tels que définis précédemment ; particulièrement R<sub>37</sub> à R<sub>40</sub> représentent un atome d'hydrogène, et R<sub>41</sub> à R<sub>44</sub>, identiques ou différents représentent un groupe hydroxyle ou (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ; et lorsque R<sub>43</sub> avec R<sub>44</sub> forment ensemble un groupe benzo, il est substitué préférentiellement par un groupe (O)<sub>2</sub>S(O)- ; étant entendu qu'au moins un des cycle G, H ou I comprend :
- au moins un groupe (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un contre-ion cationique ;
- ou
- au moins un groupe (O)CO-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un contre-ion cationique ; de préférence au moins un groupe sulfonate de sodium.

[0139] À titre d'exemples de colorants de formule (VII) on peut citer : Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid green 3 ; Acid green 5 ; Acid Green 50.

[0140] f) les colorants dérivés du xanthène de formule (VIII) :



formule (VIII) dans laquelle :

▪  $R_{45}$ ,  $R_{46}$ ,  $R_{47}$  et  $R_{48}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène ;

▪  $R_{49}$ ,  $R_{50}$ ,  $R_{51}$  et  $R_{52}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi :

- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;

- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio ;

- hydroxy, mercapto ;

- nitro, nitroso ;

- (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

- (O)CO-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ;

particulièrement  $R_{53}$ ,  $R_{54}$ ,  $R_{55}$  et  $R_{48}$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ;

▪  $G$  représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe NR<sub>e</sub> avec R<sub>e</sub> tel que défini précédemment ; particulièrement  $G$  représente un atome d'oxygène ;

▪  $L$  représente un alcoolate O<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> ; un thioalcoolate S<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> ou un groupe NR<sub>f</sub>, avec R<sub>f</sub> représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, et M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ; M<sup>+</sup> est particulièrement du sodium ou du potassium ;

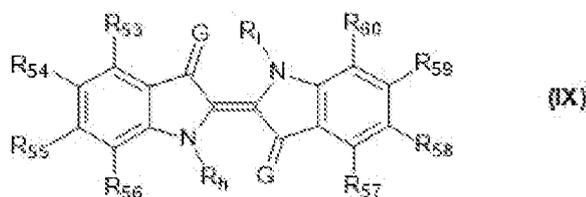
▪  $L'$  représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe ammonium : N<sup>+</sup>R<sub>f</sub>R<sub>g</sub>, avec R<sub>f</sub> et R<sub>g</sub>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, aryle éventuellement substitué ;  $L'$  représente particulièrement un atome d'oxygène ou une groupe phénylamino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle ou (O)<sub>m</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec m et M<sup>+</sup> tels que défini précédemment ;

▪  $Q$  et  $Q'$ , identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ; particulièrement  $Q$  et  $Q'$  représentent un atome d'oxygène ;

▪ M<sup>+</sup> est tel que défini précédemment.

[0141] À titre d'exemples de colorants de formule (VIII) on peut citer : Acid Yellow 73 ; Acid Red 51 ; Acid Red 52, Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9 ;

[0142] g) les colorants dérivés d'indole de formule (IX):



formule (IX) dans laquelle :

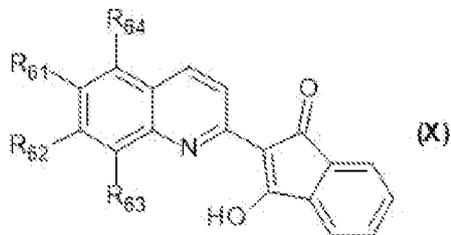
▪  $R_{53}$ ,  $R_{54}$ ,  $R_{55}$ ,  $R_{56}$ ,  $R_{57}$ ,  $R_{58}$ ,  $R_{59}$  et  $R_{60}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi :

- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;

- (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylthio ;
  - hydroxy, mercapto ;
  - nitro, nitroso ;
  - R<sup>o</sup>-C(X)-X'-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- avec R<sup>o</sup> représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
  - (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
  - (O)CO-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ;
  - G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe NR<sub>e</sub> avec R<sub>e</sub> tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;
  - R<sub>i</sub> et R<sub>h</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- étant entendu que la formule (IX) comprend :
- au moins un groupe (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un contre-ion cationique ;
  - ou
  - au moins un groupe (O)CO-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un contre-ion cationique ;
- de préférence au moins un groupe sulfonate de sodium.

[0143] A titre d'exemple de colorants de formule (IX) on peut citer : Acid Blue 74.

[0144] h) les colorants dérivés de quinoléine de formule (X):



formule (X) dans laquelle :

- R<sub>61</sub> représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- R<sub>62</sub>, R<sub>63</sub>, et R<sub>64</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ; ou alors R<sub>61</sub> avec R<sub>62</sub>, ou R<sub>61</sub> avec R<sub>64</sub>, forment ensemble un groupe benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

étant entendu que la formule (X) comprend au moins un groupe (O)<sub>2</sub>S(O)-, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un contre-ion cationique, de préférence au moins un groupe sulfonate de sodium.

[0145] A titre d'exemple de colorants de formule (X) on peut citer : Acid Yellow 2, Acid

Yellow 3 et Acid Yellow 5.

[0146] Plus particulièrement les colorants de formule (III) à (VIII) utiles à l'invention sont choisis parmi : Acid Red 87 (VIII) (C.I. 45380) ; Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique (VI') (C.I. 10316) ; Acid Orange 3 (VI) (C.I. 10383) ; Acid Yellow 9 / Food Yellow 2 (III) (C.I. 13015) ; Direct Red 45 / Food Red 13 (III) (C.I. 14780) ; Acid Black 52 (III) (C.I. 13711) ; Acid Yellow 36 (III) (C.I. 13065) ; Sel de sodium de l'acide 1-hydroxy-2-(2',4'-xylyl-5-sulfonatoazo)-naphtalène-4-sulfonique / Food Red 1(III) (C.I. 14700) ; Acid Red 14 / Food Red 3 / Mordant Blue 79 (III) (C.I. 14720) ; Sel de sodium de l'acide 4-hydroxy-3-[(2-méthoxy-5-nitrophényl)diaza]-6-(phénylamino)naphtalène-2-sulfonique / Acid Brown 4 (III) (C.I. 14805) ; Acid Orange 7 / Pigment Orange 17 / Solvent Orange 49 (III) (C.I. 15510) ; Food Yellow 3 / Pigment Yellow 104 (III) (C.I. 15985) ; Acid Red 27 / Food Red 9 (III) (C.I. 16185) ; Acid Orange 10 / Food Orange 4 (III) (C.I. 16230) ; Acid Red 44 (III) (C.I. 16250) ; Acid Red 33 / Food Red 12 (III) (C.I. 17200) ; Acid Red 184 (III) (C.I. 15685) ; Acid Violet 3 (III) (C.I. 19125) ; Sel de sodium de l'acide 1-hydroxy-2-(4'-acétamido phénylazo)-8-acétamido-naphtalène-3,6-disulfonique / Acid Violet 7 / Food Red 11 (III) (C.I. 18055) ; Acid Red 135 (III) (C.I. 18130) ; Acid Yellow 27 (IV) (C.I. 19130) ; Acid Yellow 23 / Food Yellow 4 (IV) (C.I. 19140) ; 4'-(sulfonato-2'',4''-diméthyl)-bis-(2,6-phénylazo)-1,3-dihydroxy benzène / Acid Orange 24 (III) (C.I. 20170) ; Sel de sodium de l'acide 1-amino-2-(4'-nitrophénylazo)-7-phénylazo-8-hydroxy-naphtalène-3,6-disulfonique / Acid Black 1 (III) (C.I. 20470) ; (4-((4-méthylphényl) sulfonyloxy)-phénylazo)2,2'-diméthyl-4-((2-hydroxy-5,8-disulfonato)naphtylazo)biphényle / Acid Red 111 (III') (C.I. 23266) ; Food Black 2 (III) (C.I. 27755) ; 1-(4'-sulfonatophénylazo)-4-((2''-hydroxy-3''-acétylamino-6'',8''-disulfonato)-naphtylazo)-6-sulfonatonaphtalène (sel tétrasodique) / Food Black 1 (III) (C.I. 25440) ; Acid Blue 9 (VII) (C.I. 42090) ; Acid Violet 43 (V) (C.I. 60730) ; Acid Green 25 (V) (C.I. 61570) ; Sel de sodium de l'acide 1-amino-4-cyclohexylamino-9,10-anthraquinone 2-sulfonique / Acid Blue 62 (V) (C.I. 62045) ; Acid Blue 78 (V) (C.I. 62105) ; Sel de sodium de l'acide 4-hydroxy-3((2-méthoxyphényl)-azo)-1-naphtalène sulfonique / Acid Red 4 (III) (C.I. 14710) ; Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique (VI') ; Acide 2(4'-N,N(2''-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique (VI') ; Acide 4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène Sulfonique (VI') ; Acid Violet 49 (VII) (C.I. 42640) ; Acid Blue 7 (VII) (C.I. 42080) ; Sel de sodium du 1,2-dihydroxy-3-sulfo-anthraquinone / Mordant Red 3 (V) (C.I. 58005) ; Sel de sodium de l'acide 1-amino-9,10-dihydro-9,10-dioxo-4-(phénylamino) 2-anthracène sulfonique / Acid Blue 25 (V) (C.I. 62055) ; Sel de sodium de l'acide

4-hydroxy-3-((2-méthoxyphényl)-azo)-1-naphtalène sulfonique / Acid Red 4 **(III)** (C.I. 14710).

[0147] La plupart de ces colorants sont décrits en particulier dans le Color Index publié par The Society of Dyers and Colorists, P.O. Box 244, Perkin House, 82 Grattan Road, Bradford, Yorkshire, BD1 2JBN England.

Les colorants anioniques plus particulièrement préférés sont les colorants désignés dans le Color Index sous le code C.I. 58005 (sel monosodique de l'acide 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone-3-sulfonique), C.I. 60730 (sel monosodique de l'acide 2-[(9,10-dihydro-4-hydroxy-9,10-dioxo-1-anthracényl)-amino]-5-méthyl-benzène sulfonique), C.I. 15510 (sel monosodique de l'acide 4-[(2-hydroxy-1-naphtalényl)-azo]-benzène sulfonique), C.I. 15985 (sel disodique de l'acide 6-hydroxy-5-[(4-sulfophényl)-azo]-2-naphtalène sulfonique), C.I. 17200 (sel disodique de l'acide 5-amino-4-hydroxy-3-(phénylazo)-2,7-naphtalène disulfonique), C.I. 20470 (sel disodique de l'acide 1-amino-2-(4'-nitrophénylazo)-7-phénylazo-8-hydroxy-3,6-naphtalène disulfonique), C.I. 42090 (sel disodique du N-éthyl-N-[4-[[4-[éthyl[3-sulfophényl]-méthyl]-amino]-phényl](2-sulfophényl)-méthylène]-2,5-cyclohexadien-1-ylidène]-3-sulfobenzenemethanaminium hydroxyde, sel interne), C.I. 61570 (sel disodique de l'acide 2,2'-[(9,10-dihydro-9,10-dioxo-1,4-anthracènediyl)-diimino]-bis-[5-méthyl]-benzène sulfonique).

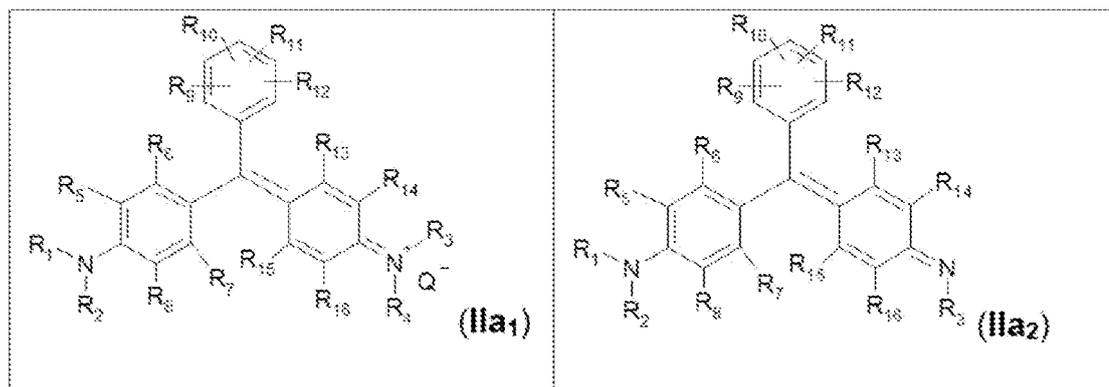
On peut également utiliser des composés correspondant aux formes mésomères, tautomères, des structures **(III)** à **(X)**.

### **Colorants naturels**

[0148] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs naturels.

[0149] Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines, la braziline, la braziléine, l'hématéine, l'hématoxyline. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

[0150] Selon un mode de réalisation préféré, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs triarylméthane de formules **(IIa<sub>1</sub>)** et **(IIa<sub>2</sub>)** suivantes et leurs mélanges :



dans lesquelles :

- **R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>**, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué, de préférence par un groupe hydroxy; aryle tel que phényle, Aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, hétéroaryl, hétéroaryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, ou alors deux groupes **R<sub>1</sub>**, et **R<sub>2</sub>**, et/ou **R<sub>3</sub>** et **R<sub>4</sub>**, portés par le même atome d'azote forment ensemble avec l'atome d'azote qui les portent un groupe hétérocycloalkyle éventuellement substitué tel que morpholino, piparazino, pipéridino, de préférence **R<sub>1</sub>**, **R<sub>2</sub>**, **R<sub>3</sub>** et **R<sub>4</sub>**, identiques ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;
- **R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, et R<sub>16</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe choisi parmi i) hydroxy, ii) thiol, iii) amino iv) (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, v) (di)arylamino tel que (di)phénylamino, vi) nitro, vii) acylamino (-NR-C(O)R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; viii) carbamoyle ((R)<sub>2</sub>N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle ; ix) acide carboxylique ou ester, (-O-C(O)R') ou (-C(O)OR'), dans lesquels le radical R' est un atome d'hydrogène, ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; x) alkyle éventuellement substitué notamment par un groupe hydroxy ; xi) alkylsulfonylamino (R'SO<sub>2</sub>-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle et le radical R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle ; xii) aminosulfonyle ((R)<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>-) dans lequel les radicaux **R**, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle, xiii) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, et xiv) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylthio ;
- Ou alors deux radicaux portés par deux atomes de carbone contigus **R<sub>5</sub>** et **R<sub>6</sub>** et/ou **R<sub>7</sub>** et **R<sub>8</sub>**, et/ou **R<sub>9</sub>** et **R<sub>10</sub>** et/ou **R<sub>11</sub>** et **R<sub>12</sub>** et/ou **R<sub>13</sub>** et **R<sub>14</sub>** et/ou **R<sub>15</sub>** et **R<sub>16</sub>** forment ensemble

avec les atomes de carbone qui les portent un cycle condensé à 6 chaînon aryle ou hétéroaryle, de préférence benzo, ledit cycle pouvant être en outre éventuellement substitué, de préférence un cycle benzo non substitué ;

▪ **Q** représente un contre ion anionique pour atteindre l'électroneutralité, de préférence choisi parmi les halogénures tel que chlorure, bromure, et phosphate.

[0151] Le ou les colorants directs sont de préférence choisis parmi le Basic Red 51, le HC Blue 15 et leurs mélanges.

[0152] Le ou les colorants directs peuvent être présents dans la composition en une teneur totale allant de 0,001 % à 5 % en poids, de préférence de 0,01 % à 3 % en poids, plus préférentiellement de 0,1 % à 1 % en poids, encore plus préférentiellement de 0,1% à 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

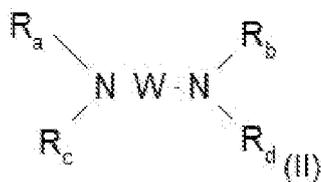
[0153] Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend une teneur totale en agents colorants inférieure à 0,1% en poids, de préférence inférieure à 0,01 % en poids, plus préférentiellement inférieure à 0,001 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0154] Selon un mode de réalisation plus préféré, la composition est exempte d'agents colorants.

#### **Agents alcalinisants additionnels**

[0155] La composition peut en outre comprendre un ou plusieurs agents alcalinisants additionnels différents des carbonates, des bicarbonates et des silicates tels que définis précédemment.

[0156] Le ou les agents alcalinisants additionnels peuvent être minéraux ou organiques. Ils peuvent être choisis parmi i) l'ammoniaque, ii) les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés iii) les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, iv) les hydroxydes minéraux ou organiques, v) les acides aminés de préférences basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'hystidine, et vi) les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

- W est un groupe divalent (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylène, de préférence propylène, éventuellement substitué notamment par un groupement hydroxy ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

- R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

vii) et leurs mélanges.

[0157] Les hydroxydes minéraux ou organiques sont de préférences choisis parmi i) les hydroxydes de métaux alcalins comme les hydroxydes de sodium ou de potassium, ii) les hydroxydes de métaux alcalino-terreux, iii) les hydroxydes de métaux de transition, tels que les hydroxydes des métaux des groupes III, IV, V et VI, iv) les hydroxydes des lanthanides ou des actinides.

[0158] Lorsqu'ils sont présents, le ou les agents alcalinisants additionnels représentent de préférence de 0,001% à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,005 % à 16 % par rapport au poids total de la composition.

[0159] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention ne comprend pas d'agent alcalin additionnel choisi parmi l'ammoniaque et/ou les alcanolamines.

### **Agents acidifiants**

[0160] La composition peut comprendre en outre un ou plusieurs agents acidifiants.

[0161] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux comme par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide (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 carboxylique comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, une fonction acide sulfonique, une fonction acide phosphonique ou une fonction acide phosphorique.

### **pH de la composition**

[0162] La composition selon l'invention présente de préférence un pH inférieur ou égal à 11, de préférence inférieur ou égal à 10,5, de préférence inférieur ou égal à 10.

[0163] Le pH de la composition selon l'invention peut varier de 8 à 11, de préférence de 8 à 10,5, plus préférentiellement de 8 à 10.

[0164] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le pH de la composition selon l'invention varie de 8,3 à 10.

### **Autres caractéristiques de la composition**

[0165] La composition comprend de préférence de l'eau en une teneur allant de 0,01% à 99 % en poids, plus préférentiellement allant de 0,01% à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0166] La composition peut comprendre en outre au moins un solvant organique.

[0167] Par "solvant organique", on entend une substance organique capable de dissoudre une autre substance sans la modifier chimiquement.

[0168] À titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

- [0169] Les solvants organiques sont présents dans des proportions allant de préférence de 0,1% à 40 % en poids, plus préférentiellement de 1% à 30 % en poids, encore plus préférentiellement de 1% à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0170] La composition selon l'invention peut se présenter sous forme liquide, sous forme d'un sérum, sous forme épaissie, en particulier un gel, une crème, une cire, une pâte, ou sous forme de mousse.

[0171] La composition selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs composés additionnels choisis parmi les tensioactifs non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, les polymères épaississants d'origine naturelle ou synthétique, cationique, anionique, non ionique ou zwitterionique, associatif ou non associatif, les silicones sous forme d'huile, de gommes ou de résines ou les huiles végétales, minérales ou synthétiques non siliconées, les filtres UV, les charges, telles que les nacres et les oxydes métalliques tels que les dioxydes de titane, les argiles, les parfums, les agents peptisants, les vitamines et les conservateurs.

### **Procédé d'éclaircissement des fibres kératiniques**

- [0172] Selon un deuxième aspect, la présente invention a pour objet un procédé d'éclaircissement des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.
- [0173] En particulier, la composition est appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides.
- [0174] De préférence, les fibres kératiniques sont des fibres kératiniques foncées.
- [0175] Par "fibres kératiniques foncées", on entend des fibres kératiniques dont la hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 (blond foncé), de préférence inférieure ou égale à 4 (châtain).
- [0176] La composition peut avantageusement être appliquée sur les fibres kératiniques en une quantité allant de 0,1g à 20g de composition par gramme de fibres kératiniques.
- [0177] La composition est laissée poser sur les fibres pour une durée, en général de 1 minute à 1 heure, de préférence de 5 minutes à 60 minutes.
- [0178] À titre d'exemple, la composition peut être laissée poser sur les fibres pour une durée de 50 min.
- [0179] La composition peut être laissée poser sur les fibres sous un système occlusif. À titre d'exemple non limitatif de système occlusif, on peut citer un système occlusif de type papillote en aluminium ou film plastique ou charlotte avec ou sans trous.
- [0180] La température durant le procédé d'éclaircissement est classiquement comprise entre la température ambiante (entre 15 à 25°C) et 80°C, de préférence entre la température ambiante et 60°C.
- [0181] À titre d'exemple, la température durant le procédé d'éclaircissement est de 33°C.
- [0182] A l'issue du traitement, les fibres kératiniques sont éventuellement rincées à l'eau,

subissent éventuellement un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher à l'air libre.

[0183] Le séchage peut être réalisée au moyen d'un papier absorbant, d'un sèche-cheveux ou d'un casque de coiffure.

[0184] La composition selon l'invention est de préférence préparée par mélange d'au moins deux compositions. De préférence, le mélange desdites au moins deux compositions est réalisé extemporanément, avant l'application de la composition selon l'invention sur les fibres kératiniques.

[0185] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention est issue du mélange d'au moins deux compositions, de préférence deux compositions :

- une composition **(A)** comprenant i) un ou plusieurs agents oxydants chimiques choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène différents des sels peroxygénés et leurs mélanges tels que définis précédemment ; et

- une composition **(B)** comprenant ii) un ou plusieurs bicarbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de bicarbonates tels que définis précédemment et iii) un ou plusieurs silicates tels que définis précédemment ; et éventuellement iv) un ou plusieurs carbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de carbonates tels que définis précédemment.

[0186] De préférence, au moins une des compositions **(A)** ou **(B)** est aqueuse.

[0187] Selon un mode de réalisation préféré, la composition **(A)** est aqueuse.

[0188] Selon un mode de réalisation particulier, la composition **(B)** est anhydre.

[0189] Selon un mode de réalisation particulier, la composition **(A)** est aqueuse et la composition **(B)** est anhydre.

[0190] Par "composition aqueuse " on entend une composition comprenant au moins 5% en poids d'eau. De préférence, une composition aqueuse comprend plus de 10 % en poids d'eau, et de manière encore plus avantageuse plus de 20 % en poids d'eau.

[0191] Selon un mode de réalisation plus préféré, la composition selon l'invention est issue du mélange d'au moins deux compositions, de préférence deux compositions :

- une composition **(A1)** comprenant i) du peroxyde d'hydrogène ; et
- une composition **(B1)** comprenant ii) un ou plusieurs bicarbonates tels que définis précédemment et iii) un ou plusieurs silicates tels que définis précédemment ; et éventuellement iv) un ou plusieurs carbonates tels que définis précédemment.

[0192] De préférence, au moins une des compositions **(A1)** ou **(B1)** est aqueuse.

[0193] Selon un mode de réalisation préféré, la composition **(A1)** est aqueuse.

[0194] Selon un mode de réalisation particulier, la composition **(B1)** est anhydre.

[0195] Selon un mode de réalisation particulier, la composition **(A1)** est aqueuse et la composition **(B1)** est anhydre.

[0196] La composition mise en œuvre dans le procédé selon la présente invention permet d'obtenir un éclaircissement des fibres kératiniques caractérisé par une valeur de  $b^*$  inférieure, de préférence inférieure de 10%, plus préférentiellement inférieure de 15%, à la valeur de  $b^*$  mesurée à même niveau d'intensité  $L^*$  sur des fibres kératiniques éclaircies à l'aide d'une composition comprenant un ou plusieurs persulfates, les valeurs de  $b^*$  et  $L^*$  étant mesurées dans le système CIE  $L^*a^*b^*$ .

[0197] De préférence, les valeurs de  $b^*$  et  $L^*$  sont mesurées selon la méthode d'évaluation de la couleur décrite dans les exemples.

### **Utilisation**

[0198] Selon un troisième aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation de la composition telle que définie précédemment pour éclaircir les fibres kératiniques, de préférence pour éclaircir les fibres kératiniques tout en les déjaunissant.

### **Dispositif à plusieurs compartiments (kit)**

[0199] Selon un quatrième aspect, la présente invention a pour objet un dispositif à plusieurs compartiments (kit) comprenant :

- un premier compartiment renfermant une composition (**A**) telle que définie précédemment ; et
- un deuxième compartiment renfermant une composition (**B**) telle que définie précédemment.

[0200] De préférence, le dispositif à plusieurs compartiments comprend :

- un premier compartiment renfermant une composition (**A1**) telle que définie précédemment ; et
- un deuxième compartiment renfermant une composition (**B1**) telle que définie précédemment.

### **Exemples**

[0201] Les exemples qui suivent permettent de mieux comprendre l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif. Dans les exemples qui suivent, sauf indications contraires, toutes les quantités sont indiquées en pourcentage massique par rapport au poids total de la composition.

### **Méthode d'évaluation de la couleur**

[0202] Dans ces exemples, la couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE  $L^* a^* b^*$ , au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotometer CM3610A, (Illuminant D65).

Dans ce système  $L^* a^* b^*$ ,  $L^*$  représente l'intensité de la couleur,  $a^*$  indique la nuance de la couleur sur l'axe de couleur vert/rouge et  $b^*$  la nuance de couleur selon 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 et plus la valeur de  $b^*$  est

élevée, plus la couleur est jaune.

### Exemple 1 (Comparatif)

[0203] Les compositions **C1** à **C12** suivantes ont été préparées puis appliquées selon le protocole d'application décrit ci-après :

[0204] [Tableaux1]

Ingrédients	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Crème oxydante Blond Studio 40 Vol. L'Oréal Professionnel (12% de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	70,0 (Soit 8,4 de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )					
Potassium Persulfate	15,0	12,5	10,0	8,0	6,0	4,0
Sodium Silicate (CAS : 1344-09-8)	10,0	10,0	10,0	8,0	8,0	8,0
Eau	Qsp 100					

[0205] [Tableaux2]

Ingrédients	C7	C8	C9	C10	C11	C12
Crème oxydante Blond Studio 40 Vol. L'Oréal Professionnel (12% de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	70,0 (Soit 8,4 de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )					
Potassium Persulfate	15,0	12,5	10,0	8,0	6,0	4,0
Sodium Silicate (CAS : 1344-09-8)	10,0	10,0	10,0	8,0	8,0	8,0
Eau	Qsp 100					

[0206] Protocole d'application

10g de chacune des compositions **C1** à **C12** sont appliqués sur 12 mèches de cheveux de 1g de type caucasien HT4 sur une plaque chauffante maintenue à une température de 33°C. L'ensemble est recouvert d'un film cellophane pendant 50 min.

Les mèches sont ensuite rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées de nouveau puis séchées.

### Mesures colorimétriques

[0207] Les résultats des mesures colorimétriques sont résumés dans le tableau suivant :

[0208] [Tableaux3]

<b>Composition</b>	<b>L*</b>	<b>b*</b>
<b>C1</b>	57,37	30,95
<b>C2</b>	56,34	31,74
<b>C3</b>	54,6	30,25
<b>C4</b>	54,05	30,19
<b>C5</b>	50,62	28,88
<b>C6</b>	48,51	29,48
<b>C7</b>	49,91	29,48
<b>C8</b>	47,53	27,87
<b>C9</b>	46,64	26,82
<b>C10</b>	47,01	27,04
<b>C11</b>	45,33	26,08
<b>C12</b>	41,44	23,77

[0209] Les résultats montrent que des compositions comparatives comprenant un persulfate permettent d'obtenir un bon niveau d'éclaircissement caractérisé par des valeurs de L\* relativement élevées mais les nuances de couleur obtenues ont une composante jaune prononcée caractérisée par des valeurs de b\* élevées.

### **Exemple 2**

[0210] Les compositions **C13** à **C20** suivantes ont été préparées puis appliquées selon le protocole d'application décrit ci-après :

[0211] [Tableaux4]

<b>Ingrédients</b>	<b>C13</b>	<b>C14</b>	<b>C15</b>	<b>C16</b>
Crème oxydante Blond Studio 40 Vol. L'Oréal Professionnel (12% de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	70,0 (Soit 8,4 de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )			
Ammonium Bicarbonate	10	9,5	10	10
Sodium Silicate (CAS : 1344-09-8)	10	10	8	6
Eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

[0212] [Tableaux5]

<b>Ingrédients</b>	<b>C17</b>	<b>C18</b>	<b>C19</b>	<b>C20</b>
Crème oxydante Blond Studio 40 Vol. L'Oréal Professionnel (12% de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	70,0 (Soit 8,4 de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )			
Ammonium Bicarbonate	10	5	9	9
Ammonium Carbonate	-	5	1	-
Potassium Carbonate	-	-	-	1
Sodium Silicate (CAS : 1344-09-8)	4	10	10	10
Eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

[0213] Protocole d'application

10g de chacune des compositions **C13** à **C20** sont appliqués sur 8 mèches de cheveux de 1g de type caucasien HT4 sur une plaque chauffante maintenue à une température de 33°C. L'ensemble est recouvert d'un film cellophane pendant 50min.

Les mèches sont ensuite rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées de nouveau puis séchées.

### Mesures colorimétriques

[0214] Les résultats des mesures colorimétriques sont résumés dans le tableau suivant :

[0215] [Tableaux6]

<b>Composition</b>	<b>L*</b>	<b>b*</b>
<b>C13</b>	53,02	23,49
<b>C14</b>	52,28	23,72
<b>C15</b>	50,1	22,38
<b>C16</b>	50,68	21,42
<b>C17</b>	45,06	20,85
<b>C18</b>	51,83	23,59
<b>C19</b>	53,96	23,54
<b>C20</b>	50,43	24,58

[0216] Les résultats montrent que des compositions selon l'invention permettent d'obtenir un bon niveau d'éclaircissement caractérisé par des valeurs de L\* relativement élevées. De plus, les nuances de couleur obtenues sont caractérisées par des valeurs de b\* plus

faibles à niveau d'intensité  $L^*$  équivalent pour les compositions selon la présente invention que pour les compositions comparatives à base de persulfate de l'exemple 1 comme illustré en [Fig.1].

## Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'éclaircissement des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition comprenant :
- i) un ou plusieurs agents oxydants chimiques choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène différents des sels peroxygénés et leurs mélanges ;
  - ii) un ou plusieurs bicarbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de bicarbonates ;
  - iii) un ou plusieurs silicates ;
- le ou les silicates étant présents en une teneur totale allant de 3% à 40% en poids par rapport au poids total de la composition ; et
  - la composition comprenant une teneur totale en persulfates inférieure à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'agent oxydant chimique est le peroxyde d'hydrogène.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les agents oxydants chimiques sont présents en une teneur totale allant de 1% à 12% en poids, de préférence allant de 3% à 9% en poids, plus préférentiellement allant de 3,5% à 8,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les bicarbonates sont choisis parmi :
- les bicarbonates de métaux alcalins ;
  - les bicarbonates de métaux alcalino-terreux ;
  - les composés de formule  $N^+R^1R^2R^3R^4$ ,  $HCO_3^-$  dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ;
  - le bicarbonate d'aminoguanidine ;
  - leurs mélanges ;
- de préférence parmi le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le bicarbonate de lithium, le bicarbonate de césium, le bicarbonate de calcium, le bicarbonate de magnésium, le bicarbonate d'ammonium, le bicarbonate de choline, le bicarbonate de triéthylammonium, le bicarbonate d'aminoguanidine et leurs mélanges ; plus préférentiellement parmi le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le bicarbonate de césium, le bicarbonate de calcium, le bi-

carbonate de magnésium, le bicarbonate d'ammonium et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le bicarbonate de césium, le bicarbonate de calcium, le bicarbonate de magnésium, le bicarbonate d'ammonium et leurs mélanges, encore plus préférentiellement parmi le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le bicarbonate d'ammonium et leurs mélanges, le plus préférentiellement le bicarbonate est le bicarbonate d'ammonium.

- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les bicarbonates et/ou le ou les systèmes générateurs de bicarbonates sont présents en une teneur totale allant de 0,01% à 20% en poids, de préférence allant de 1% à 15% en poids, plus préférentiellement allant de 2% à 15% en poids, encore plus préférentiellement allant de 4% à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les silicates sont choisis parmi les silicates de métaux alcalins, les silicates de métaux alcalino-terreux, les silicates d'aluminium, les silicates de triméthylammonium et leurs mélanges, de préférence parmi les silicates de sodium, les silicates de potassium, les silicates de calcium, les silicates d'aluminium, les silicates de triméthylammonium et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les silicates de sodium.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les silicates sont présents en une teneur totale allant de 3% à 35%, de préférence allant de 4% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport pondéral quantité totale en bicarbonate(s) et/ou système(s) générateur(s) de bicarbonate(s) ii) / quantité totale en silicate(s) iii) est de 0,00025 à 20, de préférence de 0,02 à 7,5, plus préférentiellement de 0,05 à 5.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport pondéral quantité totale en bicarbonate(s) et/ou système(s) générateur(s) de bicarbonate(s) ii) / quantité totale en agent(s) oxydant(s) chimique(s) i) est de 0,0008 à 20, de préférence de 0,11 à 5, plus préférentiellement de 0,2 à 4,2.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans

lequel la composition comprend en outre iv) un ou plusieurs carbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de carbonates.

[Revendication 11]

Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le ou les carbonates sont choisis parmi :

- les carbonates de métaux alcalins ;
- les carbonates de métaux alcalino-terreux ;
- les carbonates de lanthanides ;
- les carbonates de métaux de transition ;
- le carbonate de bismuth ;
- le carbonate de cadmium ;
- le carbonate de thallium ;
- le carbonate de zinc ;
- les composés de formule  $(N^+R^1R^2R^3R^4)_2, CO_3^{2-}$  dans laquelle  $R^1, R^2, R^3$  et  $R^4$  représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe  $(C_1-C_4)$ alkyle éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ;
- le carbonate de guanidine ;
- leurs mélanges ;

de préférence, le ou les carbonates sont choisis parmi le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de césium, le carbonate de lithium, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, le carbonate de baryum, le carbonate de strontium, le carbonate de cérium, le carbonate de lanthane, le carbonate d'yttrium, le carbonate de cuivre (II), le carbonate de manganèse, le carbonate de nickel, le carbonate d'argent, le carbonate de zirconium, le carbonate de bismuth, le carbonate de cadmium, le carbonate de thallium, le carbonate de zinc, le carbonate d'ammonium, le carbonate de guanidine, le carbonate de tétraéthylammonium et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de césium, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, le carbonate de cérium, le carbonate de manganèse, le carbonate de zinc, le carbonate d'ammonium, le carbonate de guanidine et leurs mélanges, encore plus préférentiellement parmi le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, le carbonate d'ammonium et leurs mélanges, le plus préférentiellement, le carbonate est le carbonate d'ammonium.

[Revendication 12]

Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel le ou les carbonates et/ou le ou les systèmes générateurs de carbonates sont

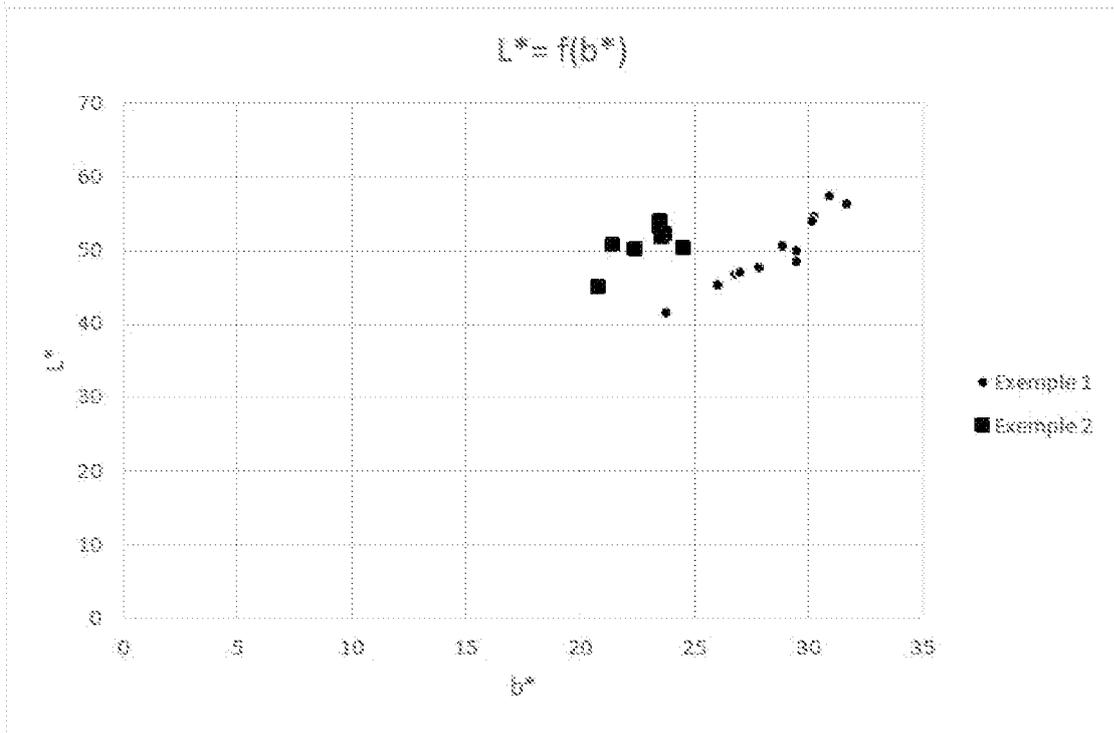
présents en une teneur totale allant de 0,01% à 20% en poids, de préférence allant de 1% à 15% en poids, plus préférentiellement allant de 2% à 15% en poids, encore plus préférentiellement allant de 4% à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel le rapport pondéral quantité totale en carbonate(s) et/ou système(s) générateur(s) de carbonate(s) iv) / quantité totale en bicarbonate(s) et/ou système(s) générateur(s) de bicarbonate(s) ii) est de 0,0005 à 2000, de préférence de 0,06 à 15, plus préférentiellement de 0,1 à 7,5.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend une teneur totale en carbonate de magnésium inférieure à 5% en poids, de préférence inférieure à 1% en poids, plus préférentiellement inférieure à 0,1% en poids, encore plus préférentiellement inférieure à 0,01% en poids, le plus préférentiellement inférieure à 0,001% en poids, et mieux la composition est exempte de carbonate de magnésium.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend une teneur totale en persulfates inférieure à 1% en poids, de préférence inférieure à 0,1% en poids, plus préférentiellement inférieure à 0,01% en poids, encore plus préférentiellement inférieure à 0,001% en poids, le plus préférentiellement la composition est exempte de persulfates.
- [Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le pH de la composition varie de 8 à 11, de préférence de 8 à 10,5, plus préférentiellement de 8 à 10, encore plus préférentiellement de 8,3 à 10.
- [Revendication 17] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend une teneur totale en agents colorants inférieure à 0,1% en poids, de préférence inférieure à 0,01 % en poids, plus préférentiellement inférieure à 0,001 % en poids par rapport au poids total de la composition, encore plus préférentiellement, la composition est exempte d'agents colorants.
- [Revendication 18] Procédé selon l'une quelconque des revendication précédente, dans lequel la composition est issue du mélange d'au moins deux compositions :
- une composition (**A**) comprenant i) un ou plusieurs agents oxydants chimiques choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène différents des sels peroxygénés et

leurs mélanges tels que définis dans la revendication 1 ou 2 ; et  
- une composition (**B**) comprenant ii) un ou plusieurs bicarbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de bicarbonates tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1, 4 ou 5 et iii) un ou plusieurs silicates tels que définis dans la revendication 1 ou 6 ; et éventuellement iv) un ou plusieurs carbonates et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de carbonates tels que définis dans la revendication 10 ou 11.

[Revendication 19] Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour éclaircir les fibres kératiniques tout en les déjaunissant.

[Fig. 1]



# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

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

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

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

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

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

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

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

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

DATABASE GNPD [Online]  
MINTEL;  
13 octobre 2003 (2003-10-13),  
anonymous: "Londacolor Color Creme",  
XP055847971,  
Database accession no. 232927

DATABASE GNPD [Online]  
MINTEL;  
23 août 2006 (2006-08-23),  
anonymous: "Hair Colour",  
XP055847972,  
Database accession no. 574739

DATABASE GNPD [Online]  
MINTEL;  
4 juillet 2016 (2016-07-04),  
anonymous: "Oxygen Bleach",  
XP055847995,  
Database accession no. 4115217

DATABASE GNPD [Online]  
MINTEL;  
4 janvier 2017 (2017-01-04),  
anonymous: "Bleach Kit",  
XP055848001,  
Database accession no. 4497323

EP 2 702 894 A1 (KAO CORP [JP])  
5 mars 2014 (2014-03-05)

DATABASE WPI  
Week 201783  
Thomson Scientific, London, GB;  
AN 2017-81068Q  
XP002804387,  
& CN 107 374 995 A (UNIV XUCHANG)  
24 novembre 2017 (2017-11-24)

US 3 343 906 A (SMOLENS HARRY G)  
26 septembre 1967 (1967-09-26)

WO 2008/152570 A1 (PROCTER & GAMBLE [US];  
GLENN ROBERT WAYNE JR [US] ET AL.)  
18 décembre 2008 (2008-12-18)

DE 299 23 409 U1 (WELLA AG [DE])  
17 août 2000 (2000-08-17)

DATABASE WPI  
Week 201370  
Thomson Scientific, London, GB;  
AN 2013-R21266  
XP002804388,  
& JP 2013 213072 A (MANDOM KK)  
17 octobre 2013 (2013-10-17)

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

NEANT

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

NEANT