FR 3 117 819 - B1

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

11 No de publication :

3 117 819

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

21) Nº d'enregistrement national :

20 13534

(51) Int Cl⁸: **A 61 K 8/34** (2020.12), A 61 K 8/86, A 61 K 8/91, A 61 K 8/40, A 61 K 8/92, A 61 K 8/31, A 61 K 8/55, A 61 K 8/84, A 61 K 8/38, A 61 Q 5/10, A 61 Q 5/00

Mandataire(s): CASALONGA.

(12)	BREVET D)'INVENTION	B1
<u></u>		E 2-?-HYDROXYPROPYL-PARA-PHENYLEN	
22 30	Date de dépôt : 17.12.20. Priorité :	Références à d'autres documents nationaux apparentés :	
		Demande(s) d'extension :	
		(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme –	– FR.
4345	Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.06.22 Bulletin 22/25. Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 02.02.24 Bulletin 24/05.	72 Inventeur(s): BLANC Julie et SABBAGH Ann	1e.
5 6	Liste des documents cités dans le rapport de recherche :	73 Titulaire(s): L'OREAL Société anonyme.	



Se reporter à la fin du présent fascicule

Description

Titre de l'invention : COMPOSITION COLORANTE A BASE DE 2-γ-HYDROXYPROPYL-PARA-PHENYLENEDIAMINE ET D'UN TENSIOACTIF PHOSPHORIQUE

- [0001] La présente invention porte sur une composition colorante comprenant la 2-γ-hydroxypropyl-p-phénylènediamine et au moins un tensioactif phosphorique.
- [0002] La présente invention concerne également un procédé de coloration des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres de la composition selon l'invention.
 L'invention porte également sur l'utilisation de l'association
 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine / tensioactif phosphorique, pour colorer les fibres kératiniques.
- [0003] Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, tels que les bases d'oxydation, notamment les ortho- ou para-phénylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols et les composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance à des composés colorés par un processus de condensation oxydative.
- [0004] On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diaminobenzènes aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.
- [0005] La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.
- [0006] La coloration dite permanente se caractérise par l'utilisation de précurseur(s) de coloration d'oxydation (bases et/ou coupleurs) en présence de composé(s) oxydant(s). Afin d'être considérée comme une coloration efficace, celle-ci doit répondre à certains critères. Elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée avec des écarts de coloration, entre la pointe et la racine d'une même mèche (également appelé sélectivité), qui soient les plus faibles possibles.
- [0007] La coloration doit également être résistante dans le temps et ne pas se dégrader en présence d'agents extérieurs tels que le lavage, la lumière, les intempéries, les frottements et la transpiration.
- [0008] Néanmoins les résultats de coloration obtenus ne sont pas toujours très satisfaisants notamment en termes de de sélectivité, montée de la couleur, de chromaticité,

d'intensité et/ou de rémanence, en particulier aux shampooings successifs, ou de tenue à la lumière ou à la transpiration.

- [0009] Il existe donc un réel besoin de mettre au point de nouvelles compositions colorantes permettant de teindre les fibres kératiniques de manière peu sélective, intense, tenace, chromatique, avec une bonne montée de la couleur, capables de conduire à des colorations résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les fibres, telles que les intempéries, les lavages et la transpiration, et également capables de conduire à de bonnes performances tinctoriales même après une période de stockage.
- [0010] Ces buts sont atteints avec la présente invention qui a notamment pour objet une composition colorante comprenant :
 - (i) au moins une base d'oxydation choisie parmi la
 - 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine, ses sels, ses solvates, et leurs mélanges, et (ii) au moins un tensioactif phosphorique.
- [0011] Il a été constaté que la composition selon l'invention permet d'obtenir de meilleures propriétés tinctoriales, et notamment une meilleure sélectivité.
- [0012] Il a également été constaté que les colorations des fibres kératiniques obtenues au moyen de la composition de l'invention présentes une bonne montée en coloration, une bonne intensité, une bonne chromaticité et une bonne ténacité.
- [0013] Les colorations des fibres kératiniques obtenues avec la composition selon l'invention sont particulièrement rémanentes aux agents extérieurs (lavages, lumière, intempéries, frottements, transpiration), notamment rémanentes à plusieurs shampooings.
- [0014] L'invention a aussi pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que des cheveux, comprenant au moins une étape d'application sur lesdites fibres d'une composition selon l'invention.
- [0015] L'invention a également pour objet l'utilisation d'au moins une base d'oxydation choisie parmi la 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine, ses sels, ses solvates et leurs mélanges, en combinaison avec au moins un tensioactif phosphorique, pour colorer les fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0016] D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui suit.
- [0017] Dans la présente description, et à moins d'une indication contraire :
 - l'expression "au moins un" est équivalente à l'expression "un ou plusieurs" et peut y être substituée;
 - l'expression "compris entre .. et .." est équivalente à l'expression "allant de .. à .." et peut y être substituée, et sous-entend que les bornes sont incluses ;
 - Par l'expression « supérieure à » et respectivement l'expression « inférieure à » au

sens de la présente invention, on entend un intervalle ouvert strictement supérieur, respectivement strictement inférieur, et donc que les bornes ne sont pas incluses ;

- l'expression « alcool gras » désigne un alcool comprenant de 8 à 30 atomes de carbone;
- l'expression « acide gras » désigne un acide comprenant de 8 à 30 atomes de carbone ;
- l'expression « éther gras » désigne un éther comprenant de 8 à 30 atomes de carbone ;
- l'expression « ester gras » désigne un ester comprenant de 8 à 30 atomes de carbone ;
- Par « fibres kératiniques » selon la présente demande, on désigne plus particulièrement les fibres kératiniques humaines, et plus préférentiellement les cheveux.
- [0018] <u>La 2-y-hydroxypropyl-para-phénylènediamine</u>

La composition selon l'invention comprend au moins une base d'oxydation (i) choisie parmi la 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine, ses sels, ses solvates, et leurs mélanges.

[0019] La 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine est une base de coloration d'oxydation de structure chimique suivante :

- [0020] La 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine peut également être présente dans la composition selon l'invention sous la forme d'un sel, par exemple un sel d'addition d'acides organiques ou minéraux, et/ou sous la forme d'un solvate, par exemple un hydrate, voire sous la forme d'un solvate de sel.
- [0021] Plus particulièrement, la composition selon l'invention peut comprendre le dichlorhydrate de 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine.
- [0022] De préférence, la teneur totale en base(s) d'oxydation (i) présente(s) dans la composition va de 0,001 à 20% en poids, plus préférentiellement de 0,005 à 15% en poids, plus préférentiellement encore de 0,01 à 10% en poids, et encore mieux de 0,05 à 5% en poids, et encore mieux de 0,1 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0023] De préférence, la teneur totale en 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine présente dans la composition va de 0,001 à 20% en poids, plus préférentiellement de 0,005 à 15% en poids, plus préférentiellement encore de 0,01 à 10% en poids, et encore mieux de 0,05 à 5% en poids, et encore mieux de 0,1 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0024] <u>Les bases d'oxydation additionnelles</u>

De préférence, la composition peut comprendre en outre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles, différentes de la ou des bases d'oxydation (i), et plus préférentiellement différentes de la 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine, de ses sels et de ses solvates.

- [0025] À titre d'exemple, les bases d'oxydation additionnelles, différentes de la ou des bases d'oxydation (i), peuvent être choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et les sels d'addition correspondants.
- [0026] Parmi les para-phénylènediamines qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la
 - 2-chloro-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la
 - 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la
 - 2,5-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-para-phénylènediamine, la
 - N,N-diéthyl-para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl-para-phénylènediamine, la
 - 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la
 - N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la
 - 4-N,N-bis(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthylaniline,
 - 4-N,N-bis(β-hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline, la 2-β-hydroxyéthyl-*para* phénylènediamine, la 2-méthoxyméthyl-para-phénylènediamine, la
 - 2-fluoro-para-phénylènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la
 - 2-hydroxyméthyl-para-phénylènediamine, la
 - N,N-diméthyl-3-méthyl-para-phénylènediamine, la N-
 - éthyl-N-(β-hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la N-
 - (β,γ-dihydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la N-
 - (4'-aminophényl)-para-phénylènediamine, la N-phényl-para-phénylènediamine, la
 - 2-β-hydroxyéthyloxy-para-phénylènediamine, la
 - 2-β-acétylaminoéthyloxy-para-phénylènediamine, la N-
 - (β-méthoxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la
 - 2-thiényl-para-phénylènediamine, le 2-β-hydroxyéthylamino-5-aminotoluène et la
 - 3-hydroxy-1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et les sels d'addition correspondants avec un acide.
- Parmi les para-phénylènediamines susmentionnées, on préfère en particulier la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine et la 2-β-acétylaminoéthyloxy-para-phénylènediamine et les sels d'addition corres-

pondants avec un acide.

- Parmi les bis(phényl)alkylènediamines qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple le N,N'-bis(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(éthyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-méthylphényl)éthylènediamine et le 1,8-bis(2,5-diaminophénoxy)-3,6-dioxaoctane et les sels d'addition correspondants.
- Parmi les para-aminophénols qui sont mentionnés, on trouve par exemple le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthylphénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-fluorophénol et les sels d'addition correspondants avec un acide.
- [0030] Parmi les ortho-aminophénols qui peuvent être mentionnés, on trouve par exemple le 2-aminophénol, le 2-amino-5-méthylphénol, le 2-amino-6-méthylphénol et le 5-acétamido-2-aminophénol et les sels d'addition correspondants.
- [0031] Parmi les bases hétérocycliques qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple les dérivés de pyridine, de pyrimidine et de pyrazole.
- [0032] Parmi les dérivés de pyridine qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés par exemple décrits dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, par exemple la 2,5-diaminopyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-aminopyridine et la 3,4-diaminopyridine et les sels d'addition correspondants.
- [0033] D'autres bases d'oxydation de pyridine qui sont utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation de 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine ou les sels d'addition correspondants décrits, par exemple, dans la demande de brevet FR 2 801 308. Des exemples qui peuvent être mentionnés comprennent la pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la
 - 2-acétylaminopyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la
 - 2-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, l'acide
 - 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine-2-carboxylique, la
 - 2-méthoxypyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le
 - (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)méthanol, le
 - 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)éthanol, le
 - 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)éthanol, le
 - (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-2-yl)méthanol, la 3,6-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la 3,4-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine, la

```
7-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine, la
```

- 5-morpholin-4-ylpyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, le
- 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)(2-hydroxyéthyl)-amino]éthanol, le
- 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)(2-hydroxyéthyl)amino]éthanol, le
- 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-4-ol, le
- 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-6-ol, le 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ol, la
- 2-β-hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine; la
- 2-(4-diméthylpipérazinium-1-yl)-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine; et les sels d'addition correspondants.
- [0034] Plus particulièrement, les bases d'oxydation qui sont utiles dans la présente invention sont choisies parmi les 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyridines et de préférence substituées sur l'atome de carbone 2 par :
 - a) un groupe (di)(C₁-C₆)(alkyl)amino, ledit groupe alkyle pouvant être substitué par au moins un groupe hydroxy, amino, imidazolium;
 - b) un groupe hétérocycloalkyle contenant 5 à 7 chaînons et 1 à 3 hétéroatomes, éventuellement cationique, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C_1 - C_6) alkyle, tel qu'un groupe di(C_1 - C_4) alkylpipérazinium; ou
 - c) un groupe (C_1 - C_6)alcoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tels qu'un groupe β -hydroxyalcoxy et les sels d'addition correspondants.
- [0035] Parmi les dérivés de pyrimidine qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés décrits, par exemple, dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou la demande de brevet WO 96/15765, tels que la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la
 - 2-hydroxy-4,5,6-triamino-pyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'un équilibre tautomère existe.
- [0036] Parmi les dérivés de pyrazole qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et les demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR A-2 733 749 et DE 195 43 988, tels que le
 - 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole, le
 - 3,4-diaminopyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, le
 - 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phénylpyrazole, le
 - 4,5-diamino-1-méthyl-3-phénylpyrazole, le
 - 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazinopyrazole, le
 - 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-*tert*-butyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-*tert*-butyl-3-méthylpyrazole, le
 - 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthylpyrazole, le

- 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthylpyrazole, le
- 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)pyrazole, le
- 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthylpyrazole, le
- 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthylpyrazole, le
- 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropylpyrazole, le
- 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropylpyrazole, le
- 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthylpyrazole, le 3,4,5-triaminopyrazole, le
- 1-méthyl-3,4,5-triaminopyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylaminopyrazole, le
- 3,5-diamino-4-(β-hydroxyéthyl)amino-1-méthylpyrazole et les sels d'addition correspondants. On peut également utiliser le 4,5-diamino-1-(β-méthoxyéthyl)pyrazole.
- [0037] Un 4,5-diaminopyrazole sera utilisé de préférence et encore plus préférentiellement le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole et/ou un sel correspondant.
- [0038] Les dérivés de pyrazole qui peuvent également être mentionnés comprennent les diamino-N,N-dihydropyrazolopyrazolones et en particulier ceux décrits dans la demande de brevet FR-A-2 886 136, tels que les composés suivants et les sels d'addition correspondants : la
 - 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la
 - 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la
 - 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la
 - 2-amino-3-(pyrrolidin-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la
 - 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la
 - 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la
 - 4,5-diamino-1,2-di-(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la
 - 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 - la 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la
 - 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one, la
 - 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydropyrazol-3-one, la
 - 4-amino-5-(3-diméthylaminopyrrolidin-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one, la
 - 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.
- [0039] 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.
- [0040] On utilisera de préférence le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou la 2-β-hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine et/ou un sel correspondant comme bases hétérocycliques.
- [0041] Plus préférentiellement, la ou les bases d'oxydation additionnelles, différentes de la ou des bases d'oxydation (i), sont choisies parmi la para-phénylènediamine, la para-

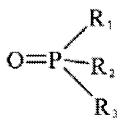
- toluène diamine, le para-aminophénol, la $2-\beta$ -hydroxyéthyl-para-phénylène diamine, la N,N-bis $(\beta$ -hydroxyéthyl)-para-phénylène diamine, le
- 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole, la
- 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la
- 2-β-hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine, leurs sels d'addition, leurs solvates, et leurs mélanges.
- [0042] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition est dépourvue de bases d'oxydation choisies parmi la para-phénylènediamine, la para-to-luènediamine, leurs sels d'addition et leurs solvates.
- [0043] De préférence, lorsque la composition comprend au moins une base d'oxydation additionnelle différentes de la ou des bases d'oxydation (i), la teneur totale en base(s) d'oxydation additionnelle(s) va de 0,001% à 10% en poids, plus préférentiellement 0,005% à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition selon l'invention.
- [0044] <u>Les coupleurs d'oxydation</u>

De préférence, la composition peut comprendre en outre un ou plusieurs coupleurs d'oxydation.

- [0045] A titre d'exemple, les coupleurs d'oxydation peuvent être choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les agents de couplage
 à base de naphtalène et les agents de couplage hétérocycliques, ainsi que leurs
 isomères géométriques ou optiques, leurs tautomères, leurs sels d'addition correspondants ou leurs solvates selon l'invention.
- [0046] On peut par exemple mentionner le 1,3-dihydroxybenzène, le
 - 1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, le
 - 2,4-diamino-1-(\(\beta\)-hydroxyéthyloxy)benzène, le
 - 2-amino-4-(β-hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, le 1,3-diaminobenzène, le
 - 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréidoaniline, le
 - 3-uréido-1-diméthylaminobenzène, le sésamol, le
 - 1-β-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α-naphtol, le
 - 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le
 - 4-hydroxy-N-méthylindole, la 2-amino-3-hydroxypyridine, la
 - 6-hydroxybenzomorpholine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le
 - 1-N-(\(\beta\)-hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylènedioxybenzène, le
 - 2,6-bis(\u03c3-hydroxy\u00e9thylamino)tolu\u00e9ne, la 6-hydroxyindoline, la
 - 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, la 1-H-3-méthylpyrazol-5-one, la
 - 1-phényl-3-méthylpyrazol-5-one, le 2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, le
 - 2,6-diméthyl[3,2-c]-1,2,4-triazole et le 6-méthylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, le
 - 2-méthyl-5-aminophénol, le 2-amino-5-éthyl-phénol,
 - l'hydroxyethyl-3,4-méthylènedioxyaniline, le

5-N-(ß-hydroxyéthyl)amino-2-méthylphénol, le 3-aminophénol, le 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, le 2-[3-amino-4-methoxyphenyl]amino)éthanol les sels d'addition correspondants avec un acide.

- Plus préférentiellement, la ou les coupleurs d'oxydation sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les agents de couplage à base de naphtalène, les agents de couplage hétérocycliques, leurs sels d'addition, leurs solvates, et leurs mélanges ; et plus préférentiellement encore parmi le 2-amino-5-éthyl-phénol, l'hydroxyethyl-3,4-méthylènedioxyaniline, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, le 3-aminophénol, la 6-hydroxybenzomorpholine, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthylphénol, le 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthyloxy)benzène, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 6-hydroxyindole, le 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, la 2-amino-3-hydroxypyridine, le 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, l'α-naphtol, le 2-[3-amino-4-methoxyphenyl]amino)éthanol, leurs sels d'addition, leurs solvates, et leurs mélanges.
- [0048] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition est dépourvue de coupleurs d'oxydation choisis parmi le résorcinol, le 2-méthyl résorcinol, le 4-chloro résorcinol, leurs sels d'addition et leurs solvates.
- [0049] De préférence, lorsque la composition comprend au moins un coupleur d'oxydation, la teneur totale en coupleur(s) d'oxydation va de 0,001% à 10% en poids, plus préférentiellement 0,005% à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition selon l'invention
- [0050] En général, les sels d'addition de bases d'oxydation ou de coupleurs d'oxydation qui peuvent être utilisés dans le contexte de l'invention, sont choisis parmi les sels d'addition avec un acide, tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.
- [0051] <u>Les tensioactifs phosphoriques</u>
 La composition selon l'invention comprend au moins un tensioactif phosphorique.
- [0052] Au sens de la présente invention, on entend par tensioactif phosphorique, un tensioactif dont la partie polaire comprend au moins un atome de phosphore.
- [0053] Le tensioactif phosphorique peut avantageusement avoir la formule suivante :



dans laquelle:

R₁, R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :

- un groupe –OM, dans lequel M représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin, tel que Na, Li ou K, de préférence Na ou K;
- un groupe -OR₄, dans lequel R₄ représente un groupe alkyl en C_1 - C_{40} , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe alkyl en C_{12} - C_{20} , plus préférentiellement un groupe alkyl en C_{16} ou C_{18} , un groupe alkényl en C_2 - C_{40} , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe alkényl en C_{12} - C_{20} , plus préférentiellement un groupe alkényl en C_{16} ou C_{18} , un groupe alkyle cyclique en C_3 - C_{40} , un groupe alkényl cyclique en C_3 - C_{40} , un groupe aromatique en C_5 - C_{40} , ou un groupe arylalkyl en C_6 - C_{40} ; et
- un groupe oxyalkyléné en - $(OCH_2CH_2)_n(OCH_2CH(CH_3))_mOR_4$ dans lequel R_4 est défini tel que précédemment, n représente un nombre entier allant de 1 à 50, et m représente un nombre entier allant de 0 à 50,
- étant donné que au moins l'un de R₁, R₂ et R₃ est un groupe –OM et que au moins l'un de R₁, R₂ et R₃ est un groupe –OR₄ ou –(OCH₂CH₂)_n(OCH₂CH(CH₃))_mOR₄.
- [0054] De préférence, le ou les tensioactifs phosphoriques sont choisis parmi les phosphates d'alcool gras polyoxyalkylénés contenant de 12 à 20 atomes de carbone et de 1 à 50 moles d'oxyde d'alkylène, choisi parmi l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, et les phosphates de dialkyle d'alcool gras non-polyoxyalkylénés contenant de 12 à 22 atomes de carbone, et leurs mélanges.
- [0055] Le groupement alkyle de l'alcool gras polyoxyalkyléné ou de l'alcool gras nonpolyoxyalkyléné peut être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.
- [0056] Plus préférentiellement, le ou les tensioactifs phosphoriques sont choisis parmi les phosphates d'alcool gras polyoxyalkylénés contenant de 12 à 20 atomes de carbone et de 1 à 50 moles d'oxyde d'alkylène, choisi parmi l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène. Plus préférentiellement encore, le ou les tensioactifs phosphoriques sont choisis parmi les phosphates d'alcool gras polyoxyéthylénés contenant de 12 à 20 atomes de carbone et de 1 à 50 moles d'oxyde d'éthylène.
- [0057] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition peut comprendre une combinaison d'au moins un tensioactif phosphorique oxyalkyléné et d'au moins un tensioactif phosphorique non oxyalkyléné.
- [0058] Plus préférentiellement selon ce mode de réalisation, les combinaisons de tensioactifs phosphoriques peuvent être choisies parmi une combinaison du phosphate de ceteth-10 et du phosphate de dicétyl, une combinaison du phosphate de ceteth-20 et du phosphate de dicétyl, et une combinaison du phosphate d'oleth-5 et du phosphate de dioleyl.
- [0059] Comme produit comprenant du phosphate de ceteth-10, on peut citer le CRODAFOS CES ou le CRODAFOS CES-PA commercialisés par Croda. Comme produit comprenant du phosphate de ceteth-20, on peut citer le CRODAFOS CS-20 ACID

commercialisé par Croda. Comme produit comprenant du phosphate d'oleth-5, on peut citer le CRODAFOS HCE commercialisé par Croda.

- [0060] De façon particulièrement préférée, le ou les tensioactifs phosphoriques sont choisis parmi le phosphate de ceteth-10, le phosphate de dicétyl, le phosphate de ceteth-20, le phosphate d'oleth-5, le phosphate de dioleyl, leurs sels, et leurs mélanges.
- [0061] Et de façon tout particulièrement préférée, le ou les tensioactifs phosphoriques sont choisis parmi le phosphate de ceteth-10, le phosphate de ceteth-20, le phosphate d'oleth-5, leurs sels, et leurs mélanges ; et encore mieux parmi le phosphate de ceteth-10, ses sels, et leurs mélanges.
- [0062] De préférence, la teneur totale en tensioactif(s) phosphorique(s) présent(s) dans la composition selon l'invention va de 0,01 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 10% en poids, plus préférentiellement encore de 0,075 à 5% en poids, mieux de 0,1 à 2% en poids, et encore mieux de 0,5 à 1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les tensioactifs additionnels

- [0063] De préférence, la composition peut comprendre en outre un ou plusieurs tensioactifs additionnels, différents des tensioactifs phosphoriques.
- [0064] Plus préférentiellement, la composition selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs tensioactifs non-ioniques, différents des tensioactifs phosphoriques.
- [0065] A titre d'exemple, le ou les tensioactifs non-ioniques peuvent être choisis parmi les alcools en C₈-C₃₀, les alpha-diols en C₈-C₃₀ et les alkyl(C₁₋₂₀)phénols, ces composés étant en outre polyéthoxylés et/ou polypropoxylés et/ou polyglycérolés, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène pouvant aller de 1 à 200, et le nombre de groupements glycérol pouvant aller de 2 à 30.
- [0066] On peut également citer les condensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sur des alcools gras; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 groupements glycérol et en particulier de 1,5 à 4; les esters d'acides gras du sorbitane éthoxylés ayant de préférence de 2 à 40 motifs d'oxyde d'éthylène, les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras polyoxyalkylénés, de préférence polyoxyéthylénés ayant de 2 à 150 moles d'oxyde d'éthylène dont les huiles végétales oxyéthylénées, les dérivés de N-(alkyl en C6-24)glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'(alkyl en C10-14)amines ou les oxydes de N-(acyl en C10-14)-aminopropylmorpholine.
- [0067] On peut encore citer les tensioactifs non ioniques de type alkyl(poly)glycoside, notamment représentés par la formule générale suivante :

 $R_1O-(R_2O)_t-(G)_v$

dans laquelle:

- R₁ représente un radical alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié comportant 6 à 24 atomes de carbone, notamment 8 à 18 atomes de carbone, ou un radical alkylphényle dont le radical alkyle linéaire ou ramifié comporte 6 à 24 atomes de carbone, notamment 8 à 18 atomes de carbone;
- R₂ représente un radical alkylène comportant 2 à 4 atomes de carbone,
- G représente un motif sucre comportant 5 à 6 atomes de carbone,
- t désigne une valeur allant de 0 à 10, de préférence de 0 à 4,
- v désigne une valeur allant de 1 à 15, de préférence de 1 à 4.
- [0068] De préférence, les tensioactifs alkyl(poly)glycoside sont des composés de formule décrite ci-dessus dans laquelle :
 - R₁ désigne un radical alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comportant de 8 à 18 atomes de carbone,
 - R₂ représente un radical alkylène comportant 2 à 4 atomes de carbone,
 - t désigne une valeur allant de 0 à 3, de préférence égale à 0,
 - G désigne le glucose, le fructose ou le galactose, de préférence le glucose;
 - le degré de polymérisation, c'est-à-dire la valeur de v, pouvant aller de 1 à 15, de préférence de 1 à 4; le degré moyen de polymérisation étant plus particulièrement compris entre 1 et 2.
- [0069] Les liaisons glucosidiques entre les motifs sucre sont généralement de type 1-6 ou 1-4, de préférence de type 1-4. De préférence, le tensioactif alkyl(poly)glycoside est un tensioactif alkyl(poly)glucoside. On préfère tout particulièrement les alkyl C8/C16-(poly)glucosides 1,4, et notamment les décylglucosides et les caprylyl/capryl glucosides.
- [0070] Parmi les produits commerciaux, on peut citer les produits vendus par la société COGNIS sous les dénominations PLANTAREN® (600 CS/U, 1200 et 2000) ou PLANTACARE® (818, 1200 et 2000); les produits vendus par la société SEPPIC sous les dénominations ORAMIX CG 110 et ORAMIX® NS 10; les produits vendus par la société BASF sous la dénomination LUTENSOL GD 70 ou encore les produits vendus par la société CHEM Y sous la dénomination AG10 LK.
- [0071] De préférence, on utilise les alkyl C8/C16-(poly)glycoside 1,4, notamment en solution aqueuse à 53%, tels que ceux commercialisés par COGNIS sous la référence PLANTACARE® 818 UP.
- [0072] Préférentiellement, les tensioactifs non ioniques sont choisis parmi les (alkyl C6-24)(poly)glycosides, et plus particulièrement les (alkyl C8-18)(poly)glycosides, les esters d'acides gras en C8-C30 du sorbitane éthoxylés, les alcools gras en C8-C30 polyoxyalkylénées, les esters d'acides gras en C8-C30 polyoxyalkylénés, ces composés ayant en outre de préférence de 2 à 200 moles d'oxyde d'alkylène, et leurs mélanges.
- [0073] De préférence, lorsqu'ils sont présents, la composition selon l'invention comprend le

ou lesdits tensioactifs additionnels différents des tensioactifs phosphoriques, en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids, plus préférentiellement allant de 0,5 à 15% en poids, plus préférentiellement encore de 1 à 15% en poids, et encore mieux de 3 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [0074] De préférence, lorsqu'ils sont présents, la composition selon l'invention comprend le ou lesdits tensioactifs non-ioniques additionnels différents des tensioactifs phosphoriques, en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids, plus préférentiellement allant de 0,5 à 15% en poids, plus préférentiellement encore de 1 à 15% en poids, et encore mieux de 3 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0075] <u>Les corps gras non-siliconés</u>

 De préférence, la composition peut comprendre en outre un ou plusieurs corps gras non-siliconés.
- [0076] Par « corps gras », on entend au sens de la présente invention, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg ou 1,013.105 Pa) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1% en poids).
- [0077] Les corps gras non siliconés (c'est-à-dire les corps gras ne comprenant pas d'atome de silicium dans leur structure) présentent dans leur structure au moins une chaine hydrocarbonée comportant au moins 8 atomes de carbone. En outre, les corps gras non siliconés sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.
- [0078] Les corps gras non siliconés de l'invention ne contiennent pas de groupements acides carboxyliques salifiés.
- [0079] En outre, les corps gras non siliconés de l'invention ne sont pas des éthers (poly)oxyalkylénés ni (poly)glycérolés.
- [0080] Les corps gras non-siliconés sont différents des tensioactifs précédemment décrits.
- [0081] A titre d'exemple, le ou les corps gras non siliconés utilisables peuvent être choisis parmi les alcools gras ; les huiles minérales, végétales ou animales; les esters gras liquides; les hydrocarbures liquides, et leurs mélanges.
- [0082] Les alcools gras peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils comprennent de préférence 8 à 30 atomes de carbone, ils peuvent être saturés ou insaturés.
- [0083] Les alcools gras saturés sont de préférence ramifiés. Ils peuvent éventuellement comprendre dans leur structure au moins un cycle aromatique ou non. De préférence, ils sont acycliques. Plus particulièrement, les alcools gras saturés sont choisis parmi l'octyldodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool cétéarylique, le 2-hexyldécanol, ainsi que les alcools palmitylique, myristylique, stéarylique et laurylique, et leurs mélanges.

- [0084] Les alcools gras insaturés présentent dans leur structure au moins une double ou triple liaison, et de préférence, une ou plusieurs doubles liaisons. Lorsque plusieurs doubles liaisons sont présentes, elles sont de préférence au nombre de 2 ou 3, et elles peuvent être ou non conjuguées. Ils peuvent éventuellement comprendre dans leur structure au moins un cycle aromatique ou non. De préférence, ils sont acycliques. Plus particulièrement, les alcools gras insaturés sont choisis parmi l'alcool oléique (ou oléylique), l'alcool linoléique (ou linoléylique), l'alcool linolénque (ou linoléylique) et l'alcool undécylénique, et leurs mélanges.
- Parmi les huiles minérales, végétales ou animales susceptibles d'être utilisées, on peut notamment citer : comme huiles d'origine végétale, l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de coprah, l'huile de maïs, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum, l'huile d'onagre, l'huile de cameline; comme huile d'origine animale, le perhydrosqualène; comme huiles d'origine minérale, l'huile de paraffine et l'huile de vaseline; et leurs mélanges.
- [0086] Les esters gras peuvent être des esters de monoalcools ou de polyols avec des mono ou des polyacides, au moins un des alcools et/ou des acides comportant au moins une chaîne de plus de 7 atomes de carbone. De préférence, l'ester gras selon l'invention est choisi parmi les esters d'acide gras et de monoalcool. De préférence, l'un au moins des alcools et/ou acides est ramifié. On peut citer le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, l'isononanoate d'isononyle ou d'isostéaryle, le palmitate de 2-éthylhexyle, le laurate de 2-hexyldécyle, le palmitate de 2-octyldodécyle, l'huile de Purcellin (octanoate de stéaryle), le lanolate d'isopropyle et leurs mélanges.
- [0087] Par hydrocarbure, on entend un hydrocarbure composé uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, notamment d'origine minérale ou végétale, de préférence d'origine végétale.
- [0088] Comme hydrocarbure susceptible d'être employé dans la composition selon l'invention, on peut citer :
- [0089] les alcanes en C₆-C₁₆, linéaires ou ramifiés, éventuellement cycliques; on peut citer l'hexane, l'undécane, le dodécane, le tridécane, et les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isododécane et l'isodécane.
- [0090] les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, notamment d'origine minérale animale ou synthétique, de plus de 16 atomes de carbone, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que celui vendu sous la marque Parléam® par la société NOF Corporation, le squalane.

- [0091] Plus préférentiellement, le ou les corps gras non-siliconés sont choisi parmi les huiles non-siliconées d'origine minérale, les alcools gras en C₈-C₃₀, et leurs mélanges.
- [0092] Plus préférentiellement encore, la composition selon l'invention comprend au moins un alcool gras en C_8 - C_{30} .
- [0093] De préférence, lorsque la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs corps gras non siliconés, la teneur totale en corps gras non-siliconé(s) va de 0,1 à 40% en poids, plus préférentiellement de 1 à 35% en poids, plus préférentiellement encore de 5 à 30% en poids, et encore mieux de 10 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0094] De préférence, lorsque la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs huiles non-siliconées d'origine minérale et/ou alcools gras en C₈-C₃₀, la teneur totale en huile(s) non-siliconée(s) d'origine minérale et en alcool(s) gras en C₈-C₃₀ va de 0,1 à 40% en poids, plus préférentiellement de 1 à 35% en poids, plus préférentiellement encore de 5 à 30% en poids, et encore mieux de 10 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0095] Plus préférentiellement, lorsque la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs alcools gras en C₈-C₃₀, la teneur totale en alcool(s) gras en C₈-C₃₀ va de 0,1 à 40% en poids, plus préférentiellement encore de 1 à 35% en poids, mieux de 5 à 30% en poids, et encore mieux de 10 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0096] De préférence, la composition selon l'invention comprend de l'eau.
- [0097] De préférence, la teneur totale en eau est supérieure à 50% en poids, plus préférentiellement va de 50 à 95% en poids, plus préférentiellement encore de 55 à 90% en poids, et encore mieux de 60 à 85% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0098] Avantageusement, la composition cosmétique aqueuse peut comprendre en outre un ou plusieurs solvants organiques.
- [0099] A titre d'exemples de solvant organique, on peut notamment utiliser ceux qui sont liquides à 25°C et à 1,013 x 10⁵ Pa, notamment hydrosolubles, tels que les alcools en C ₁-C₇, et notamment les monoalcools aliphatiques ou aromatiques en C₁-C₇, les polyols en C₃-C₇ et les éthers de polyols en C₃-C₇, qui peuvent donc être employés en mélange avec de l'eau. On peut tout particulièrement citer l'éthanol, l'isopropanol et leurs mélanges.
- [0100] La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs adjuvants, de préférence choisis parmi des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques et/ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des silicones volatiles ou

non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants, et leurs mélanges.

- [0101] De préférence, lorsque le ou les adjuvants ci-dessus sont présents dans la composition, le ou les adjuvants sont en général présents en une quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids de la composition selon l'invention.
- [0102] La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs agents séquestrants, de préférence choisis parmi l'acide diethylènetriamine pentaacétique (DTPA) et ses sels, l'acide diethylènediamine tétraacétique (EDTA) et ses sels, l'acide éthylènediamine disuccinique (EDDS) et ses sels, l'acide étidronique et ses sels, l'acide N,N-dicarboxyméthyl glutamique et ses sels (GLDA), et leurs mélanges.
- [0103] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- [0104] Le pH de la composition selon l'invention est de préférence compris entre 3 et 12, plus préférentiellement entre 5 et 11.
- [0105] Le pH peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants ou bien encore à l'aide de systèmes tampons.
- [0106] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.
- [0107] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins, les (C₁-C₆)alcanolamines telles que les mono-, diet triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :

dans laquelle W est un groupe $(C_1\text{-}C_{10})$ alkylène tel que propylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ; Ra, Rb, Rc et Rd, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $C_1\text{-}C_4$ ou hydroxyalkyle en $C_1\text{-}C_4$.

[0108] La composition selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel, ou sous toute autre forme appropriée pour

- réaliser une coloration des fibres kératiniques, en particulier humaines et notamment des cheveux.
- [0109] L'invention a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que des cheveux, comprenant au moins une étape d'application sur lesdites fibres d'une composition selon l'invention, telle que précédemment décrite.
- [0110] De préférence, le procédé selon l'invention comprend en outre au moins une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition oxydante, distincte de la composition colorante selon l'invention, comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques.
- [0111] Par « agent oxydantchimique» on entend au sens de la présente invention, les agents oxydants chimiques différents de l'oxygène de l'air.
- [0112] De préférence, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, en particulier le persulfate de sodium, le persulfate de potassium et le persulfate d'ammonium, les peracides et les enzymes oxydases (avec leurs cofacteurs éventuels) comme les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases, et leurs mélanges ; préférentiellement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les persels, et leurs mélanges.
- [0113] Plus préférentiellement, la composition oxydante comprend du peroxyde d'hydrogène.
- [0114] De préférence, la teneur totale en agent(s) oxydant(s) chimique(s) présent(s) dans la composition oxydante est comprise entre 1 et 50% en poids, plus préférentiellement entre 3 et 30% en poids, plus préférentiellement encore entre 5 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition oxydante.
- [0115] De préférence, la teneur totale en peroxyde d'hydrogène présent dans la composition oxydante, est comprise entre 1 et 50% en poids, plus préférentiellement entre 3 et 30% en poids, plus préférentiellement encore entre 5 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition oxydante.
- [0116] L'étape d'application de la composition oxydante sur les fibres kératiniques peut être mise en œuvre avant, pendant ou après la mise en œuvre de l'étape d'application de la composition colorante sur les fibres kératiniques.
- [0117] De préférence, la composition oxydante est mélangée extemporanément avec la composition colorante selon l'invention, puis le mélange obtenu est appliqué sur les fibres kératiniques.
- [0118] L'invention a également pour objet l'utilisation d'au moins une base d'oxydation (i) choisie parmi la 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine, ses sels, ses solvates et

leurs mélanges, en combinaison avec au moins un tensioactif phosphorique tels que décrit précédemment, pour colorer les fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0119] Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

Exemples:

[0120] On prépare les compositions A (invention), B et C (comparatives) à partir des ingrédients indiqués dans le tableau 1 ci-dessous, dont les quantités sont exprimées, sauf indication contraire, en % en poids de matière active (MA).

[0121] [Tableaux1]

Ingrédients	Composition A	Composition B	Composition C
	(Invention)	(Comparatif)	(Comparatif)
2-γ-Hydroxypropyl-p-phénylè nediamine	1,14 mmol	-	1,14 mmol
2-Méthoxyméthyl-p-phénylèn ediamine	-	1,14 mmol	-
2-Méthyl-5-hydroxyéthylami nophénol	0,002	0,002	0,002
4-Amino-2-hydroxytoluène	0,002	0,002	0,002
Chlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol	0,006	0,006	0,006
Résorcinol	0,14	0,14	0,14
m-Aminophénol	0,005	0,005	0,005
p-Aminophénol	0,02	0,02	0,02
Phosphate de ceteth-10	0,7	0,7	-
Lauryl sulfate de sodium	-	-	0,7
Alcool cétéarylique	11,1	11,1	11,1
Huile de paraffine	9	9	9
Stéareth-2	1,7	1,7	1,7
PPG-15 stéaryle éther	1,7	1,7	1,7
Stéareth-20	1,1	1,1	1,1
PEG-20	4	4	4
2-Oléamido-1,3-octadecanedi ol	0,01	0,01	0,01
Conservateurs et agents de pH	Qs	Qs	Qs
Eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

[0122] La composition oxydante D est préparée à partir des ingrédients indiqués dans le tableau 2 ci-dessous, dont les quantités sont exprimées en % en poids de matière active (MA).

[0123] [Tableaux2]

Ingrédients	Composition D
Peroxyde d'hydrogène	5,85
Beheneth-10	0,5
Ceteareth-33	1,7
Alcool cétéarylique	4,4
Huile de paraffine	0,8
Polyquaternium-6	0,2
Conservateurs	Qs
Eau	Qsp 100

Protocole:

- [0124] Au moment de l'emploi, chacune des compositions A à C est mélangée avec la composition oxydante D selon un rapport pondéral 1 : 1.
- [0125] Chacun des mélanges M_(A+D), M_(B+D) et M_(C+D) est ensuite appliqué sur une mèche de cheveux à 90% blancs naturels (BN) et sur une mèche de cheveux 90% blancs naturels permanentés (BP) à raison de 5g de mélange pour 1g de cheveux.
- [0126] Après 30 min de pause sur plaque chauffante à 27°C, chaque mèche de cheveux est rincée, lavée avec le shampooing concentré universel Pro Classic L'Oréal Professionnel dilué à 10%, et séchée.

Evaluation:

- [0127] Les mesures colorimétriques ont été réalisées sur chacune des mèches traitées avec un spectrocolorimètre KONICA MINOLTA CM-3600A (illuminant D65, angle 10°, composante spéculaire incluse) dans le système CIELab.
- [0128] Dans ce système, L* représente la clarté : plus la valeur de L* est faible, plus la coloration est foncée, puissante, intense. La chromaticité est mesurée par les valeurs a* et b*, a* représentant l'axe de couleur vert/rouge et b* l'axe de couleur bleu/jaune.
- [0129] La sélectivité est représentée par l'écart de couleur ΔE entre les mèches de cheveux colorés naturels non-permanentés (BN) et les mèches colorées permanentées (BP), et est obtenu par la formule suivante :

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

[0130] Dans cette équation, L*, a* et b* représentent les valeurs mesurées sur les mèches de cheveux colorés naturels non-permanentés (BN), et L₀*, a₀* et b₀* représentent les valeurs mesurées sur les mèches de cheveux colorés permanentés (BP). Plus la valeur de ΔE est faible, plus la sélectivité est faible (coloration homogène), et donc meilleure.

[0131] Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3 ci-après :

[0132] [Tableaux3]

	Type de cheveux	L*	a*	b*	ΔΕ
Mélange M _{A +D}	BN	48,46	3,19	12,11	1,16
(invention)	BP	47,31	3,17	11,99	
Mélange M _{B+D}	BN	49,77	3,00	11,70	7,24
(comparatif)	BP	42,62	4,10	11,94	
Mélange M _{C+D}	BN	48,39	2,92	12,30	8,96
(comparatif)	BP	39,50	3,83	11,70	

- [0133] La coloration obtenue avec le mélange M_{A+D} selon l'invention présente des valeurs de ΔE inférieures à celle des colorations obtenues avec les mélanges comparatifs M_{B+D} et M_{C+D} .
- [0134] Il est ainsi observé que la sélectivité de la coloration obtenue avec la composition selon l'invention est meilleure que la sélectivité des colorations obtenues avec les compositions comparatives.
- [0135] Les colorations obtenues avec la composition selon l'invention sont donc plus homogènes que les colorations obtenues avec les compositions comparatives.

Revendications

[Revendication 1] Composition colorante comprenant :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi la
 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine, ses sels, ses solvates, et leurs mélanges, et
- ii. au moins un tensioactif phosphorique choisi parmi les tensioactifs phosphoriques de formule (I) suivante :

(I)

dans laquelle:

 R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :

- un groupe –OM, dans lequel M représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin;
- un groupe -OR₄, dans lequel R₄ représente un groupe alkyl en C_{12} - C_{40} , linéaire ou ramifié, un groupe alkényl en C_2 - C_{40} , linéaire ou ramifié, un groupe alkyle cyclique en C_3 - C_{40} , un groupe alkényl cyclique en C_3 - C_{40} , un groupe aromatique en C_5 - C_{40} , ou un groupe arylalkyl en C_6 - C_{40} ; et
- un groupe oxyalkyléné en - $(OCH_2CH_2)_n(OCH_2CH(CH_3))_mOR$ 4 dans lequel R_4 est défini comme ci-dessus, n représente un nombre entier allant de 1 à 50, et m représente un nombre entier allant de 0 à 50 ; et

étant donné qu'au moins l'un des groupes R_1 , R_2 et R_3 est un groupe -OM et qu'au moins l'un des groupes R_1 , R_2 et R_3 est un groupe

 $-OR_4$ ou $-(OCH_2CH_2)_n(OCH_2CH(CH_3))_mOR_4$.

[Revendication 2]

Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur totale en base(s) d'oxydation (i) va de 0,001 à 20% en poids, de préférence de 0,005 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,01 à 10% en poids, plus préférentiellement encore de 0,05 à 5% en poids, et encore mieux de 0,1 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 3]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles, différentes de la ou des bases d'oxydation

(i) ; de préférence choisies parmi la para-phénylènediamine, la paratoluènediamine, le para-aminophénol, la

2-β-hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la

N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, le

4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole, la

2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, la

 $2-\beta$ -hydroxyéthoxy-3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine, leurs sels d'addition, leurs solvates, et leurs mélanges.

[Revendication 4]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs coupleurs d'oxydation; de préférence choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les agents de couplage à base de naphtalène, les agents de couplage hétérocycliques, leurs sels d'addition, leurs solvates, et leurs mélanges; et plus préférentiellement parmi le 2-amino-5-éthyl-phénol,

l'hydroxyethyl-3,4-méthylènedioxyaniline, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, le 3-aminophénol, la

6-hydroxybenzomorpholine, le

5-N-(\(\beta\)-hydroxyéthyl)amino-2-méthylphénol, le

2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthyloxy)benzène, le

2-méthyl-5-aminophénol, le 6-hydroxyindole, le

4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, la 2-amino-3-hydroxypyridine, le

3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, l'α-naphtol, le

2-[3-amino-4-methoxyphenyl]amino)éthanol, leurs sels d'addition, leurs solvates, et leurs mélanges.

[Revendication 5]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs phosphoriques sont choisis parmi les tensioactifs phosphoriques de formule (I) dans laquelle : R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :

- un groupe –OM, dans lequel M représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin, tel que Na, Li ou K, de préférence Na ou K;

- un groupe -OR₄, dans lequel R₄ représente un groupe alkyl en C_{12} - C_{20} , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe alkyl en C_{16} ou C_{18} , un groupe alkényl en C_2 - C_{40} , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe alkényl en C_{12} - C_{20} , plus préférentiellement un groupe alkényl en C_{16} ou C_{18} , un groupe alkyle cyclique en C_3 - C_{40} , un groupe alkényl cyclique en C_3 - C_{40} , un groupe arylalkyl en C_6 - C_6

40; et

- un groupe oxyalkyléné en -(OCH₂CH₂)_n(OCH₂CH(CH₃))_mOR₄ dans lequel R₄ est défini tel que précédemment, n représente un nombre entier allant de 1 à 50, et m représente un nombre entier allant de 0 à 50 ; et étant donné qu'au moins l'un des groupes R₁, R₂ et R₃ est un groupe –OM et qu'au moins l'un des groupes R₁, R₂ et R₃ est un groupe –OR₄ ou

 $-(OCH_2CH_2)_n(OCH_2CH(CH_3))_mOR_4.$

[Revendication 6]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs phosphoriques sont choisis parmi le phosphate de ceteth-10, le phosphate de dicétyl, le phosphate de ceteth-20, le phosphate d'oleth-5, le phosphate de dioleyl, leurs sels, et leurs mélanges ; de préférence parmi le phosphate de ceteth-10, le phosphate de ceteth-20, le phosphate d'oleth-5, leurs sels, et leurs mélanges ; et encore mieux parmi le phosphate de ceteth-10, ses sels, et leurs mélanges.

[Revendication 7]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale en tensioactif(s) phosphorique(s) va de 0,01 à 15% en poids, de préférence de 0,05 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,075 à 5% en poids, plus préférentiellement encore de 0,1 à 2% en poids, et encore mieux de 0,5 à 1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 8]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs corps gras non-siliconés ; de préférence choisis parmi les huiles non-siliconées d'origine minérale, les alcools gras en C_8 - C_{30} , et leurs mélanges ; plus préférentiellement parmi les alcools gras en C_8 - C_{30} .

[Revendication 9]

Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur totale en corps gras non-siliconé(s) va de 0,1 à 40% en poids, de préférence de 1 à 35% en poids, plus préférentiellement de 5 à 30% en poids, et plus préférentiellement encore de 10 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 10]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs tensioactifs additionnels différents des tensioactifs phosphoriques; de préférence un ou plusieurs tensioactifs additionnels non ioniques, différents des tensioactifs phosphoriques.

[Revendication 11]

Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la

teneur totale en tensioactif(s) additionnel(s) différent(s) des tensioactifs phosphoriques, va de 0,01 à 20% en poids, de préférence de 0,5 à 15% en poids, plus préférentiellement de 1 à 15% en poids, et plus préférentiellement encore de 3 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [Revendication 12] Procédé de coloration des fibres kératiniques comprenant au moins une étape d'application sur lesdites fibres d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- [Revendication 13] Procédé selon la revendication précédente, comprenant en outre au moins une étape d'application sur lesdites fibres d'une composition oxydante comprenant un ou plusieurs agents oxydants chimiques, de préférence du peroxyde d'hydrogène.
- [Revendication 14] Utilisation d'au moins une base d'oxydation (i) choisie parmi la 2-γ-hydroxypropyl-para-phénylènediamine, ses sels, ses solvates et leurs mélanges, en combinaison avec au moins un tensioactif phosphorique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1, 5 ou 6, pour colorer les fibres kératiniques.

RAPPORT DE RECHERCHE

N° de publication: FR3117819

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 (nouveauté) 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

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
☐ Le demandeur a maintenu les revendications.
[x] Le demandeur a modifié les revendications.
\Box Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
$\hfill \Box$ 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
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.
La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant,
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. [X] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en
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. [x] 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

N° d'enregistrement national : FR2013534 N° de publication: FR3117819 1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION US 2017/258695 A1 (CONSOLI ANTONIO [IT] ET AL) 14 septembre 2017 (2017-09-14) US 2017/340538 A1 (NICOU VALERIE [FR] ET AL) 30 novembre 2017 (2017-11-30) US 2020/163851 A1 (NICOU VALÉRIE [FR] ET AL) 28 mai 2020 (2020-05-28) US 2019/117541 A1 (CONSOLI ANTONIO [IT] ET AL) 25 avril 2019 (2019-04-25) DATABASE GNPD [Online] MINTEL: 16 avril 2019 (2019-04-16), anonymous: "Root Retouch Crème", XP055849534, Database accession no. 6480799 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