

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

①① N° de publication : **3 118 707**

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

②① N° d'enregistrement national : **21 00152**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/36** (2020.12), A 61 K 8/38, A 61 K 8/41,  
A 61 K 8/25, A 61 Q 5/10

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ Composition solide pour la teinture et/ou l'éclaircissement des fibres kératineuses.

②② Date de dépôt : 08.01.21.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 15.07.22 Bulletin 22/28.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 12.01.24 Bulletin 24/02.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : *DELORI Amit.*

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

⑦④ Mandataire(s) : *Lavoix.*

**FR 3 118 707 - B1**



## Description

### **Titre de l'invention : Composition solide pour la teinture et/ou l'éclaircissement des fibres kératineuses**

- [0001] L'invention concerne des compositions pour la teinte et/ou l'éclaircissement des fibres kératineuses, en particulier des fibres kératineuses humaines telles que les cheveux, ainsi que des procédés de teinture et/ou d'éclaircissement des fibres kératineuses utilisant ces compositions.
- [0002] La teinture et/ou l'éclaircissement des fibres kératineuses, et en particulier des cheveux humains, réalisé à l'aide de compositions oxydantes ou de compositions de teinte contenant des précurseurs de teinte d'oxydation, généralement appelés « bases d'oxydation », notamment des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des bases hétérocycliques est une pratique connue.
- [0003] Les précurseurs de teinte d'oxydation sont des composés initialement non colorés ou faiblement colorés, qui développent leur pouvoir colorant sur les cheveux en présence d'agents oxydants, entraînant la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte soit d'une condensation oxydative des « bases d'oxydation » avec elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des « bases d'oxydation » avec des composés modificateurs de la coloration, ou « coupleurs », qui sont généralement présents dans les compositions de teinte utilisées en teinture oxydante et sont représentés plus particulièrement par les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques.
- [0004] La variété des molécules utilisées, constituées d'une part des « bases d'oxydation » et d'autre part des « coupleurs », permet d'obtenir une très riche palette de couleurs.
- [0005] Les procédés de teinture permanente impliquent l'utilisation, conjointement avec la composition de teinte, d'une composition aqueuse comprenant au moins un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène, dans des conditions de pH alcalin dans la grande majorité des cas.
- [0006] Les compositions prêtes à l'emploi, obtenues par mélange des compositions de teinte et des compositions oxydantes aqueuses, peuvent prendre diverses formes, telles que des lotions, des gels, des émulsions ou des crèmes.
- [0007] Ces compositions courantes utilisées pour la teinture des cheveux doivent être utilisées en grande quantité pour obtenir un bon niveau de résultat de teinture.
- [0008] Il a déjà été suggéré d'utiliser des compositions moussantes afin de réduire la quantité de composition nécessaire pour couvrir efficacement tous les cheveux sur la tête.
- [0009] Par exemple, le document US 8 388 701 suggère d'utiliser des compositions géné-

ratrices de dioxyde de carbone, comme le bicarbonate de sodium, pour obtenir un effet effervescent dans les compositions destinées à la teinture des cheveux. En particulier, une composition aqueuse moussante est obtenue en mélangeant une première composition aqueuse comprenant un agent oxydant et un composé acide, et une seconde composition aqueuse comprenant un précurseur de teinte oxydante et un composé libérant du dioxyde de carbone.

- [0010] Cependant, cette texture mousseuse est obtenue à partir de deux compositions aqueuses, ce qui signifie qu'une grande quantité d'eau est nécessaire au cours du processus de fabrication.
- [0011] Il y a donc un réel besoin de fournir des compositions de teinte ou éclaircissantes qui ne présentent pas les inconvénients mentionnés ci-dessus, et notamment qui permettent d'obtenir une composition ayant de bonnes propriétés tinctoriales ou éclaircissantes, sans en utiliser une grande quantité, tout en étant écologique à la fabrication.
- [0012] Le demandeur a découvert, de manière étonnante, qu'une composition solide de teinture ou d'éclaircissement, de préférence une composition de teinture ou d'éclaircissement en poudre, comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques, un ou plusieurs agents colorants oxydatifs et/ou un ou plusieurs agents alcalinisants combinés avec un ou plusieurs composés générateurs de dioxyde de carbone et un ou plusieurs acides organiques ou minéraux, permet d'atteindre les objectifs précités ; en particulier d'obtenir une composition de teinture ou d'éclaircissement ayant de bonnes propriétés tinctoriales ou éclaircissantes telles que décrites ci-dessus tout en en utilisant une faible quantité.
- [0013] La présente invention porte notamment sur une composition solide de coloration capillaire, de préférence une composition de coloration capillaire en poudre destinée à éclaircir et/ou à colorer les fibres kératineuses comprenant :
- [0014] a) un ou plusieurs composés générateurs de dioxyde de carbone ;
- [0015] b) un ou plusieurs acides organiques ou minéraux ;
- [0016] c) un ou plusieurs agents oxydants chimiques ;
- [0017] d) un ou plusieurs agents de teinte oxydative et/ou e) un ou plusieurs agents alcalinisants différents du (des) composé(s) générateur(s) de dioxyde de carbone a) ;
- [0018] f) facultativement , un ou plusieurs tensioactifs ;
- [0019] g) facultativement , un ou plusieurs agents de conditionnement, et
- [0020] h) facultativement , un ou plusieurs agents épaississants.
- [0021] Un autre objet de la présente invention est un procédé de teinture et/ou d'éclaircissement des cheveux comprenant l'étape consistant à mélanger une composition solide, de préférence en poudre telle que définie ci-dessus, avec une composition aqueuse, de préférence de l'eau, et à appliquer le mélange obtenu sur les cheveux.

- [0022] La composition étant solide, de préférence sous forme de poudre, le processus de production ne nécessite pas d'eau, ce qui permet d'adopter un comportement plus respectueux de l'environnement. Elle peut également être miniaturisée.
- [0023] De plus, la composition est très facile à utiliser en ajoutant simplement de l'eau à cette composition solide, de préférence cette poudre, pour obtenir une composition mousseuse prête à l'emploi.
- [0024] La composition mousseuse prête à l'emploi est très facile à appliquer et à étaler sur les mèches de cheveux, et plus particulièrement sur les racines. En outre, elle ne coule pas et reste bien localisée aux points d'application et s'étale facilement des racines aux pointes.
- [0025] Enfin, lorsqu'elle est utilisée pour la teinte des cheveux, la composition selon l'invention permet d'obtenir une coloration de très bonnes qualités, notamment des colorations chromatiques, puissantes, intenses et peu sélectives, c'est-à-dire des colorations uniformes sur toute la longueur de la fibre kératineuse. Lorsqu'elle est utilisée pour éclaircir les cheveux, la composition selon l'invention permet d'obtenir un bon niveau d'éclaircissement, qui est uniforme de la racine à la pointe.
- [0026] D'autres sujets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.
- [0027] Dans le texte ci-dessous, et sauf indication contraire, les limites d'une plage de valeurs sont incluses dans cette plage, notamment dans les expressions « entre » et « allant de ... à ... ».
- [0028] En outre, les expressions « au moins un(e) » et « au moins » utilisées dans la présente description sont équivalentes aux expressions « un(e) ou plusieurs » et « supérieur(e) ou égal(e) à », respectivement.
- [0029] Le terme « composition solide » vise à désigner une composition qui peut se présenter sous forme de poudre, de pâte ou de particules (par exemple des particules sphériques telles que des petites billes).
- [0030] Le terme « poudre » désigne une composition sous forme pulvérulente, dont les particules ont une taille inférieure ou égale à 5 mm (taille des particules évaluée au moyen d'un analyseur de taille de particules Retsch AS 200 Digit ; hauteur d'oscillation : 1,25 mm/temps de tamisage : 5 minutes). La taille des particules se situe avantageusement entre 1 µm et 3 mm et plus particulièrement entre 5 µm et 2 mm.
- [0031] Le terme « particules » est entendu désigner de petits objets fractionnés formés de particules solides agrégées, de formes et de tailles variables. Ils peuvent avoir une forme régulière ou irrégulière. Ils peuvent notamment avoir une forme sphérique (comme les granulés, les matières granuleuses, les billes), une forme carrée, une forme rectangulaire ou une forme allongée comme les tiges. Les particules sphériques sont plus particulièrement préférées.

- [0032] De préférence, la composition solide de l'invention est une composition en poudre.
- [0033] De préférence, tous les composants a) à h) de la composition solide, de préférence pulvérulente selon l'invention, sont sous forme solide, de préférence en poudre.
- [0034] La composition selon l'invention comprend a) un (des) composé(s) générateur(s) de dioxyde de carbone.

### **Composé générateur de dioxyde de carbone**

- [0035] Le composé générateur de dioxyde de carbone peut être choisi parmi, par exemple, au moins un sel de carbonate ou de bicarbonate d'au moins un métal alcalin ou alcalino-terreux. Les exemples non limitatifs de carbonates et de bicarbonates qui peuvent être utilisés incluent le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le bicarbonate de magnésium, le bicarbonate de calcium, ainsi que leurs mélanges.
- [0036] Le composé générateur de dioxyde de carbone peut être présent dans la composition solide, de préférence en poudre, en une quantité totale comprise entre 0,1 et 30 % en poids, de préférence entre 1 et 20 % en poids et mieux encore entre 5 et 15 % en poids rapporté au poids total de la composition.
- [0037] La composition selon l'invention contient b) un ou plusieurs acides organiques ou minéraux.

### **Acides organiques ou minéraux**

- [0038] Au sens de la présente invention, le terme « acide organique ou minéral » désigne un acide organique ou minéral et/ou les bases qui lui sont associées, dont le pKa est inférieur ou égal à 7, de préférence inférieur ou égal à 6, se situant notamment dans la plage de 1 à 6 et de préférence de 2 à 5.
- [0039] Dans une première variante, les acides utilisés dans la composition selon l'invention sont choisis parmi les acides organiques, en particulier les acides carboxyliques et/ou sulfoniques, de préférence parmi les acides carboxyliques.
- [0040] Plus préférentiellement, les acides organiques sont choisis parmi les acides carboxyliques saturés ou insaturés, comportant plutôt de 1 à 8 atomes de carbone, comportant mieux encore de 2 à 6 atomes de carbone, notamment l'acide propanoïque, l'acide butanoïque, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide citrique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide fumarique, l'acide glutarique, l'acide tartrique, l'acide adipique, l'acide oxalique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide salicylique et l'acide malique, et leurs mélanges.
- [0041] De préférence, les acides carboxyliques sont des acides hydroxy carboxyliques.
- [0042] De préférence, les acides utilisés dans la composition sont choisis parmi l'acide tartrique, l'acide oxalique et l'acide citrique, ou leurs mélanges.

- [0043] Dans une deuxième variante, les acides utilisés dans la composition selon l'invention sont choisis parmi les acides minéraux et notamment parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique, notamment parmi l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique.
- [0044] De préférence, l'acide minéral (ou acide inorganique) est l'acide phosphorique.
- [0045] Le(s) acide(s) organique(s) ou minéral(aux) peut (peuvent) être présent(s) dans la composition selon l'invention à une teneur totale allant de 0,1 à 50 % en poids, de préférence à une teneur allant de 1 à 40 % en poids et plus préférentiellement à une teneur allant de 10 à 30 % en poids, mieux encore de 15 à 25 % en poids rapporté au poids total de la composition.
- [0046] De préférence, le rapport pondéral entre la quantité totale d'acide(s) organique(s) ou minéral(aux) et la quantité totale de composé(s) générateur(s) de dioxydes est supérieur ou égal à 0,5, de préférence supérieur ou égal à 1, mieux encore supérieur ou égal à 1,5, et plus préférentiellement supérieur ou égal à 2.
- [0047] La composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s).

### **Agents oxydants chimiques**

- [0048] Le terme « agent oxydant chimique » désigne, selon l'invention, un agent oxydant autre que l'oxygène atmosphérique.
- [0049] Le(s) agent(s) oxydant(s) chimique(s) est (sont) de préférence sous forme solide, plus préférentiellement sous forme de poudre.
- [0050] Plus particulièrement, le(s) agent(s) oxydant(s) chimique(s) sont choisis parmi (i) les sels peroxygénés, par exemple les persulfates, perborates, percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que le peroxyde de carbonate de sodium, également appelé percarbonate de sodium, et les peracides et leurs précurseurs ; (ii) les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins ; (iii) les agents oxydants chimiques solides générateurs de peroxyde d'hydrogène, tels que le peroxyde d'urée et les complexes polymères pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène, en particulier ceux comprenant un monomère vinylique hétérocyclique tel que les complexes polyvinylpyrrolidone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, notamment sous forme de poudre, différents du polymère comprenant au moins un monomère vinylique hétérocyclique (c), tel que défini ci-dessous ; (iv) les oxydases produisant du peroxyde d'hydrogène en présence d'un substrat convenable (par exemple le glucose dans le cas de la glucose oxydase ou l'acide urique avec uricase) ; et leurs mélanges.
- [0051] Selon un mode de réalisation, le(s) agent(s) oxydant(s) chimique(s) est (sont) choisi(s) parmi les complexes de peroxyde d'hydrogène et de polymère contenant comme monomère au moins un monomère vinylique hétérocyclique différent du polymère comprenant au moins un monomère vinylique hétérocyclique (c) tel que

défini ci-dessous.

- [0052] Plus particulièrement, le monomère vinylique hétérocyclique est choisi parmi les monomères comprenant un hétérocycle à 4 à 6 chaînons, facultativement fusionné à un cycle benzénique et comprenant de 1 à 4 hétéroatomes intracycliques identiques ou différents ; le nombre d'hétéroatomes intracycliques étant inférieur au nombre de chaînons du cycle de l'hétérocycle. De préférence, le nombre d'hétéroatomes intracycliques est de 1 ou 2.
- [0053] Plus particulièrement, le(s) hétéroatome(s) est (sont) choisi(s) parmi le soufre, l'oxygène et l'azote, de préférence parmi l'azote et l'oxygène. Conformément à un mode de réalisation encore plus avantageux de l'invention, le monomère comprend au moins un atome d'azote intracyclique.
- [0054] L'hétérocycle vinylique peut facultativement être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>.
- [0055] De préférence, le monomère hétérocyclique est choisi parmi les monomères de N-vinyle.
- [0056] Parmi les monomères qui peuvent être envisagés, on peut citer les monomères suivants, facultativement substitués : N-vinylpyrrolidone, vinylcaprolactame, N-vinylpipéridone, N-vinyl-3-morpholine, N-vinyl-4-oxazolinone, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, 2-vinylquinoline, 1-vinylimidazole et 1-vinylcarbazole. De préférence, le monomère est de la N-vinylpyrrolidine facultativement substituée.
- [0057] Conformément à un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le polymère est un homopolymère.
- [0058] Toutefois, il n'est pas exclu d'utiliser un copolymère. Dans ce cas, le(s) comonomère(s) est (sont) choisi(s) parmi l'acétate de vinyle, les acides (méth)acryliques, les (méth)acrylamides et les esters d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> de l'acide (méth)acrylique, qui peuvent être substitués ou non.
- [0059] Le polymère participant à ce complexe est de préférence soluble dans l'eau. Il peut avoir des masses moléculaires moyennes variables, de préférence entre 10<sup>3</sup> et 3×10<sup>6</sup> g/mole et plus préférentiellement entre 10<sup>3</sup> et 2×10<sup>6</sup> g/mole. Il est également possible d'utiliser des mélanges de ces polymères.
- [0060] Avantageusement, ledit complexe comprend de 10 à 30 % en poids, de préférence de 13 à 25 % en poids et plus préférentiellement de 18 à 22 % en poids de peroxyde d'hydrogène par rapport au poids total du complexe.
- [0061] Selon une variante encore plus avantageuse de l'invention, dans ce complexe, le rapport molaire entre le(s) monomère(s) vinylique(s) hétérocyclique(s) et le peroxyde d'hydrogène va de 0,5 à 2 et de préférence de 0,5 à 1.
- [0062] Ce complexe se présente avantageusement sous la forme d'une poudre sensiblement anhydre.

- [0063] Les complexes de ce type sont notamment décrits dans les documents US 5 008 106, US 5 077 047, EP 832 846, EP 714 919, DE 4344131 et DE 195 45 380 et les autres complexes polymères décrits dans les documents US 5 008 093, US 3 376 110 et US 5 183 901.
- [0064] Les exemples de complexes qui peuvent être mentionnés incluent des produits tels que le Peroxydone K-30, le Peroxydone K-90 et le Peroxydone XL-10, ainsi que des complexes formés avec du peroxyde d'hydrogène et l'un des polymères suivants : Plasdone K-17, Plasdone K-25, Plasdone K-29/32, Plasdone K-90, Polyplasdone INF-10, Polyplasdone XL-10, Polyplasdone XL, Plasdone S-630, Styleze 2000 Terpolymer et la série de copolymères Ganex, vendus par la société ISP.
- [0065] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition selon la présente invention comprend un ou plusieurs agents oxydants chimiques choisis parmi les percarbonates de métaux alcalins, les percarbonates de métaux alcalino-terreux et leurs mélanges.
- [0066] De préférence, l'agent oxydant chimique est le percarbonate de sodium.
- [0067] La quantité totale d'agent(s) oxydant(s) chimique(s) se situe de préférence dans une plage de 1 % à 55 % en poids et plus préférablement de 10 % à 50 % en poids, mieux encore de 20 à 45 %, mieux encore de 25 à 35 % en poids rapportée au poids total de la composition.
- [0068] La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs agents de teinture oxydante et/ou un ou plusieurs agents alcalinisants.
- Agents de teinture oxydante**
- [0069] L'agent de teinture oxydante peut être choisi parmi les bases d'oxydation et les coupleurs.
- [0070] *Bases d'oxydation*
- [0071] De préférence, les bases d'oxydation sont choisies surtout parmi les bases hétérocycliques et les bases à base de benzène, leurs sels d'addition, leurs solvates et leurs mélanges.
- [0072] Les bases d'oxydation qui peuvent être utilisées dans la composition de l'invention sont choisies en particulier parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, leurs sels d'addition, leurs solvates et leurs mélanges.
- [0073] Parmi les paraphénylènediamines qui peuvent être mentionnées, on peut citer, par exemple, paraphénylènediamine, para-toluènediamine, 2-chloro-paraphénylènediamine, 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, N,N-dipropyl-para-phénylènediamine,

4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline,  
 N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine,  
 4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthylaniline,  
 4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline,  
 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine,  
 2-fluoro-para-phénylènediamine, 2-isopropyl-para-phénylènediamine, N-  
 ( $\beta$ -hydroxypropyl)-para-phénylènediamine, 2-hydroxyméthyl-para-phénylènediamine,  
 N,N-diméthyl-3-méthyl-para-phénylènediamine, N-  
 éthyl-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, N-  
 ( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)-para-phénylènediamine, N-  
 (4'-aminophényl)-para-phénylènediamine, N-phényl-para-phénylènediamine,  
 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine,  
 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine, N-  
 ( $\beta$ -méthoxyéthyl)-para-phénylènediamine, 4-aminophénylpyrrolidine,  
 2-thiényl-para-phénylènediamine, 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-aminotoluène et  
 3-hydroxy-1-(4'-aminophényl)pyrrolidine, et les sels d'addition correspondants avec  
 un acide.

[0074] Parmi les para-phénylènediamines mentionnées ci-dessus, les para-phénylènediamine, para-toluènediamine, 2-isopropyl-para-phénylènediamine, 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, 2-chloro-para-phénylènediamine et 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine, ainsi que les sels d'addition correspondants avec un acide, sont particulièrement préférés.

[0075] Parmi les bis(phényl)alkylènediamines qui peuvent être mentionnées, par exemple, figurent N,N'-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, N,N'-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, N,N'-bis(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, N,N'-bis(éthyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-méthylphényl)éthylènediamine et 1,8-bis(2,5-diaminophénoxy)-3,6-dioxaoctane, et les sels d'addition correspondants.

[0076] Parmi les para-aminophénols qui sont mentionnés, on trouve par exemple para-aminophénol, 4-amino-3-méthylphénol, 4-amino-3-fluorophénol, 4-amino-3-chlorophénol, 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, 4-amino-2-méthylphénol, 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, 4-amino-2-aminométhylphénol, 4-amino-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl-aminométhyl)phénol et

4-amino-2-fluorophénol, et les sels d'addition correspondants avec un acide.

- [0077] Parmi les ortho-aminophénols qui peuvent être mentionnés, par exemple, figurent les 2-aminophénol, 2-amino-5-méthylphénol, 2-amino-6-méthylphénol et 5-acétamido-2-aminophénol, ainsi que les sels d'addition correspondants.
- [0078] Parmi les bases hétérocycliques qui peuvent être mentionnées, par exemple, figurent les pyridine, pyrimidine et dérivés du pyrazole.
- [0079] Parmi les dérivés de la pyridine, on peut citer les composés décrits, par exemple, dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, par exemple 2,5-diaminopyridine, 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-aminopyridine et 3,4-diaminopyridine, et les sels d'addition correspondants.
- [0080] Les autres bases d'oxydation de la pyridine qui sont utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation de la 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine ou les sels d'addition correspondants décrits, par exemple, dans la demande de brevet FR 2 801 308. Les exemples qui peuvent être mentionnés incluent pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, 2-acétylaminopyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, 2-(morpholin-4-yl)pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, acide 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine-2-carboxylique, 2-méthoxypyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)méthanol, 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)éthanol, 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)éthanol, (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-2-yl)méthanol, 3,6-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, 3,4-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine, 7-(morpholin-4-yl)pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine, 5-(morpholin-4-yl)pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)(2-hydroxyéthyl)amino]éthanol, 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)(2-hydroxyéthyl)amino]éthanol, 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ol, 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-4-ol, 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-6-ol, 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ol, 2-β-hydroxyéthoxy-3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine et 2-(4-diméthylpipérazinium-1-yl)-3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine, et les sels d'addition correspondants.
- [0081] Plus particulièrement, les bases d'oxydation qui sont utiles dans la présente invention sont choisies parmi les 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridines et sont de préférence substituées sur l'atome de carbone 2 par :
- [0082] a) un groupe (di)(alkyl)(en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, ledit groupe alkyle pouvant être substitué par au moins un groupe hydroxyle, amino ou imidazolium ;

- [0083] b) un groupe hétérocycloalkyle de 5 à 7 chaînons facultativement cationique comprenant de 1 à 3 hétéroatomes, facultativement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) tels qu'un groupe dialkyl (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) pipérazinium ; ou
- [0084] c) un groupe alcoxy (en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle, tel qu'un groupe β-hydroxyalcoxy, et les sels d'addition correspondants.
- [0085] Parmi les bases 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine, on préférera notamment utiliser le 2[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthanol, et/ou le chlorure de 4-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-1,1-diméthylpipérazin-1-ium et/ou les sels d'addition ou solvates correspondants.
- [0086] Parmi les dérivés de la pyrimidine qui peuvent être mentionnés figurent les composés décrits, par exemple, dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou dans la demande de brevet WO 96/15765, tels que 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'un équilibre tautomérique existe.
- [0087] Parmi les dérivés du pyrazole qui peuvent être mentionnés figurent les composés décrits dans les brevets DE 3843892 et DE 4133957 et les demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988, par exemple 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole, 3,4-diaminopyrazole, 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole, 4,5-diamino-3-méthyl-1-phénylpyrazole, 4,5-diamino-1-méthyl-3-phénylpyrazole, 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazinopyrazole, 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthylpyrazole, 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthylpyrazole, 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthylpyrazole, 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthylpyrazole, 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthylpyrazole, 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)pyrazole, 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthylpyrazole, 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthylpyrazole, 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropylpyrazole, 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropylpyrazole, 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthylpyrazole, 3,4,5-triaminopyrazole, 1-méthyl-3,4,5-triaminopyrazole, 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylaminopyrazole et 3,5-diamino-4-(β-hydroxyéthyl)amino-1-méthylpyrazole, et les sels d'addition correspondants. Le 4,5-diamino-1-(β-méthoxyéthyl)pyrazole peut également être utilisé.
- [0088] On utilisera de préférence un 4,5-diaminopyrazole et encore plus préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole et/ou un sel correspondant.

- [0089] Les dérivés du pyrazole qui peuvent également être mentionnés incluent 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 : 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, 4,5-diamino-1,2-bis(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, 4-amino-5-(3-diméthylaminopyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one et 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.
- [0090] On utilisera de préférence la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un sel correspondant.
- [0091] 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 la 2[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthanol et/ou le chlorure de 4-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)-1,1-diméthylpipérazin-1-ium et/ou les sels ou solvates correspondants de ceux-ci en tant que bases hétérocycliques.
- [0092] En général, les sels d'addition de bases d'oxydation qui peuvent être utilisés dans la composition selon l'invention sont choisis notamment parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromures d'hydrogène, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.
- [0093] En outre, les solvates des bases d'oxydation représentent plus particulièrement les hydrates desdites bases et/ou la combinaison desdites bases avec un alcool en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol. De préférence, les solvates sont des hydrates.
- [0094] De préférence, la (les) base(s) d'oxydation est (sont) choisie(s) parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, leurs sels d'addition, leurs solvates et leurs mélanges.
- [0095] Plus préférentiellement, la (les) base(s) d'oxydation est (sont) choisie(s) parmi les pa-

raphénylènediamines, les para-aminophénols, les bases hétérocycliques, leurs sels d'addition, leurs solvates et leurs mélanges.

[0096] La quantité totale de base(s) d'oxydation, lorsqu'elle(s) est (sont) présente(s) dans la composition selon la présente invention, se situe de préférence dans une plage de 0,001% à 20% en poids, plus préférentiellement de 0,01% à 10% en poids, et mieux encore de 0,1% à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition solide.

[0097] *Coupleurs d'oxydation*

[0098] Parmi les coupleurs d'oxydation, on peut citer notamment les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs à base de naphthalène et les coupleurs hétérocycliques, leurs sels d'addition, leurs solvates et leurs mélanges.

[0099] Les exemples qui peuvent être mentionnés incluent résorcinol, 2-méthyl-5-hydroxyéthylaminophénol, 2,4-diaminophénoxyéthanol, 1,3-dihydroxybenzène, 1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)benzène, 2-amino-4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, 1,3-diaminobenzène, 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy)propane, 3-uréidoaniline, 3-uréido-1-diméthylaminobenzène, sésamol, 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène,  $\alpha$ -naphтол, 2-méthyl-1-naphтол, 6-hydroxyindole, 4-hydroxyindole, 4-hydroxy-N-méthylindole, 2-amino-3-hydroxypyridine, 6-hydroxybenzomorpholine, 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylènedioxybenzène, 2,6-bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène, 6-hydroxyindoline, 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, 1-H-3-méthylpyrazol-5-one, 1-phényl-3-méthylpyrazol-5-one, 2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, 2,6-diméthyl[3,2-c]-1,2,4-triazole et 6-méthylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, 2-méthyl-5-aminophénol, 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-méthylphénol, 3-aminophénol (ou méta-aminophénol) et 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, les sels d'addition correspondants avec un acide et les mélanges correspondants.

[0100] De préférence, le(s) coupleur(s) est (sont) choisi(s) parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, leurs sels d'addition et leurs mélanges, et plus préférentiellement parmi le 2,4-diaminophénoxyéthanol, le résorcinol, le méta-aminophénol, leurs sels d'addition, leurs solvates et leurs mélanges.

[0101] Les sels d'addition des coupleurs d'oxydation facultativement présents dans la composition selon l'invention sont choisis notamment parmi les sels d'addition avec un acide, tels que les chlorhydrates, bromures d'hydrogène, sulfates, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, benzènesulfonates, phosphates et acétates, et les sels

d'addition avec une base telle que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

[0102] En outre, les formes solvatées des coupleurs d'oxydation représentent plus particulièrement les hydrates desdits coupleurs et/ou la combinaison desdits coupleurs avec un alcool en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol. De préférence, les solvates sont des hydrates.

[0103] La quantité totale du (des) coupleur(s) d'oxydation, lorsqu'il(s) est (sont) présent(s) dans la composition selon l'invention, se situe de préférence dans une plage de 0,001% à 20% en poids, plus préférentiellement de 0,01% à 10% en poids, et mieux encore de 0,1% à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition solide.

[0104] Lorsque la composition comprend un ou plusieurs agents de teinte oxydante, elle comprend de préférence une ou plusieurs bases d'oxydation et facultativement un ou plusieurs coupleurs.

[0105] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition comprend un ou plusieurs agents de teinture oxydante choisis parmi les bases d'oxydation et les coupleurs.

[0106] La composition selon la présente invention peut également comprendre facultativement un ou plusieurs agents alcalinisants différents du (des) composé(s) générateur(s) de dioxyde de carbone a).

### **Agents alcalinisants**

[0107] Le(s) agent(s) alcalinisant(s) différent(s) du (des) composé(s) générateur(s) de dioxyde de carbone a) peut (peuvent) être choisi(s) parmi les silicates et les méta-silicates tels que les méta-silicates de métaux alcalins, et leurs mélanges.

[0108] Le(s) agent(s) alcalinisant(s) peut (peuvent) également être choisi(s) parmi les sels d'ammonium, et en particulier les sels d'ammonium inorganiques.

[0109] De préférence, le(s) sel(s) d'ammonium est (sont) choisi(s) parmi les halogénures d'ammonium, tels que le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium, le nitrate d'ammonium et leurs mélanges.

[0110] Plus préférentiellement, le sel d'ammonium est le chlorure d'ammonium ou le sulfate d'ammonium.

[0111] Dans un mode de réalisation préféré, la composition selon la présente invention comprend un ou plusieurs agents alcalinisants différents du (des) composé(s) générateur(s) de dioxyde de carbone.

[0112] Plus préférentiellement encore, la composition selon la présente invention comprend un ou plusieurs sels d'ammonium, choisis de préférence parmi le chlorure d'ammonium ou le sulfate d'ammonium, mieux encore le chlorure d'ammonium.

[0113] La quantité totale du (des) agent(s) alcalinisant(s) différent(s) du (des) composé(s) générateur(s) de dioxyde de carbone, lorsqu'il(s) est (sont) présent(s) dans la com-

position selon l'invention, se situe de préférence dans une plage de 1 % à 50 % en poids, plus préférentiellement de 10 % à 40 % en poids, et mieux encore de 15 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition solide.

[0114] La composition selon l'invention peut facultativement comprendre un ou plusieurs tensioactifs.

### **Tensioactifs**

[0115] La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs qui peuvent être choisis parmi les tensioactifs anioniques, amphotères ou zwitterioniques et cationiques, et leurs mélanges.

[0116] *Tensioactif(s) anionique(s)*

[0117] Le terme « tensioactif anionique » désigne un tensioactif comprenant, en tant que groupes ioniques ou ionisables, uniquement des groupes anioniques.

[0118] Dans la présente description, une espèce est dite « anionique » lorsqu'elle porte au moins une charge négative permanente ou lorsqu'elle peut être ionisée en tant qu'espèce chargée négativement, dans les conditions d'utilisation de la composition de l'invention (par exemple le milieu ou le pH) et ne comportant aucune charge cationique.

[0119] Les tensioactifs anioniques peuvent être des tensioactifs de type sulfate, sulfonate et/ou carboxylique (ou carboxylate). Il va sans dire qu'un mélange de ces tensioactifs peut être utilisé.

[0120] Il est entendu dans la présente description que :

[0121] - les tensioactifs anioniques carboxylate comprennent au moins une fonction carboxylique ou carboxylate (-COOH ou -COO<sup>-</sup>) et peuvent facultativement comprendre également une ou plusieurs fonctions sulfate et/ou sulfonate ;

[0122] - les tensioactifs anioniques de type sulfonate comprennent au moins une fonction sulfonate (-SO<sub>3</sub>H ou -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et peuvent facultativement comprendre également une ou plusieurs fonctions sulfate, mais ne comprennent aucune fonction carboxylate ; et

[0123] - les tensioactifs anioniques de type sulfate comprennent au moins une fonction sulfate mais ne comprennent aucune fonction carboxylate ou sulfonate.

[0124] Les tensioactifs anioniques carboxyliques qui peuvent être utilisés comprennent donc au moins une fonction carboxylique ou carboxylate (-COOH ou -COO<sup>-</sup>).

[0125] Ils peuvent être choisis parmi les composés suivants : acylglycinates, acyllactylates, acylsarcosinates, acylglutamates ; acides alkyl-D-galactosideuroniques, acides alkyléthercarboxyliques, acides alkyl(aryle en C<sub>6-30</sub>) éthercarboxyliques, acides alkylamidoéthercarboxyliques ; ainsi que les sels de ces composés.

[0126] Les groupes alkyle et/ou acyle de ces composés comportent de 6 à 30 atomes de carbone, notamment de 12 à 28, mieux encore de 14 à 24 ou même de 16 à 22 atomes de carbone ; le groupe aryle désigne de préférence un groupe phényle ou benzyle.

- [0127] Ces composés sont facultativement polyoxyalkylénés, notamment polyoxyéthylénés, et comportent alors de préférence de 1 à 50 unités d'oxyde d'éthylène et mieux encore de 2 à 10 unités d'oxyde d'éthylène.
- [0128] On peut également utiliser les monoesters d'alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> d'acides polyglycosides-polycarboxyliques, tels que les nitrates d'alkyle polyglycoside en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, les tartrates d'alkyle polyglycoside en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et les sulfosuccinates d'alkyle polyglycoside en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, ainsi que leurs sels.
- [0129] Parmi les tensioactifs carboxyliques précités, on peut citer plus particulièrement les acides alkyl(amido) éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, notamment ceux comportant de 2 à 50 groupes oxyde d'alkylène et en particulier oxyde d'éthylène, tels que les composés vendus par la société Kao sous le nom d'Akypo,
- [0130] Les acides alkyl (amido) éther carboxyliques polyoxyalkylénés qui peuvent être utilisés sont de préférence choisis parmi ceux de la formule (XI) :
- [0131] 
$$R_1-(OC_2H_4)_n-OCH_2COOA \quad (1)$$
- [0132] dans laquelle,
- [0133] - R<sub>1</sub> représente un radical alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, un radical alkyl(en C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>)phényle, un radical R<sub>2</sub>CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- avec R<sub>2</sub> désignant un radical alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié en C<sub>9</sub>-C<sub>21</sub>,
- [0134] de préférence, R<sub>1</sub> est un radical alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> et de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, et aryle désigne de préférence le phényle,
- [0135] - n est un nombre entier ou décimal (valeur moyenne) allant de 2 à 24 et de préférence de 2 à 10,
- [0136] - A désigne H, l'ammonium, Na, K, Li, Mg ou un résidu de monoéthanolamine ou de triéthanolamine.
- [0137] Il est également possible d'utiliser des mélanges de composés de formule (XI), en particulier des mélanges de composés contenant différents groupes R<sub>1</sub>.
- [0138] Les acides alkyl(amido) éther carboxyliques polyoxyalkylénés qui sont particulièrement préférés sont ceux de formule (XI) dans laquelle :
- [0139] - R<sub>1</sub> désigne un radical alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, cocoyle, oléyle, nonylphényle ou octylphényle,
- [0140] - A désigne un atome d'hydrogène ou de sodium, et
- [0141] - n varie de 2 à 20 et de préférence de 2 à 10.
- [0142] Plus préférentiellement encore, on utilise des composés de formule (XI) dans laquelle R représente un radical alkyle en C<sub>12</sub>, A représente un atome d'hydrogène ou de sodium et n varie de 2 à 10.
- [0143] De préférence, les tensioactifs anioniques carboxyliques sont choisis, seuls ou en mélange, parmi :

- [0144] - les glutamates d'acyle, notamment en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> ou même en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, tels que les stéaroylglutamates, et en particulier le stéaroylglutamate disodique ;
- [0145] - les sarcosinates d'acyle, notamment en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> ou même en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, tels que les palmitoylsarcosinates, et en particulier le palmitoylsarcosinate de sodium ;
- [0146] - les lactylates d'acyle, notamment en C<sub>12</sub>-C<sub>28</sub> ou même en C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>, tels que les béhenoyllactylates, et en particulier le béhenoyllactylate de sodium ;
- [0147] - les glycinates d'acyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et surtout en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> ;
- [0148] - les carboxylates d'éther d'alkyle (en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) et en particulier les carboxylates d'éther d'alkyle (en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>);
- [0149] - les acides alkyl (en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) (amido)éther carboxyliques polyoxyalkylénés, notamment ceux comportant de 2 à 50 groupes oxyde d'éthylène ;
- [0150] notamment sous forme de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammonium ou d'aminoalcools.
- [0151] Les tensioactifs anioniques de type sulfonate qui peuvent être utilisés comprennent au moins une fonction sulfonate (-SO<sub>3</sub>H ou -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).
- [0152] Ils peuvent être choisis parmi les composés suivants : alkylsulfonates, alkylamide-sulfonates, alkylarylsulfonates, α-oléfinsulfonates, sulfonates de paraffine, alkylsulfo-succinates, alkyléthersulfosuccinates, alkylamidesulfosuccinates, alkylsulfoacétates, N-acyltaurates, acyliséthionates ; alkylsulfolaurates ; ainsi que les sels de ces composés. Les groupes alkyle de ces composés comportent de 6 à 30 atomes de carbone, notamment de 12 à 28, mieux encore de 14 à 24 ou même de 16 à 22 atomes de carbone ; le groupe aryle désigne de préférence un groupe phényle ou benzyle.
- [0153] Ces composés sont facultativement polyoxyalkylénés, notamment polyoxyéthylénés, et comportent alors de préférence de 1 à 50 unités d'oxyde d'éthylène et mieux encore de 2 à 10 unités d'oxyde d'éthylène.
- [0154] Les tensioactifs anioniques de type sulfonate sont choisis de préférence, seuls ou en mélange, parmi :
- [0155] - les sulfosuccinates d'alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et surtout en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, notamment les laurylsulfosuccinates ;
- [0156] - les sulfosuccinates d'éther d'alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et surtout en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> ;
- [0157] - les iséthionates d'acyle (en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) et de préférence les iséthionates d'acyle (en C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>),
- [0158] notamment sous forme de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammonium ou d'alcool aminé.
- [0159] Les tensioactifs anioniques de type sulfate qui peuvent être utilisés comprennent au moins une fonction sulfate (-OSO<sub>3</sub>H ou -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>).
- [0160] Ils peuvent être choisis parmi les composés suivants : sulfates d'alkyle, sulfates d'alkyléther, sulfates d'alkylamidoéther, sulfates d'alkylaryle polyéther, sulfates de

monoglycérides ; ainsi que les sels de ces composés.

[0161] Les groupes alkyles de ces composés comportent de 6 à 30 atomes de carbone, notamment de 12 à 28, mieux encore de 14 à 24 ou même de 16 à 22 atomes de carbone ; le groupe aryle désigne de préférence un groupe phényle ou benzyle.

[0162] Ces composés sont facultativement polyoxyalkylénés, notamment polyoxyéthylénés, et comportent alors de préférence de 1 à 50 unités d'oxyde d'éthylène et mieux encore de 2 à 10 unités d'oxyde d'éthylène.

[0163] De préférence, les tensioactifs anioniques de type sulfate sont choisis, seuls ou en mélange, parmi :

[0164] - les sulfates d'alkyle, en particulier en  $C_6-C_{24}$  ou même en  $C_{12}-C_{20}$ ,

[0165] - les sulfates d'éther d'alkyle notamment en  $C_6-C_{24}$  ou même en  $C_{12}-C_{20}$ , comprenant de préférence de 2 à 20 unités d'oxyde d'éthylène ;

[0166] notamment sous forme de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammonium ou d'aminoalcools.

[0167] Lorsque le tensioactif anionique est sous forme saline, ledit sel peut être choisi parmi les sels de métaux alcalins, tels que le sel de sodium ou de potassium, les sels d'ammonium, les sels d'amines et en particulier d'aminoalcools, et les sels de métaux alcalino-terreux, tels que le sel de magnésium.

[0168] Les exemples de sels d'aminoalcools qui peuvent être mentionnés incluent les sels de monoéthanolamine, diéthanolamine et triéthanolamine, les sels de monoisopropanolamine, diisopropanolamine ou triisopropanolamine, les sels de 2-amino-2-méthyl-1-propanol, les sels de 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol et les sels de tris(hydroxyméthyl)aminométhane.

[0169] Les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et en particulier les sels de sodium ou de magnésium, sont utilisés de préférence.

[0170] Les tensioactifs anioniques sont choisis de préférence, seuls ou en mélange, parmi :

[0171] - les sulfates d'alkyle en  $C_6-C_{24}$  et surtout en  $C_{12}-C_{20}$  ;

[0172] - les sulfates d'éther d'alkyle en  $C_6-C_{24}$  et surtout en  $C_{12}-C_{20}$  ; comprenant de préférence de 2 à 20 unités d'oxyde d'éthylène ;

[0173] - les sulfosuccinates d'alkyle en  $C_6-C_{24}$  et surtout en  $C_{12}-C_{20}$ , en particulier les lauryl-sulfosuccinates ;

[0174] - les sulfosuccinates d'éther d'alkyle en  $C_6-C_{24}$  et surtout en  $C_{12}-C_{20}$  ;

[0175] - les iséthionates d'acyle en  $C_6-C_{24}$  et de préférence les iséthionates d'acyle en  $C_{12}-C_{18}$  ;

[0176] - les sarcosinates d'acyle en  $C_6-C_{24}$  et surtout en  $C_{12}-C_{20}$  ; surtout les palmitoylsarcosinates ;

[0177] - les carboxylates d'éther d'alkyle (en  $C_6-C_{24}$ ), de préférence les carboxylates d'éther d'alkyle (en  $C_{12}-C_{20}$ ) ;

- [0178] - les acides alkyl (en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) (amido)éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, notamment ceux comportant de 2 à 50 groupes oxyde d'alkylène et en particulier oxyde d'éthylène ;
- [0179] - les glutamates d'acyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et en particulier en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> ;
- [0180] - les glycinates d'acyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et en particulier en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> ;
- [0181] notamment sous forme de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammonium ou d'aminoalcools.
- [0182] Les tensioactifs anioniques sont de préférence de type alkylsulfate et sont choisis de préférence parmi les sels, en particulier les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux par exemple les sels de magnésium, les sulfates d'alkyle, leurs mélanges.
- [0183] Le radical alkyle de tous ces différents composés contient de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryle désigne de préférence un groupe phényle ou benzyle.
- [0184] Plus préférentiellement, le(s) tensioactif(s) anionique(s) est (sont) choisi(s) parmi les tensioactifs anioniques de type alkylsulfate, et mieux encore parmi les sels d'alkylsulfate en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, tels que les sels de laurylsulfate.
- [0185] Les tensioactifs anioniques convenables dans la composition de la présente invention peuvent être oxyéthylénés et comprennent alors de préférence de 1 à 50 unités d'oxyde d'éthylène.
- [0186] *Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s)*
- [0187] La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.
- [0188] Le(s) tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) utilisable(s) dans la présente invention peut (peuvent) notamment être des dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, facultativement quaternisés, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée contenant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique, par exemple un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut citer notamment les alkyl (en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaïnes, les sulfobétaïnes, les (alkyl en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amido(alkyl en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)bétaïnes ou les (alkyl en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amido(alkyl C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)sulfobétaïnes.
- [0189] Parmi les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, facultativement quaternisés, qui peuvent être utilisés, tels que définis ci-dessus, on peut également citer les composés de structures respectives (XII) et (XIII) ci-dessous :
- [0190] **R<sub>a</sub>-C(O)-N(Z)CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>N+(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)-CH<sub>2</sub>C(O)O<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, X<sup>-</sup> (XII)**
- [0191] dans laquelle,
- [0192] - R<sub>a</sub> représente un groupe alkyle ou alcényle en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> dérivé d'un acide RaCOOH

présent de préférence dans l'huile de coco hydrolysée, ou un groupe heptyle, nonyle ou undécyle ;

[0193] - R<sub>b</sub> représente un groupe bêta-hydroxyéthyle ;

[0194] - R<sub>c</sub> représente un groupe carboxyméthyle ;

[0195] - M<sup>+</sup> représente un contre-ion cationique dérivé d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion dérivé d'une amine organique ;  
et

[0196] - X<sup>-</sup> représente un contre-ion anionique organique ou minéral, de préférence choisi parmi les halogénures, les acétates, les phosphates, les nitrates, les sulfates d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), les sulfonates d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou d'alkyl (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) aryle, en particulier le sulfate de méthyle et le sulfate d'éthyle ;

[0197] - m vaut 0, 1 ou 2 ; et

[0198] - Z représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxyéthyle ou carboxyméthyle.

[0199] ou bien M<sup>+</sup> et X<sup>-</sup> sont absents ;

[0200] **R<sub>a</sub>-C(O)-N(Z)-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-N(B)(B')(XIII)**

[0201] dans laquelle

[0202] - B représente le groupe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-X' ;

[0203] - B' représente le groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>Y', avec z = 1 ou 2 ;

[0204] - X' représente le groupe -CH<sub>2</sub>-C(O)OH, -CH<sub>2</sub>-C(O)OZ', -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(O)OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(O)OZ', ou un atome d'hydrogène ;

[0205] - Y' représente le groupe -C(O)OH, -C(O)OZ', -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-SO<sub>3</sub>H ou le groupe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-SO<sub>3</sub>-Z' ;

[0206] - Z' représente un contre-ion cationique dérivé d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion dérivé d'une amine organique ;

[0207] - R<sub>a</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> ou alcényle en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> d'un acide R<sub>a</sub> - COOH, qui est de préférence présent dans l'huile de coco ou dans l'huile de lin hydrolysée, ou un groupe alkyle, notamment un groupe alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, ou un groupe insaturé en C<sub>17</sub> ;

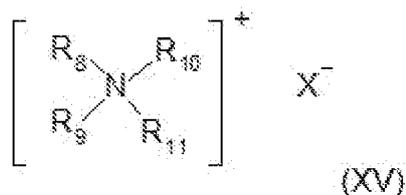
[0208] - m' vaut à 0, 1 ou 2 ; et

[0209] - Z représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxyéthyle ou carboxyméthyle.

[0210] Les composés de ce type sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5<sup>e</sup> édition, 1993, sous les noms disodium cocoamphodiacetate, disodium lauroamphodiacetate, disodium caprylamphodiacetate, disodium capryloamphodiacetate, disodium cocoamphodipropionate, disodium lauroamphodipropionate, disodium caprylamphodipropionate, disodium capryloamphodipropionate, lauroamphodipropionic acid, cocoamphodipropionic acid et hydroxyethylcarboxymethylcocamidopropylamine.

- [0211] Les exemples qui peuvent être cités incluent le cocoamphodiacétate vendu par la société Rhodia sous le nom commercial Miranol® C2M Concentrate ou sous le nom commercial Miranol Ultra C 32 et le produit vendu par la société Chimex sous le nom commercial Chimexane HA.
- [0212] Il est également possible d'utiliser des composés de formule (XIV) :
- [0213]  $R_{a''}-NH-CH(Y'')-(CH_2)_n-C(O)NH(CH_2)_{n'}-N(R_d)(R_e)$  (XIV)
- [0214] dans laquelle,
- [0215] - Y'' représente le groupe  $-C(O)OH$ ,  $-C(O)OZ''$ ,  $-CH_2-CH(OH)-SO_3H$  ou le groupe  $CH_2-CH(OH)-SO_3-Z''$  ;
- [0216] -  $R_d$  et  $R_e$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ;
- [0217] - Z'' représente un contre-ion cationique dérivé d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion dérivé d'une amine organique ;
- [0218] -  $R_{a''}$  représente un groupe alkyle ou alcényle en  $C_6-C_{30}$  d'un acide  $R_{a''}-C(O)OH$  qui est de préférence présent dans l'huile de coco ou dans l'huile de lin hydrolysée ; et
- [0219] - n et n' désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant de 1 à 3.
- [0220] Parmi les composés de formule (XIV), on peut citer le composé classé dans le dictionnaire CTFA sous le nom de diéthylaminopropyl cocoaspartamide de sodium et vendu par la société Chimex sous le nom de Chimexane HB.
- [0221] Parmi les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques susmentionnés, il est préférable d'utiliser des (alkyl en  $C_8-C_{20}$ )bétaines telles que la cocoylbétaine (ou cocobétaine), des (alkyl en  $C_8-C_{20}$ )amido(alkyl en  $C_2-C_8$ )bétaines telles que la cocoylamidopropylbétaine, et leurs mélanges.
- [0222] Tensioactif(s) cationique(s)
- [0223] Le(s) tensioactif(s) cationique(s) qui peut (peuvent) être utilisé(s) dans la composition selon l'invention comprend (comprennent) en particulier des amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires facultativement polyoxyalkylées, et/ou leurs sels ou sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.
- [0224] On peut citer en particulier, comme sels d'ammonium quaternaire, par exemple :
- [0225] - ceux qui répondent à la formule générale (XV) suivante :

[0226]



- [0227] dans laquelle les groupes  $R_8$  à  $R_{11}$ , identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe

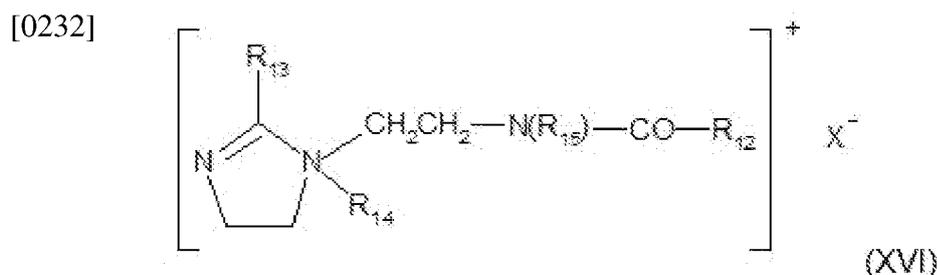
aromatique tel qu'aryle ou alkylaryle, au moins l'un des groupes  $R_8$  à  $R_{11}$  comprenant de 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 12 à 24 atomes de carbone ; et  $X^-$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures tels que le chlorure, le bromure et l'iodure, des phosphates, des acétates, des lactates, des sulfates d'alkyle (en  $C_1-C_4$ ) et des alkyl (en  $C_1-C_4$ ) ou alkyl (en  $C_1-C_4$ ) arylsulfonates.

[0228] Les groupes aliphatiques peuvent comprendre des hétéroatomes tels que, notamment, l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes.

[0229] Les groupes aliphatiques sont choisis, par exemple, parmi les groupes alkyle en  $C_1-C_{30}$ , alcoxy en  $C_1-C_{30}$ , polyoxy(alkylène en  $C_2-C_6$ ), alkyl(en  $C_1-C_{30}$ )amide, (alkyl en  $C_{12}-C_{22}$ )amido(alkyle en  $C_2-C_6$ ), acétate d'alkyle en  $C_{12}-C_{22}$  et hydroxyalkyle en  $C_1-C_{30}$  ;  $X^-$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, sulfates d'alkyle (en  $C_1-C_4$ ) et alkyl(en  $C_1-C_4$ )sulfonates ou alkyl(en  $C_1-C_4$ ) arylsulfonates.

[0230] Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (XV), on préfère, d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium, comme par exemple les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium, dans lesquels le groupe alkyle comporte environ 12 à 22 atomes de carbone, notamment les chlorures de béhenyltriméthylammonium, distéaryldiméthylammonium, cétyltriméthylammonium ou benzyl-diméthylstéarylammonium, ou encore le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl(acétate de myristyle)ammonium, vendu sous le nom Ceraphyl® 70 par Van Dyk.

[0231] - les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline, tels que, par exemple, ceux de formule (XVI) suivante :



[0233] dans laquelle

[0234]  $R_{12}$  représente un groupe alcényle ou alkyle comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivé d'acides gras de suif,

[0235]  $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_4$  ou un groupe alcényle ou alkyle comprenant de 8 à 30 atomes de carbone,

[0236]  $R_{14}$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ ,

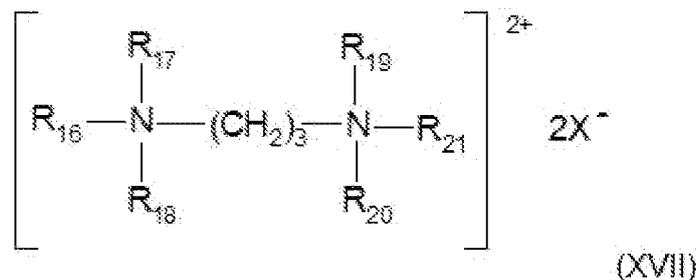
[0237]  $R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_4$  ;  $X^-$  est un anion choisi dans le groupe des halogénures tels que le chlorure, le bromure et l'iodure, les

phosphates, les acétates, les lactates, les sulfates d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) et les alkyl(en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- ou alkyl(en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)arylsulfonates.

[0238] De préférence, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> désignent un mélange de groupes alcényle ou alkyle comprenant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés d'acides gras de suif, R<sub>14</sub> désigne un groupe méthyle et R<sub>15</sub> un atome d'hydrogène. Un tel produit est vendu, par exemple, sous le nom de Rewoquat® W 75 par Rewo ;

[0239] - les sels de diammonium ou de triammonium quaternaires, notamment de formule (XVII) ci-dessous :

[0240]



[0241] dans laquelle R<sub>16</sub> représente un groupe alkyle comprenant approximativement de 16 à 30 atomes de carbone, qui est facultativement hydroxylé et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène,

[0242] R<sub>17</sub> est choisi parmi l'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>(R<sub>16a</sub>)(R<sub>17a</sub>)(R<sub>18a</sub>),

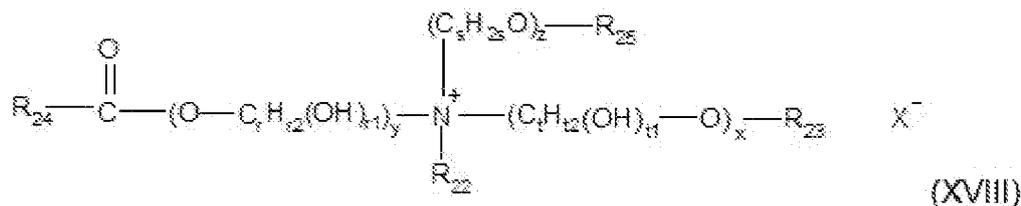
[0243] R<sub>16a</sub>, R<sub>17a</sub>, R<sub>18a</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et

[0244] X<sup>-</sup> est un anion choisi dans le groupe des halogénures, tels que le chlorure, le bromure et l'iodure, les acétates, les phosphates, les nitrates, les sulfates d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), les alkyl(en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- ou alkyl(en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)arylsulfonates, en particulier le sulfate de méthyle et le sulfate d'éthyle.

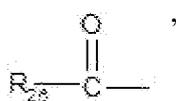
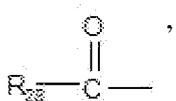
[0245] Ces composés sont, par exemple, le Finquat CT-P, vendu par Finetex (Quaternium 89), et le Finquat CT, vendu par Finetex (Quaternium 75).

[0246] - les sels d'ammonium quaternaire comportant une ou plusieurs fonctions ester, par exemple ceux de formule (XVIII) ci-dessous :

[0247]



[0248] dans laquelle :

- [0249]  $R_{22}$  est choisi parmi les groupes alkyle en  $C_1-C_6$  et les groupes hydroxyalkyle ou dihydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ ,
- [0250]  $R_{23}$  est choisi parmi :
- [0251] - le groupe  ,
- [0252] - les groupes hydrocarbonés en  $C_1-C_{22}$ , saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés,  $R_{27}$ ,  
et
- [0253] - un atome d'hydrogène,
- [0254]  $R_{25}$  est choisi parmi :
- [0255] - le groupe  ,
- [0256] - les groupes hydrocarbonés en  $C_1-C_6$ ,  $R_{29}$ , saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés,  
et
- [0257] - un atome d'hydrogène,
- [0258]  $R_{24}$ ,  $R_{26}$  et  $R_{28}$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en  $C_7-C_{21}$ , saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés ;
- [0259]  $r$ ,  $s$  et  $t$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont des nombres entiers ayant des valeurs de 2 à 6,
- [0260]  $r_1$  et  $t_1$ , qui peuvent être identiques ou différents, ont les valeurs 0 ou 1,
- [0261]  $r_2 + r_1 = 2r$  et  $t_1 + t_2 = 2t$ ,
- [0262]  $y$  est un nombre entier allant de 1 à 10,
- [0263]  $x$  et  $z$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont des entiers ayant des valeurs de 0 à 10,
- [0264]  $X^-$  est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique,
- [0265] à condition que la somme  $x + y + z$  soit comprise entre 1 et 15, que lorsque  $x$  vaut 0,  $R_{23}$  représente  $R_{27}$  et que lorsque  $z$  vaut 0,  $R_{25}$  représente  $R_{29}$ .
- [0266] Les groupes alkyle  $R_{22}$  peuvent être linéaires ou ramifiés, et plus particulièrement linéaires.
- [0267] De préférence,  $R_{22}$  désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.
- [0268] Avantagement, la somme  $x + y + z$  a une valeur de 1 à 10.
- [0269] Lorsque  $R_{23}$  est un groupe  $R_{27}$  à base d'hydrocarbures, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone ou être court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.
- [0270] Lorsque  $R_{25}$  est un groupe  $R_{29}$  à base d'hydrocarbures, il a de préférence de 1 à 3 atomes de carbone.
- [0271] Avantagement,  $R_{24}$ ,  $R_{26}$  et  $R_{28}$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont

choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

- [0272] De préférence, x et z, qui peuvent être identiques ou différents, ont la valeur 0 ou 1.
- [0273] Avantagement, y vaut 1.
- [0274] De préférence, r, s et t, qui peuvent être identiques ou différents, ont la valeur 2 ou 3 et plus particulièrement encore valent 2.
- [0275] L'anion X<sup>-</sup> est de préférence un halogénure, de préférence un chlorure, un bromure ou un iodure, un sulfate d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou un alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- ou alkyl(en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)arylsulfonate. Toutefois, on peut utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'un acide organique, tel que l'acétate ou le lactate, ou tout autre anion compatible avec l'ammonium ayant une fonction ester.
- [0276] L'anion X<sup>-</sup> est plus particulièrement le chlorure, le sulfate de méthyle ou le sulfate d'éthyle.
- [0277] On utilise plus particulièrement, dans la composition selon l'invention, les sels d'ammonium de formule (XVIII) dans laquelle :
- [0278] - R<sub>22</sub> désigne un groupe méthyle ou éthyle,
- [0279] - x et y valent 1,
- [0280] - z vaut 0 ou 1,
- [0281] - r, s et t valent 2,
- [0282] - R<sub>23</sub> est choisi parmi :
- [0283] - le groupe  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}_{23}-\text{C}- \end{array}$ ,
- [0284] - les groupes méthyle, éthyle ou à base d'hydrocarbures en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>, et
- [0285] - un atome d'hydrogène,
- [0286] - R<sub>25</sub> est choisi parmi :
- [0287] - le groupe  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}_{25}-\text{C}- \end{array}$  et
- [0288] - un atome d'hydrogène,
- [0289] - R<sub>24</sub>, R<sub>26</sub> et R<sub>28</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyle et alcényle en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.
- [0290] Avantagement, les groupes à base d'hydrocarbures sont linéaires.
- [0291] Parmi les composés de formule (XVIII), les exemples que l'on peut citer incluent les sels, notamment le chlorure ou le sulfate de méthyle de diacyloxyéthylidiméthyl-

lammonium, de diacyloxyéthylhydroxyéthylméthylammonium, de monoacyloxyéthyl-dihydroxyéthylméthylammonium, de triacyloxyéthylméthylammonium ou de monoacyloxyéthylhydroxyéthyl-diméthylammonium, et leurs mélanges. Les groupes acyle ont de préférence de 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale, comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé comprend plusieurs groupes acyle, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

- [0292] Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, de l'alkyl-diéthanolamine ou de l'alkyldiisopropanolamine, facultativement oxyalkylés, avec des acides gras ou des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation au moyen d'un agent alkylant tel qu'un halogénure d'alkyle, de préférence un halogénure de méthyle ou d'éthyle, un sulfate de dialkyle, de préférence un sulfate de diméthyle ou de diéthyle, le méthanesulfonate de méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine de glycol ou la chlorhydrine de glycérol.
- [0293] Ces composés sont, par exemple, vendus sous les noms de Dehyquart® par Henkel, Stepanquat® par Stepan, Noxamium® par Ceca ou Rewoquat® WE 18 par Rewo-Witco.
- [0294] La composition selon l'invention peut comprendre, par exemple, un mélange de sels de mono-, di- et triesters d'ammonium quaternaire avec une prédominance en poids de sels de diesters.
- [0295] On peut citer, à titre d'exemple de tels composés, les sels de distéaroyléthylhydroxyéthylméthylammonium ou de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, et en particulier les méthosulfates.
- [0296] On peut également utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester qui sont décrits dans les brevets US-A-4 874 554 et US-A-4 137 180.
- [0297] On peut également utiliser le chlorure de béhenoylhydroxypropyl-triméthylammonium, par exemple, vendu par KAO sous le nom de Quartamin BTC 131.
- [0298] De préférence, les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester contiennent deux fonctions ester.
- [0299] Parmi les tensioactifs cationiques, la préférence est plus particulièrement donnée à ceux de formule (XV) tels que les sels de cetyltriméthylammonium, les sels de béhenyltriméthylammonium et leurs mélanges, et plus particulièrement le chlorure de béhenyltriméthylammonium, le chlorure de cetyltriméthylammonium et leurs mélanges.
- [0300] Le tensioactif présent dans la composition est choisi de préférence parmi les tensioactifs anioniques et amphotères, et plus préférentiellement parmi les tensioactifs anioniques.
- [0301] La quantité totale du (des) tensioactif(s), lorsqu'il(s) est (sont) présent(s) dans la

composition selon l'invention, se situe de préférence dans une plage de 0,1 % à 20 % en poids, plus préférentiellement de 1 % à 15 % en poids, et mieux encore de 2 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition solide.

[0302] La composition selon l'invention peut facultativement comprendre un ou plusieurs agent(s) de conditionnement.

### **Agent de conditionnement**

[0303] La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents de conditionnement, de préférence choisis parmi les silicones, les polymères cationiques et un mélange de ceux-ci.

[0304] Les agents de conditionnement sont de préférence choisis parmi les silicones.

[0305] *Silicones*

[0306] Comme silicones qui peuvent être utilisés, on peut citer, seuls ou en mélange, les polydialkylsiloxanes et surtout les polydiméthylsiloxanes (PDMS), les polydiarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et résines de silicone, ainsi que les organopolysiloxanes (ou polysiloxanes organomodifiés), ou encore les silicones organomodifiés) qui sont des polysiloxanes comportant dans leur structure un ou plusieurs groupes organofonctionnels, généralement liés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, et choisis de préférence parmi les groupes aryle, les groupes amino, les groupes hydroxyle, les groupes alcoxy et les groupes polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène.

[0307] Les silicones organomodifiés peuvent être des polydiarylsiloxanes, en particulier des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkylarylsiloxanes, fonctionnalisés avec les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment. Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes et les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés.

[0308] Parmi les silicones organomodifiés, on peut citer les organopolysiloxanes comprenant :

[0309] - des groupes polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène comprenant facultativement des groupes alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, tels que les diméthicone copolyols, et notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous la dénomination DC 1248 ou les huiles Silwet® L 722, L 7500, L 77 et L 711 de la société Union Carbide ; ou encore les alkyl (en C<sub>12</sub>) méthicone copolyols, et notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous la dénomination Q2 5200 ;

[0310] - des groupes amines substitués ou non, notamment des groupes aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; on peut citer les produits vendus sous la dénomination GP4 Silicone Fluid et GP7100 par la société Genesee, ou sous les dénominations Q2-8220 et DC929 ou DC939 par la société Dow Corning ;

[0311] - des groupes thiol, tels que les produits vendus sous les noms GP 72 A et GP 71 de

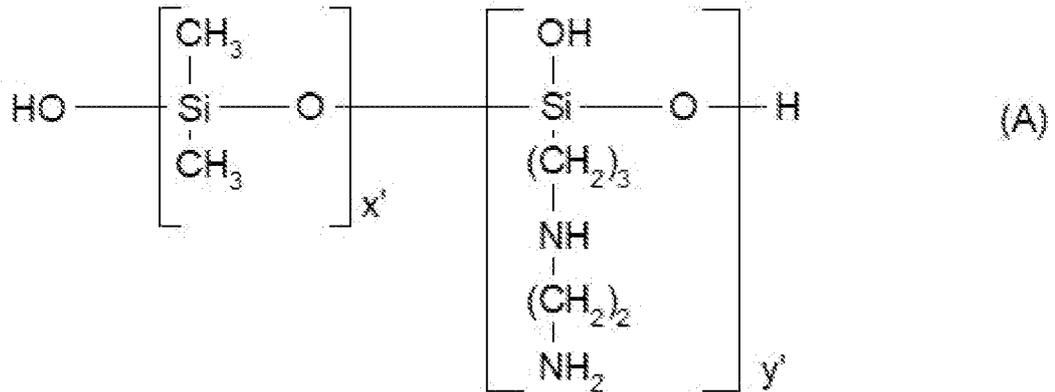
la société Genesee ;

- [0312] - les groupes alcoylés, tels que le produit vendu sous la dénomination Silicone Copolymer F-755 par SWS Silicones et Abil Wax® 2428, 2434 et 2440 par la société Goldschmidt ;
- [0313] - les groupes hydroxylés, par exemple les polyorganosiloxanes portant une fonction hydroxyalkyle ;
- [0314] - des groupes acyloxyalkyles, comme les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4 957 732 ;
- [0315] - des groupes anioniques du type acide carboxylique, tels que décrits, par exemple, dans le brevet EP 186 507, ou du type alkylcarboxylique, comme le produit X-22-3701E de la société Shin-Etsu ; ou encore du type 2-hydroxyalkylsulfonate ou 2-hydroxyalkylthiosulfate, comme les produits vendus par la société Goldschmidt sous les noms Abil® S201 et Abil® S255 ;
- [0316] - les groupes hydroxyacylamino, tels que les polyorganosiloxanes décrits dans la demande de brevet EP 342 834 ; on peut citer, par exemple, le produit Q2-8413 de la société Dow Corning.
- [0317] Les silicones peuvent également être choisis parmi les polydialkylsiloxanes, parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes portant des groupes terminaux triméthylsilyle. Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer les produits commerciaux suivants :
  - [0318] - les huiles Silbione® des séries 47 et 70 047 ou les huiles Mirasil® vendues par Rhodia, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
  - [0319] - les huiles de la série Mirasil® vendues par la société Rhodia ;
  - [0320] - les huiles de la série 200 de Dow Corning, comme la DC200, d'une viscosité de 60 000 mm<sup>2</sup>/s ;
  - [0321] - les huiles Viscasil® de General Electric et certaines huiles de la série SF (SF 96, SF 18) de General Electric.
- [0322] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupes terminaux diméthylsilanol, connus sous le nom de diméthiconol (CTFA), comme les huiles de la série 48 de la société Rhodia.
- [0323] Dans cette catégorie de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits vendus sous les noms Abil Wax® 9800 et 9801 par la société Goldschmidt, qui sont des polydialkyl(en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxanes.
- [0324] Les produits qui peuvent être utilisés plus particulièrement selon l'invention sont des mélanges tels que
- [0325] - les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane avec une chaîne à terminaison hydroxy, ou diméthiconol (CTFA), et d'un polydiméthylsiloxane cyclique, également appelé cyclométhicone (CTFA), tel que le produit Q2 -1401 vendu par la

société Dow Corning.

- [0326] Les polyalkylarylsiloxanes sont notamment choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés et les polydiméthyl/diphénylsiloxanes ayant une viscosité de  $1 \times 10^{-5}$  à  $5 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>/s à 25 °C.
- [0327] Parmi ces polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les produits vendus sous les noms suivants
- [0328] - les huiles Silbione® de la série 70 641 de Rhodia ;
- [0329] - les huiles de la série Rhodorsil® 70 633 et 763 de Rhodia ;
- [0330] - l'huile Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning ;
- [0331] - les silicones de la série PK de Bayer, tels que le produit PK20 ;
- [0332] - les silicones des séries PN et PH de Bayer, tels que les produits PN1000 et PH1000 ;
- [0333] - certaines huiles de la série SF de General Electric, telles que les produits SF 1023, SF 1154, SF 1250 et SF 1265.
- [0334] Selon un mode de réalisation, la composition peut comprendre un ou plusieurs silicone(s) fonctionnalisé(s) comprenant au moins un groupe fonctionnel choisi de préférence parmi les groupes amino, les groupes alcoxy et les groupes hydroxyle.
- [0335] Le(s) silicone(s) fonctionnalisé(s) peut (peuvent) être choisi(s) parmi les amino silicones.
- [0336] Le terme « amino silicone » est destiné à désigner tout silicone comportant au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire ou un groupe ammonium quaternaire.
- [0337] Les masses moléculaires moyennes en poids de ces amino silicones peuvent être mesurées par chromatographie par perméation de gel (CPG) à température ambiante (25 °C), en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes  $\mu$  styragel. L'éluant est le THF et le débit est de 1 ml/min. 200  $\mu$ l d'une solution de silicone à 0,5 % en poids dans du THF sont injectés. La détection est effectuée par réfractométrie et par mesure UV.
- [0338] De préférence, on choisit le(s) amino silicone(s) qui peut (peuvent) être utilisé(s) dans le cadre de l'invention, parmi :
- [0339] a) les polysiloxanes correspondant à la formule (A) :

[0340]



[0341] dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers tels que la masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) se situe entre 5000 et 500 000 environ ;

[0342] b) les amino silicones répondant à la formule (B) :

[0343]  $R'_a G_{3-a} - Si(OSiG_2)_n - (OSiG_b R'_{2-b})_m - O - SiG_{3-a} - R'_a$  (B)

[0344] dans laquelle :

[0345] - G, qui peut être identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène ou un groupe phényle, OH ou alkyle en  $C_1-C_8$ , par exemple méthyle, ou alcoxy en  $C_1-C_8$ , par exemple méthoxy,

[0346] - a, qui peut être identique ou différent, représente 0 ou un nombre entier de 1 à 3, notamment 0,

[0347] - b désigne 0 ou 1, en particulier 1,

[0348] - m et n sont des nombres tels que la somme ( $n + m$ ) va de 1 à 2000 et notamment de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149, et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000 et notamment de 1 à 10 ;

[0349] -  $R'$ , identique ou différent, désigne un radical monovalent de formule  $-C_q H_{2q} L$  dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8 et L est un groupe amino facultativement quaternisé choisi parmi les groupes suivants :

[0350]  $-N(R'')_2$ ;  $-N^+(R'')_3 A^-$ ;  $-NR''-Q-N(R'')_2$  et  $-NR''-Q-N^+(R'')_3 A^-$ ,

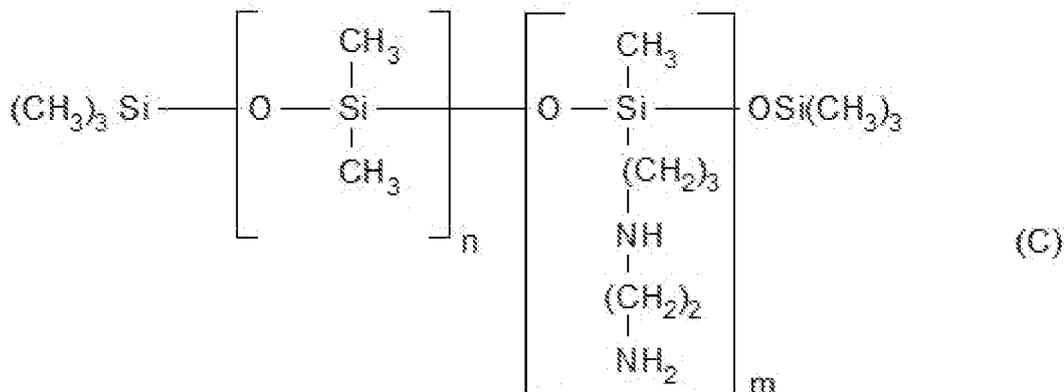
[0351] dans laquelle  $R''$ , identique ou différent, désigne l'hydrogène, le phényle, le benzyle, ou un radical hydrocarboné monovalent saturé, par exemple un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$  ; Q désigne un groupe linéaire ou ramifié de formule  $C_r H_{2r}$ , r étant un nombre entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4 ; et  $A^-$  représente un anion cosmétiquement acceptable, en particulier un halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

[0352] De préférence, les amino silicones sont choisis parmi les amino silicones de formule (B). De préférence, les amino silicones de formule (B) sont choisis parmi les amino silicones correspondant aux formules (C), (D), (E), (F) et/ou (G) ci-dessous.

[0353] Selon un premier mode de réalisation, les amino silicones de formule (B) sont choisis parmi les silicones dits « triméthylsilyl amodiméthicone » correspondant à la formule

(C) :

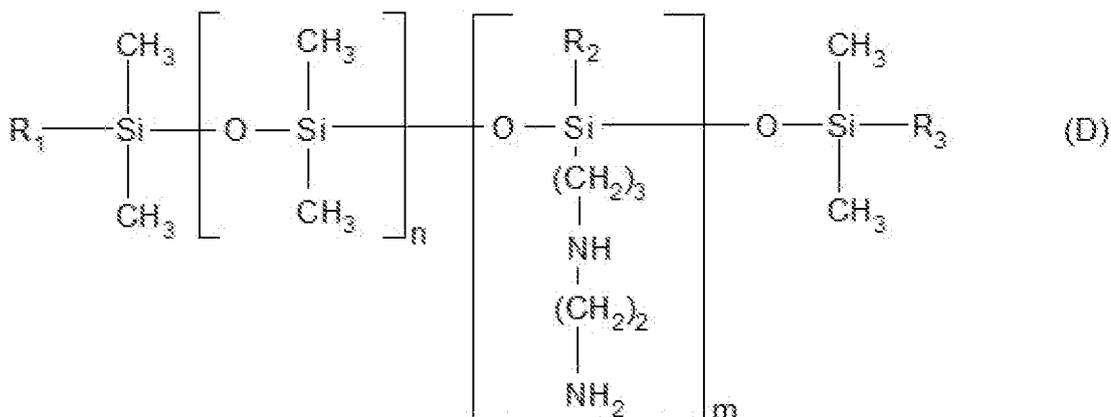
[0354]



[0355] dans laquelle m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) va de 1 à 2000 et notamment de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149, et m un nombre de 1 à 2000 et notamment de 1 à 10.

[0356] Selon un deuxième mode de réalisation, les amino silicones correspondant à la formule (B) sont choisis parmi les silicones de formule (D) ci-dessous :

[0357]



[0358] dans laquelle :

[0359] - m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) va de 1 à 1000 et notamment de 50 à 250 et plus particulièrement de 100 à 200 ; n pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 249 et plus particulièrement de 125 à 175, et m un nombre de 1 à 1000 et notamment de 1 à 10, et plus particulièrement de 1 à 5 ;

[0360] - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, au moins l'un des radicaux R<sub>1</sub> à R<sub>3</sub> désignant un radical alcoxy.

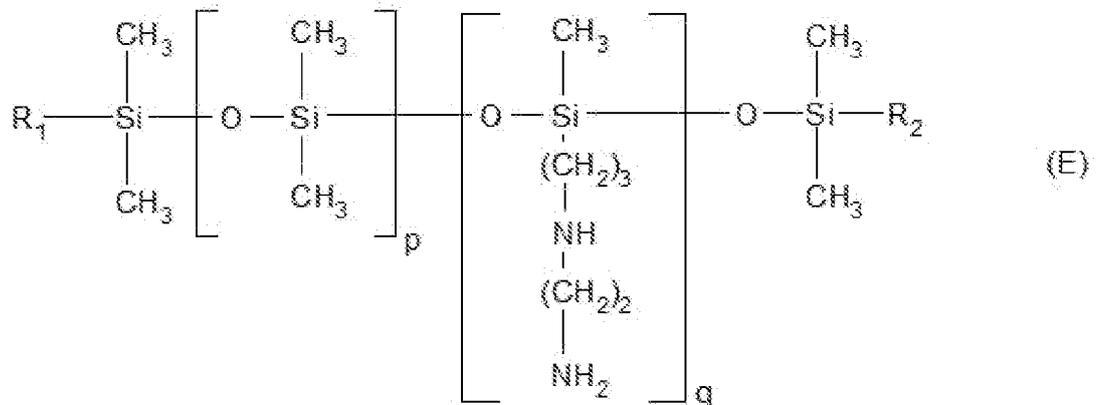
[0361] De préférence, le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0362] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy se situe de préférence dans la plage de 0,2:1 à 0,4:1 et de préférence de 0,25:1 à 0,35:1 et plus particulièrement égal à 0,3:1.

[0363] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones se situe de préférence dans la plage de 2 000 à 1 000 000 et plus particulièrement de 3 500 à 200 000.

[0364] Selon un troisième mode de réalisation, les amino silicones correspondant à la formule (B) sont choisis parmi les silicones de formule (E) ci-dessous :

[0365]



[0366] dans laquelle :

[0367] - p et q sont des nombres tels que la somme (p + q) va de 1 à 1000, notamment de 50 à 350 et plus particulièrement de 150 à 250 ; p pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 349 et plus particulièrement de 159 à 239, et q un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5 ;

[0368] - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, qui sont différents, représentent un radical hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, au moins l'un des radicaux R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub> désignant un radical alcoxy.

[0369] De préférence, le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0370] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy se situe généralement dans la plage de 1:0,8 à 1:1,1 et de préférence de 1:0,9 à 1:1 et plus particulièrement égal à 1:0,95.

[0371] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) du silicone se situe de préférence dans une plage de 2 000 à 200 000, plus particulièrement de 5 000 à 100 000 et plus particulièrement de 10 000 à 50 000.

[0372] Les produits commerciaux comprenant des silicones de structure (D) ou (E) peuvent inclure dans leur composition un ou plusieurs autres amino silicones dont la structure est différente de la formule (D) ou (E).

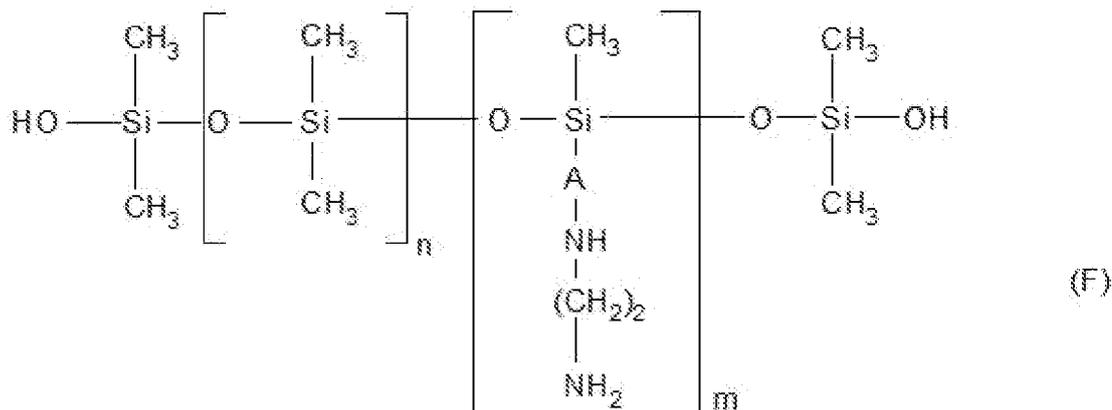
[0373] Un produit contenant des amino silicones de structure (D) est vendu par la société Wacker sous le nom de Belsil® ADM 652.

[0374] Un produit contenant des amino silicones de structure (E) est vendu par la société Wacker sous le nom de Fluid WR 1300®.

[0375] Parmi les amino silicones de formule (E), on peut également citer le produit Belsil ADM Log 1 de Wacker.

[0376] Selon un quatrième mode de réalisation, les amino silicones correspondant à la formule (B) sont choisis parmi les silicones de formule (F) ci-dessous :

[0377]



[0378] dans laquelle :

[0379] - m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) se situe dans la plage de 1 à 2000 et notamment de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149, et m un nombre de 1 à 2000 et notamment de 1 à 10 ;

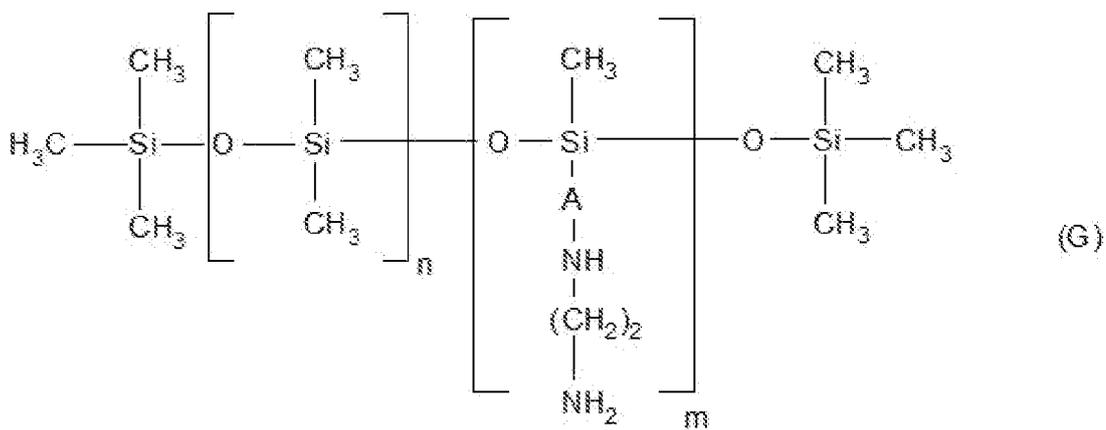
[0380] - A désigne un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence linéaire.

[0381] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces amino silicones se situe de préférence dans une plage de 2000 à 1 000 000 et plus particulièrement de 3500 à 200 000.

[0382] Un silicone correspondant à cette formule est, par exemple, l'émulsion Xiameter MEM 8299 de Dow Corning.

[0383] Selon un cinquième mode de réalisation, les amino silicones correspondant à la formule (B) sont choisis parmi les silicones de formule (G) ci-dessous :

[0384]



[0385] dans laquelle :

[0386] - m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) se situe dans la plage de 1 à 2000 et notamment de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149, et m un nombre de 1 à 2000 et notamment de 1 à 10 ;

[0387] - A désigne un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant de 4 à 8 atomes de

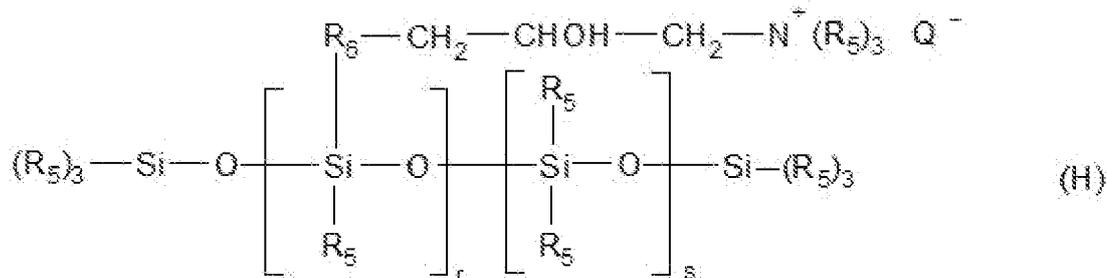
carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence ramifié.

[0388] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces amino silicones se situe de préférence dans une plage de 500 à 1 000 000 et plus particulièrement de 1 000 à 200 000.

[0389] Un silicone correspondant à cette formule est, par exemple, le DC2-8566 Amino Fluid de Dow Corning.

[0390] c) les amino silicones correspondant à la formule (H) :

[0391]



[0392] dans laquelle :

[0393] - R<sub>5</sub> représente un radical hydrocarboné monovalent contenant de 1 à 18 atomes de carbone, et notamment un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, par exemple méthyle ;

[0394] - R<sub>6</sub> représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou un radical alkylèneoxy divalent en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, par exemple en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, lié au Si par une liaison SiC ;

[0395] - Q est un anion tel qu'un halogénure, en particulier un chlorure, un ion ou un sel d'acide organique, en particulier un acétate ;

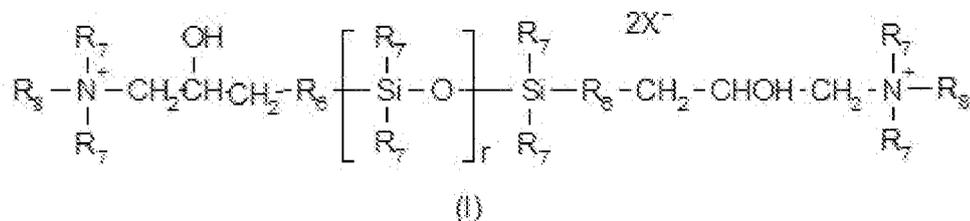
[0396] - r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 20 et notamment de 2 à 8 ;

[0397] - s représente une valeur statistique moyenne allant de 20 à 200 et notamment de 20 à 50.

[0398] Ces amino silicones sont notamment décrits dans le brevet US 4 185 087 ;

[0399] d) les silicones d'ammonium quaternaire de formule (I) :

[0400]



[0401] dans laquelle :

[0402] - R<sub>7</sub>, identique ou différent, représente un radical hydrocarboné monovalent contenant de 1 à 18 atomes de carbone, et notamment un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un

radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple un radical méthyle ;

[0403] - R<sub>6</sub> représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou un radical alkylénoxy divalent en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, par exemple en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, lié au Si par une liaison SiC ;

[0404] - R<sub>8</sub>, identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent contenant de 1 à 18 atomes de carbone, et notamment un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> ou un radical -R<sub>6</sub>-NHCOR<sub>7</sub> ;

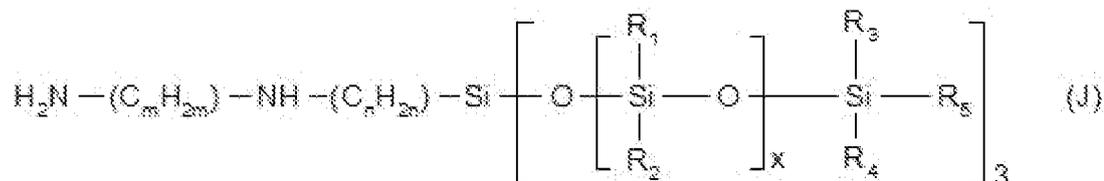
[0405] - X<sup>-</sup> est un anion tel qu'un halogénure, notamment un chlorure, un ion ou un sel d'acide organique, notamment un acétate ;

[0406] - r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 200 et notamment de 5 à 100.

[0407] Ces silicones sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP-A 0 530 974.

[0408] e) les amino silicones de formule (J) :

[0409]



[0410] dans laquelle :

[0411] - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un groupe phényle,

[0412] - R<sub>5</sub> désigne un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un groupe hydroxyle,

[0413] - n est un nombre entier allant de 1 à 5,

[0414] - m est un nombre entier allant de 1 à 5, et

[0415] - x est choisi de telle sorte que l'indice d'amine se situe dans une plage de 0,01 à 1 méq/g.

[0416] f) les amino silicones polyoxyalkylées multiséquencés, du type (AB)<sub>n</sub>, A étant une séquence polysiloxane et B étant une séquence polyoxyalkylène comprenant au moins un groupe amine.

[0417] Lesdits silicones sont de préférence constitués de motifs répétitifs de formules générales suivantes :

[0418]  $[-(\text{SiMe}_2\text{O})_x\text{SiMe}_2 - \text{R} - \text{N}(\text{R}'') - \text{R}' - \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b - \text{R}' - \text{N}(\text{H}) - \text{R} - ]$

[0419] ou encore

[0420]  $[-(\text{SiMe}_2\text{O})_x\text{SiMe}_2 - \text{R} - \text{N}(\text{R}'') - \text{R}' - \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b - ]$

[0421] dans lesquelles :

[0422] - a est un nombre entier supérieur ou égal à 1, allant de préférence de 5 à 200 et plus particulièrement de 10 à 100 ;

- [0423] - b est un nombre entier compris entre 0 et 200, de préférence compris entre 4 et 100 et plus particulièrement entre 5 et 30 ;
- [0424] - x est un nombre entier compris entre 1 et 10 000 et plus particulièrement entre 10 et 5 000 ;
- [0425] - R'' est un atome d'hydrogène ou un méthyle ;
- [0426] - R, identique ou différent, représente un radical hydrocarboné en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, divalent, linéaire ou ramifié, comportant facultativement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène ; de préférence, R désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié ou un radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- ; de préférence, R désigne un radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(OH)CH<sub>2</sub>- ;
- [0427] - R', identique ou différent, représente un radical hydrocarboné en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, divalent, linéaire ou ramifié, comportant facultativement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène ; de préférence, R' désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié ou un radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- ; préférentiellement, R' désigne -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.
- [0428] Les séquences de siloxanes représentent de préférence 50 % en moles à 95 % en moles du poids total du silicone, plus particulièrement de 70% en moles à 85 % en moles.
- [0429] La teneur en amine est de préférence comprise entre 0,02 et 0,5 méq./g de copolymère dans une solution à 30% dans du dipropylène glycol, plus particulièrement entre 0,05 et 0,2.
- [0430] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) du silicone est de préférence comprise entre 5 000 et 1 000 000 et plus particulièrement entre 10 000 et 200 000.
- [0431] On peut citer notamment les silicones vendus sous les noms de Silsoft A-843 ou Silsoft A+ par Momentive.
- [0432] g) et leurs mélanges.
- [0433] La composition selon l'invention peut comprendre le(s) silicone(s), dans une plage totale allant de 0,05 % à 10 % en poids, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids et de préférence de 0,5 % à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0434] La composition selon l'invention peut comprendre le(s) agent(s) de conditionnement, en une quantité totale allant de 0,05 % à 10 % en poids, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids et de préférence de 0,5 % à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0435] La composition selon la présente invention peut également comprendre, à titre facultatif, un ou plusieurs agent(s) épaississant(s).

### **Agents épaississants**

- [0436] Les agents épaississants peuvent être choisis parmi les polymères épaississants et les épaississants minéraux.

- [0437] Les épaississants minéraux peuvent être choisis parmi les argiles organophiles et les silices fumées, ou des mélanges de celles-ci.
- [0438] L'argile organophile peut être choisie parmi la montmorillonite, la bentonite, l'hectorite, l'attapulgite et la sépiolite, et leurs mélanges. L'argile est de préférence une bentonite ou une hectorite.
- [0439] Les silices fumées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé de silicium volatil dans une flamme d'oxygène, produisant une silice finement divisée. Ce processus permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui portent un grand nombre de groupes silanol à leur surface. Ces silices hydrophiles sont vendues, par exemple, sous les noms Aerosil 130®, Aerosil 200®, Aerosil 255®, Aerosil 300® et Aerosil 380® par la société Degussa, et Cab-O-Sil HS-5®, Cab-O-Sil EH-5®, Cab-O-Sil LM-130®, Cab-O-Sil MS-55® et Cab-O-Sil M-5® par la société Cabot.
- [0440] De préférence, les agents épaississants sont choisis parmi les polymères épaississants.
- [0441] Le(s) polymère(s) épaississant(s) est (sont) avantageusement choisi(s) parmi les polymères suivants :
- [0442] (a) les polymères amphiphiles non ioniques comprenant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;
- [0443] (b) les polymères amphiphiles anioniques comprenant au moins un motif hydrophile et au moins un motif à chaîne grasse ;
- [0444] (c) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- [0445] (d) les homopolymères réticulés de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, et leurs copolymères réticulés d'acrylamide qui sont partiellement ou totalement neutralisés ;
- [0446] (e) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
- [0447] (f) les homopolymères de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés avec du chlorure de méthyle ou les copolymères de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés avec du chlorure de méthyle et de l'acrylamide ; et
- [0448] (g) les polysaccharides tels que les gommes de sclérogucane (biopolysaccharide d'origine microbienne) ; les gommes dérivées d'exsudats végétaux, telles que la gomme arabique, la gomme ghatti, la gomme karaya ou la gomme adragante ; les celluloses et dérivés, par exemple l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose sodique (également appelée gomme de cellulose), la méthylcellulose ; les gommes de guar et dérivés ; la poudre d'agar ; les gommes de xanthane ; la carraghénine ; ou les amidons ou dérivés.
- [0449] Il convient de noter que, dans le cas de la présente invention, les polymères épaiss-

sissants agissent sur la viscosité de la composition prête à l'emploi, c'est-à-dire de la composition comprenant le solide de préférence en poudre selon la présente invention et un milieu aqueux.

- [0450] Selon l'invention, les polymères amphiphiles sont plus particulièrement des polymères hydrophiles qui sont capables, dans le milieu de la composition, et plus particulièrement dans un milieu aqueux, de se combiner de manière réversible entre eux ou avec d'autres molécules.
- [0451] Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une région hydrophile et au moins une région hydrophobe. Le terme « groupe hydrophobe » est destiné à désigner un radical ou un polymère portant une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, comportant au moins 8 atomes de carbone, de préférence au moins 10 atomes de carbone, plus préférentiellement de 10 à 30 atomes de carbone, notamment de 12 à 30 atomes de carbone et mieux encore de 18 à 30 atomes de carbone. De préférence, le groupe à base d'hydrocarbures est dérivé d'un composé monofonctionnel. À titre d'exemple, le groupe hydrophobe peut être dérivé d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique ou l'alcool décyclique. Il peut également désigner un polymère à base d'hydrocarbure, par exemple le polybutadiène.
- [0452] De préférence, le(s) polymère(s) épaississant(s) est (sont) choisi(s) parmi les polysaccharides, de préférence la carboxyméthylcellulose sodique, l'hydroxyéthylcellulose, la gomme de xanthane ou leurs dérivés.
- [0453] La quantité totale du (des) agent(s) épaississant(s), de préférence du (des) polymère(s) épaississant(s), lorsqu'il(s) est (sont) présents) dans la composition solide selon l'invention, se situe de préférence dans une plage de 0,1 % à 25 % en poids, plus préférentiellement de 1 % à 20 % en poids et mieux encore de 5 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition solide.

### **Additifs**

- [0454] La composition selon la présente invention peut également comprendre facultativement un ou plusieurs additifs, différents des composés de l'invention et parmi lesquels on peut citer les polymères cationiques, anioniques, non ioniques ou amphotères ou leurs mélanges différents des polymères épaississants et des agents de conditionnement décrits précédemment, les agents antipelliculaires, les agents antiséborrhéiques, les agents destinés à prévenir la chute des cheveux et/ou à favoriser leur repousse, les vitamines et les provitamines, y compris le panthénol, les écrans solaires, les pigments minéraux ou organiques, les séquestrants, les plastifiants, les solubilisants, les agents acidifiants, les opacifiants ou les agents nacrés, les antioxydants, les agents réducteurs, les hydroxyacides, les parfums, les conservateurs, les pigments et les céramides.

- [0455] Il va sans dire que les hommes du métier prendront soin de choisir ce ou ces composés additionnels facultatifs de telle sorte que les propriétés avantageuses intrinsèquement associées à la composition solide de teinture ou d'éclaircissement selon l'invention ne soient pas, ou ne soient pas sensiblement, affectées par le(s) ajout(s) envisagé(s).
- [0456] Les additifs susmentionnés peuvent généralement être présents en une quantité, pour chacun d'entre eux, comprise entre 0 et 20 % en poids rapportée au poids total de la composition solide.
- [0457] De préférence, la composition solide de teinte ou d'éclaircissement, de préférence en poudre, selon l'invention, est anhydre.
- [0458] Au sens de la présente invention, le terme « anhydre » signifie que la composition comprend moins de 5% en poids d'eau, mieux encore moins de 2%, d'eau par rapport au poids total de la composition solide. En particulier, la composition ne comprend pas d'eau ajoutée, la présence éventuelle d'eau étant liée aux matières premières commerciales utilisées.

### **Processus de teinture ou d'éclaircissement**

- [0459] La présente invention concerne également un procédé de teinture et/ou d'éclaircissement des cheveux comprenant l'étape consistant à mélanger une composition solide telle que définie ci-dessus avec une composition aqueuse et à appliquer le mélange obtenu sur les cheveux.
- [0460] La composition aqueuse comprend de l'eau. Elle peut également comprendre un solvant organique.
- [0461] De préférence, la composition aqueuse ne comprend que de l'eau.
- [0462] De préférence, la composition solide est mélangée avec de l'eau dans un rapport pondéral de la quantité de composition solide à la quantité d'eau allant de 2:1 à 1:20, de préférence de 1:1 à 1:15, mieux de 1:5 à 1:10.
- [0463] De préférence, la composition solide est mélangée à une composition aqueuse, de préférence de l'eau, au moment de l'utilisation ou proche.
- [0464] Dans le présent document, l'expression « au moment de l'utilisation ou proche » signifie que le mélange a lieu sensiblement immédiatement avant l'utilisation, par exemple jusqu'à 1 minute avant l'utilisation, comme jusqu'à 2 minutes, jusqu'à 5 minutes, jusqu'à 10 minutes, jusqu'à 15 minutes, jusqu'à 20 minutes, jusqu'à 30 minutes, jusqu'à 60 minutes, jusqu'à 2 heures, jusqu'à 6 heures, jusqu'à 12 heures ou jusqu'à 24 heures avant l'utilisation. Bien qu'il ne soit pas obligatoire, le mélange au moment de l'utilisation ou proche peut être réalisé ou effectué par l'utilisateur, qui peut être une personne qui se lave les cheveux ou lave les cheveux d'une autre personne (par exemple dans un salon).
- [0465] Le mélange obtenu, également appelé composition prête à l'emploi, est une com-

position effervescente. Il devient mousseux avec un volume accru.

- [0466] Le pH de la composition prête à l'emploi résultant du mélange d'une composition solide, telle que définie précédemment, avec de l'eau est de préférence compris entre 7 et 12 et plus préférentiellement entre 7,5 et 11.
- [0467] En particulier, la composition prête à l'emploi utilisée dans le processus de teinture ou d'éclaircissement selon l'invention est appliquée aux fibres kératineuses sèches ou humides.
- [0468] La composition prête à l'emploi est avantageusement laissée sur les fibres kératineuses pendant une durée allant de 1 minute à 1 heure et plus préférentiellement pendant une durée allant de 5 à 45 minutes.
- [0469] Les fibres kératineuses sont ensuite rincées à l'eau. Elles peuvent facultativement être lavées avec un shampoing, puis rincées à l'eau, avant d'être séchées ou laissées sécher.
- [0470] La température de travail du processus de teinture ou d'éclaircissement selon l'invention se situe de préférence entre la température ambiante (25 °C) et 80 °C et plus préférentiellement entre la température ambiante et 60 °C.
- [0471] Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention.

## EXEMPLES

### Exemple 1

- [0472] La composition A suivante a été préparée, comme le montre le tableau 1, les quantités étant exprimées sur une base pondérale, c'est-à-dire en % des ingrédients actifs :
- [0473] [Tableaux1]

Ingrédients	A
Percarbonate de sodium	30
Chlorure d'ammonium	20
Gomme de cellulose	10
Lauryl sulfate de sodium	5
Diméthicone	2
Bicarbonate de sodium	9,5
Acide citrique	21
Para phénylènediamine	1
Para amino ortho crésol	1,3
Para aminophénol	0,2

- [0474] Une partie de la composition de la poudre A est mélangée à huit parties d'eau. Un mélange effervescent est obtenu de telle sorte que le volume du mélange augmente. On obtient une composition de mousse de consistance lisse.
- [0475] La composition moussante est ensuite appliquée sur une mèche de cheveux gris à 90 % naturels fraîchement shampooinés. La composition moussante est facile à appliquer et s'étale facilement sur les cheveux. Elle est laissée sur les cheveux pendant 45 minutes à 25 °C. Après ce temps de pause, les mèches sont rincées à l'eau claire, puis séchées à l'aide d'un sèche-cheveux.
- [0476] Les cheveux traités avec la composition A montrent de l'éclat et de la brillance. On obtient une couleur rouge cuivre.

### **Exemple 2**

- [0477] 3 g d'une poudre de coloration commerciale sont mélangés à 22 g d'eau et agités pendant 1 minute. On obtient une composition C (composition comparative).
- [0478] 3 g de la même poudre de coloration commerciale sont mélangés avec 1,06 g de bi-carbonate de sodium et 0,94 g d'acide tartrique en poudre (composition de l'invention). Le mélange de poudre (5 g) est ensuite mélangé à 22g d'eau et agité pendant 45 secondes. Une composition de mousse B est obtenue avec un volume multiplié par trois. La composition B ne goutte pas.
- [0479] 10 g de la composition comparative C sont appliqués sur 1 g de mèche de cheveux gris à 90 % naturels et 5 g de la composition B selon l'invention sont appliqués sur 1 g de mèche de cheveux gris naturels à 90 %.
- [0480] Les compositions B et C sont laissées sur les cheveux pendant 45 minutes à 25 °C.
- [0481] Après ce temps de pause, les mèches sont rincées à l'eau claire puis séchées à l'aide d'un sèche-cheveux.
- [0482] Il a été constaté que le même niveau de coloration était obtenu avec la composition B conformément à l'invention par rapport à ceux obtenus avec la composition comparative C, malgré le fait que la moitié de la composition soit utilisée.
- [0483] La composition selon l'invention permet d'utiliser une quantité moindre de colorants oxydants pour obtenir un bon niveau de coloration.

## Revendications

- [Revendication 1] Composition solide pour éclaircir et/ou teindre les fibres kératineuses comprenant :
- a) un ou plusieurs composés générateurs de dioxyde de carbone ;
  - b) un ou plusieurs acides organiques ou minéraux ;
  - c) un ou plusieurs agents oxydants chimiques ;
  - d) un ou plusieurs agents de teinture oxydante et/ou e) un ou plusieurs agents alcalinisants différents du (des) composé(s) générateur(s) de dioxyde de carbone a) et choisi(s) parmi les silicates et les métasilicates, le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium et leurs mélanges;
  - f) un ou plusieurs tensioactifs ;
  - g) un ou plusieurs agents de conditionnement choisi(s) parmi les polydialkylsiloxanes, les polydiarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et résines de silicone et les organopolysiloxanes, et
  - h) un ou plusieurs agents épaississants.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition en poudre.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que tous les composants a) à h) sont sous forme solide, de préférence sous forme de poudre.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'au moins un composé générateur de dioxyde de carbone est choisi parmi les sels de carbonate ou de bicarbonate de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de préférence choisi parmi le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, le bicarbonate de sodium, le bicarbonate de potassium, le bicarbonate de magnésium, le bicarbonate de calcium, et leurs mélanges.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les acides organiques sont choisis parmi les acides carboxyliques, comprenant de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, comprenant mieux encore de 2 à 6 atomes de carbone, en particulier l'acide propanoïque, l'acide butanoïque, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide fumarique, l'acide glutarique, l'acide tartrique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide salicylique, l'acide malique, ainsi que leurs mélanges, et les acides

minéraux sont choisis parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique, et en particulier parmi l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique.

[Revendication 6]

Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le(s) agent(s) oxydant(s) chimique(s) est (sont) choisi(s) parmi (i) les sels peroxygénés, en particulier les persulfates, perborates, peracides et leurs précurseurs ; les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que le peroxyde de carbonate de sodium, également appelé percarbonate de sodium ; (ii) les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins ; (iii) les agents oxydants chimiques solides générateurs de peroxyde d'hydrogène, tels que le peroxyde d'urée et les complexes polymères pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène, en particulier les complexes polyvinylpyrrolidone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (iv) les oxydases produisant du peroxyde d'hydrogène en présence d'un substrat convenable, et leurs mélanges.

[Revendication 7]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent de teinture oxydante est choisi parmi les bases d'oxydation et les coupleurs, de préférence parmi les bases d'oxydation choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, leurs sels d'acide organique ou minéral, leurs isomères optiques ou géométriques, les tautomères et solvates tels que les hydrates, et un mélange de ceux-ci, et les coupleurs choisis parmi les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines et les méta-diphénols, les naphthols, les dérivés de naphthalène mono- ou poly-hydroxylés, et le coupleur hétérocyclique leurs sels d'acide organique ou inorganique, leurs isomères optiques ou géométriques, les tautomères et solvates tels que les hydrates, et un mélange de ceux-ci ; de préférence parmi les bases d'oxydation choisies parmi les paraphénylènediamines, les para-aminophénols et les bases hétérocycliques, et parmi les coupleurs choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-diphénols et les méta-aminophénols, leurs sels d'acides organiques ou inorganiques, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs tautomères et leurs solvates tels que les hydrates, et un mélange de ceux-ci.

[Revendication 8]

Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant un (des) agent(s) alcalinisant(s) choisi(s) parmi les métasilicates de métaux alcalins ; le chlorure d'ammonium, le sulfate d'ammonium, et leurs

mélanges.

[Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est anhydre.

[Revendication 10] Procédé de teinture et/ou d'éclaircissement des cheveux comprenant l'étape consistant à mélanger une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes avec une composition aqueuse, de préférence de l'eau, et à appliquer le mélange obtenu sur les cheveux, de préférence dans un rapport pondéral entre la quantité de composition solide et la quantité d'eau allant de 2:1 à 1:20, de préférence de 1:1 à 1:15, mieux de 1:5 à 1:10, dans lequel le mélange obtenu a un pH de préférence dans la plage de 7 à 12, mieux entre 7,5 et 11.

# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

GB 859 276 A (UNILEVER LTD)  
18 janvier 1961 (1961-01-18)

EP 0 858 796 A2 (WELLA AG [DE])  
19 août 1998 (1998-08-19)

**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