

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 045 344**

②1 N° d'enregistrement national : **15 62907**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/41** (2017.01), A 61 K 8/22, 8/84, 8/92, A 61 Q  
5/08, 5/10

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 21.12.15.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 23.06.17 Bulletin 17/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦2 Inventeur(s) : SABELLE STEPHANE, HERCOUET  
LEILA et LAGRANGE ALAIN.

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

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

⑤4 **UTILISATION DE COMPOSES POLYAMINES PARTICULIERS EN PRESENCE D'OXYDANTS POUR TRAITER  
LES FIBRES KERATINIQUES.**

⑤7 L'invention a pour objet l'utilisation de composés poly-  
aminés à chaîne aliphatique interrompue particuliers en pré-  
sence d'agents oxydants chimiques pour traiter les fibres  
kératiniques, en particulier comme substitut à l'ammoniaque  
et/ou la monoéthanolamine (MEA), un procédé de traite-  
ment des fibres kératiniques mettant en oeuvre lesdits com-  
posés polyaminés particuliers en présence d'agents  
oxydants chimiques, et un dispositif à plusieurs comparti-  
ments les comprenant.

Les composés de formule (I) selon l'invention associés  
à ou aux ingrédient(s) ii) permettent d'obtenir un bon niveau  
de performance notamment en termes d'éclaircissement  
des fibres kératiniques tout en maintenant une intégrité des  
fibres kératiniques comparable voire supérieure à celle ob-  
tenue avec l'ammoniaque ou la MEA. En outre il n'est  
constaté aucune odeur désagréable liée aux composés de  
formule (I) en présence d'agent oxydant.

FR 3 045 344 - A1



## UTILISATION DE COMPOSES POLYAMINES PARTICULIERS EN PRESENCE D'OXYDANTS POUR TRAITER LES FIBRES KERATINIQUES

L'invention a pour objet l'utilisation de composés polyaminé à chaîne aliphatique interrompue particuliers en présence d'agents oxydants chimiques pour traiter les fibres kératiniques, en particulier comme substitut à l'ammoniaque et/ou la monoéthanolamine (MEA), un procédé de traitement des fibres kératiniques mettant en œuvre lesdits composés polyaminés particuliers en présence d'agents oxydants chimiques, et un dispositif à plusieurs compartiments les comprenant.

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

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

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

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

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

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

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

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

5 Les compositions obtenues doivent, en outre, présenter de bonnes propriétés de mélange et d'application, et notamment de bonnes propriétés rhéologiques pour ne pas couler, lors de leur application, sur le visage, le cuir chevelu, ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre.

10 Enfin les colorations doivent respecter autant que possible l'intégrité des fibres kératiniques et conférer aux dites fibres les propriétés cosmétiques les meilleures possibles.

De nombreuses tentatives ont été faites dans le domaine de la coloration capillaire afin d'améliorer les propriétés tinctoriales, à l'aide, par exemple, d'adjuvants. Cependant, le choix de ces adjuvants est délicat dans la mesure où ils doivent améliorer les propriétés tinctoriales des compositions tinctoriales sans nuire aux autres propriétés de ces compositions. En particulier, ces adjuvants ne doivent pas nuire à la stabilité des compositions, aux propriétés d'éclaircissement des fibres kératiniques aux propriétés d'application de la coloration et aux propriétés cosmétiques des fibres colorées.

20 En ce qui concerne les procédés d'éclaircissement des fibres kératiniques, on emploie des compositions aqueuses comprenant au moins un agent oxydant, en condition de pH alcalin dans la grande majorité des cas. Cet agent oxydant a pour rôle de dégrader la mélanine des cheveux, ce qui, en fonction de la nature de l'agent oxydant présent, conduit à un éclaircissement plus ou moins prononcé des fibres.

Parallèlement à l'éclaircissement des fibres on doit aussi faire face à un risque de dégradation de ces fibres et de leurs propriétés cosmétiques.

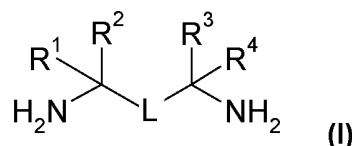
25 Il est connu d'utiliser comme agent alcalin l'ammoniaque. Cet agent présente l'inconvénient d'avoir une odeur très forte. Il a été quelquefois substitué par la monoéthanolamine (MEA), qui sent bien moins fort mais qui ne présente pas toujours les mêmes performances notamment en termes de décoloration et de coloration que l'ammoniaque.

30 Il a été essayé des agents alcalins aminés, néanmoins les propriétés de décoloration ou de coloration ne sont pas toujours satisfaisantes (voir par exemple FR2954160, WO2015026992, WO2015026994, et WO9724105).

35 Aussi un but est de trouver un substitut à l'ammoniaque et/ou à la MEA qui présente un bon niveau de performance en termes de (dé)coloration tout en maintenant l'intégrité de la fibre voire améliorant la cosmétique de la fibre par rapport à l'ammoniaque ou la MEA.

Ce(s) but(s) est(sont) atteint(s) par la présente invention qui a donc pour premier objet un procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, par application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant :

40 i) un ou plusieurs composé(s) polyaminé(s) de formule (I) :



Ainsi que ses sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, ses isomères optiques, géométriques, et ses solvates tels que les hydrates ;

Formule (I) dans laquelle :

- 5     •  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$ , identiques ou différents, représentent : a) un atome d'hydrogène ou b) un groupe  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii)  $(\text{di})(\text{C}_1\text{-C}_6)$ (alkyl)amino, iii)  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkoxy, iv) carboxy –  $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , v) hétérocyclique, et vi) sulfonate  $-\text{SO}_3\text{H}$  ;
- 10    • L représente une chaîne hydrocarbonée divalente, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence saturée, qui comprend de 2 à 12 atomes de carbone, ladite chaîne étant interrompue et/ou terminée par a) un ou plusieurs hétéroatomes non contigus choisis parmi oxygène, soufre,  $\text{N}(\text{R}^5)$  et  $\text{C}(\text{X})$ , ainsi que b) les combinaisons entre le groupe  $\text{C}(\text{X})$  et lesdits hétéroatomes tels que  $-\text{N}(\text{R}_5)\text{-C}(\text{X})-$ ,  $-\text{C}(\text{X})\text{-N}(\text{R}_5)-$ ,  $-\text{N}(\text{R}_5)\text{-C}(\text{X})\text{-N}(\text{R}_5)-$ ,  $-\text{O-C}(\text{X})-$ ,  $-\text{C}(\text{X})\text{-O-}$ , ladite chaîne étant éventuellement substituée
- 15    par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii)  $(\text{di})(\text{C}_1\text{-C}_6)$ (alkyl)amino, iii)  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkoxy, iv) carboxy, v) hétérocyclique et vi) sulfonate ; et
- 20    •  $\text{R}^5$  représente un groupe  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii)  $(\text{di})(\text{C}_1\text{-C}_6)$ (alkyl)amino, iii)  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkoxy, iv) carboxy, v) hétérocyclique et vi) sulfonate ;
- 20    • X représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe  $\text{N}(\text{R}^6)$  avec  $\text{R}^6$  représentant un atome d'hydrogène ou un groupe  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkyle, en particulier X représente un atome d'oxygène ou de soufre de préférence d'oxygène ;

et

ii) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s).

25

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des ingrédients i) et ii) tels que définis précédemment pour la coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques

30    Un autre objet de l'invention est un kit ou dispositif à plusieurs compartiments comprenant les ingrédients i) et ii) tels que définis précédemment.

35    Les composés de formule (I) selon l'invention associés à ou aux ingrédient(s) ii) permettent d'obtenir un bon niveau de performance notamment en termes d'éclaircissement des fibres kératiniques tout en maintenant une intégrité des fibres kératiniques comparable voire supérieure à celle obtenue avec l'ammoniaque ou la MEA. En outre il n'est constaté aucune odeur désagréable liée aux composés de formule (I) en présence d'agent oxydant.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la

lecture de la description et des exemples qui suivent.

Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

- les radicaux « *alkyle* » sont des radicaux hydrocarbonés, saturés, linéaires ou ramifiés, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle;
  - les radicaux « *alcoxy* » sont des radicaux alkyle-oxy avec alkyle tel que défini précédemment, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy ;
  - par « *chaîne hydrocarbonée* » on entend une chaîne qui est constituée d'atome de carbone et d'hydrogène, qui peut être saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et qui comprend de 1 à 12 atomes de carbones, particulièrement de 2 à 10 atomes de carbones, plus particulièrement il s'agit de (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkylène, ou (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkénylène ; préférentiellement la chaîne hydrocarbonée est saturée et linéaire ;
  - par « *alkylène* » on entend une chaîne hydrocarbonée saturée divalente, linéaire ou ramifiée, de préférence linéaire  $-(CH_2)_m-$  avec m représentant un entier compris entre 2 et 6 ;
  - par « *alkénylène* » on entend une chaîne hydrocarbonée divalente, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 3 doubles liaisons, conjuguées ou non ;
  - par « *hétérocycle* » on entend un radical comprenant dans au moins un cycle un ou plusieurs hétéroatomes particulièrement choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par notamment un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, carboxy, hydroxy, amine ou cétone. Ces cycles peuvent contenir un ou plusieurs groupes oxo sur les atomes de carbone de l'hétérocycle ; parmi les radicaux hétérocycliques utilisables, on peut notamment citer les groupes furyle, morpholino, pipérazino, pipéridino, pyrannyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle ;
  - par « *sel d'acide organique ou minéral* » on entend des sels cosmétiquement acceptables, plus particulièrement les sels choisis parmi un sel dérivé i) d'acides minéraux et d'acides halogénés tels que les sels d'acide chlorhydrique HCl, d'acide bromhydrique HBr, d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ii) d'acides (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylsulfoniques : Alk-S(O)<sub>2</sub>OH tels que d'acide méthylsulfonique et d'acide éthylsulfonique ; iii) d'acides arylsulfoniques : Ar-S(O)<sub>2</sub>OH tel que d'acide benzène sulfonique et d'acide toluène sulfonique ; iv) d'acides (poly)(hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylcarboxyliques tels que les sels d'acide citrique ; d'acide succinique ; d'acide tartrique ; d'acide lactique, x) d'acides (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxysulfiniques : Alk-O-S(O)OH tels que d'acide méthoxysulfinique et d'acide éthoxysulfinique ; iv) d'acides aryloxysulfiniques tels que d'acide toluénoxyulfinique et d'acide phénoxyulfinique ; vi) d'acide phosphorés tels que l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ; v) d'acide (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylcarboxyliques tels que acétique CH<sub>3</sub>C(O)OH ; xiv) d'acide triflique CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H et vii) d'acide tétrafluoroborique HBF<sub>4</sub> ;
- étant entendu que les sels d'acides organiques utilisés dans l'invention ne sont pas issus d'acides (di)carboxyliques comportant un groupe (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alkénylène ou (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alkényle tel que l'acide maléique ;

- L'expression « *au moins un* » est équivalente à l'expression « *un ou plusieurs* » ;

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

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention (utilisation et procédé) les ingrédients i) et ii) sont utilisés ensembles pour éclaircir les fibres kératiniques. Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention (utilisation et procédé) les ingrédients i) et ii) sont utilisés pour éclaircir les fibres kératiniques.

Selon enfin un mode de réalisation particulier de l'invention (utilisation et procédé) les ingrédients i) et ii) sont utilisés ensembles pour éclaircir et colorer simultanément les fibres kératiniques.

### Polyamines de formule (I)

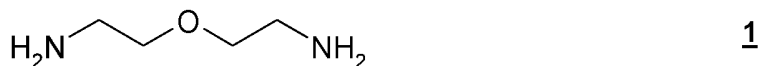
Les composés polyamines de formule (I) de l'invention sont utilisés en association avec un ou plusieurs agents oxydants chimiques pour traiter les fibres kératiniques.

Selon un mode de réalisation particulier le ou les composés polyamines de formule (I) de l'invention sont tels que L représente une chaîne en (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkylène (préférentiellement (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkylène), interrompue et/ou terminée par de 1 à 5 atomes d'oxygène, de préférence interrompue et/ou terminée par de 1 à 3 atomes d'oxygène. En particulier L représente une chaîne en (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène linéaire, interrompue et/ou terminée par de 1 à 3 atomes d'oxygène.

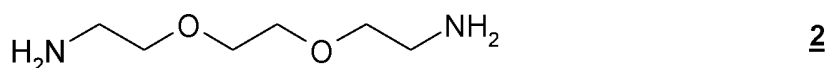
Selon un autre mode de réalisation particulier le ou les composés polyamines de formule (I) de l'invention sont tels que L représente une chaîne en (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkylène (préférentiellement (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkylène), interrompue et/ou terminée par de 1 à 3 groupes choisis parmi -N(R<sub>5</sub>)-C(X)-, et -C(X)-N(R<sub>5</sub>)- avec R<sub>5</sub> et X tels que définis précédemment de préférence X représente un atome d'oxygène et R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés de formule (I) sont tels que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent : a) un atome d'hydrogène ou b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les composés polyaminés de l'invention sont choisis parmi les composés suivants :



2-[2-(2-Amino-éthoxy)-éthoxy]-éthylamine



2-(2-Amino-éthoxy)-éthylamine

ii) Agent oxydant chimique :

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

5 Par agent oxydant chimique on entend plus particulièrement :

a1) l'ozone ;

a2) les persels de métal alcalin ou d'ammonium quaternaire tels que les perborates, les persulfates, les percarbonates, les peroxodiphosphates, l'Oxone® particulièrement l'oxydant est choisi parmi le perborate de sodium, le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, le percarbonate de sodium, le percarbonate de potassium ;

a3) les peracides organiques aliphatiques en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et aromatiques en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> et leurs formes percarboxylates, tels que l'acide performique, l'acide peracétique, les dérivés d'acides perbenzoïques, l'acide trifluoroacétique, l'acide peroxyphthalique, l'acide peroxy maléique, l'acide peroxypropionique particulièrement l'oxydant est l'acide peracétique ;

a4) les peroxydes organiques, tels que le dioxirane, les peroxydes d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, le peroxyde de benzoyl, les carboxylates de peroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyles, les peroxydes de bis(tri)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylsilyl tel que le peroxyde bis(triméthylsilyl), les peroxydicarbonates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, le nonanoyloxybenzene sulfonate de sodium tels que décrits dans les documents WO1995000625 et US4412934

a5) les anions oxydants tels que les nitrites, les nitrates, les hypochlorites, hypobromites, hypoiodites, les chlorites, bromites, iodites, les chlorates, bromates, iodates, les periodates, particulier l'oxydant est choisi parmi l'hypochlorite ou le periodate de métal alcalin tel que l'hypochlorite de sodium ou le periodate de sodium ;

a6) les radicaux stables N-oxy (NO·), tels que le radical 2,2,6,6-tétra(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylpipéridino-oxy, 2,2,6,6-tétra(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylmorpholino-oxy les sels de Frémy nitrosodisulfonates, la N-oxyde morpholine ; particulièrement l'oxydant est choisi parmi le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy

a7) les dérivés hypervalents de l'iode, tels que l'iodotriacétate, l'iodosobenzène, l'iodobenzènetriacétate, les dérivés d'acide iodoperbenzoïques, les périodines, les alkyls et benzoylhypoiodites

Plus préférentiellement l'oxydant est choisi parmi l'iodotriacétate, l'iodosobenzène, l'iodobenzènetriacétate, l'acide iodoperbenzoïque, le periodinane de Dess-Martin

a8) les composés organiques suivants : N-halogénosuccinimides, l'acide trichloroisocyanurique, la N-hydroxyphthalimide, les nitrites d'alkyles

Les supports éventuels de ces oxydants a1) à a8) peuvent être choisis parmi la silice, l'alumine, le charbon, des polymères chargés ou neutres

a9) le peroxyde d'hydrogène ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène tel(s) que :

a9-1) le peroxyde d'urée ;

a9-2) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène tels que le polyvinylpyrrolidone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en particulier se présentant sous forme de poudres et les autres complexes polymériques décrits dans US 5,008,093 ; US 3,376,110 ; US 5,183,901 ;

a9-3) les oxydases produisant du peroxyde d'hydrogène en présence d'un substrat adéquat (par exemple le glucose dans le cas de glucose oxydase ou l'acide urique avec l'uricase) ;

a9-4) les peroxydes de métaux générant dans l'eau du peroxyde d'hydrogène comme le peroxyde de calcium, peroxyde de magnésium;

a9-5) les perborates ; ou

a9-6) les percarbonates.

Particulièrement le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi a9) les peroxyde d'hydrogène ou systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène. Plus particulièrement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le procédé met en œuvre un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène choisi(s) parmi a9-1) le peroxyde d'urée, a9-2) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène choisis parmi le polyvinylpyrrolidone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; a9-3) les oxydases ; a9-5) les perborates et a9-6) les percarbonates.

Par ailleurs la composition comprenant le ou les agents oxydants chimiques en particulier a) le peroxyde d'hydrogène ou le ou les générateur(s) de peroxyde d'hydrogène peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis ci-après au point intitulé « *composition cosmétique* ».

Selon un mode particulier de l'invention, le ou les agents oxydants chimiques en particulier le peroxyde d'hydrogène ou le ou les système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène utilisé(s) représente(nt) de préférence, 0,1 à 50% en poids, de préférence de 0,5 à 20 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 1 à 15 % en poids, par rapport au poids de la composition exprimé en peroxyde d'hydrogène par rapport au poids total de la composition les contenant.

Selon un mode de réalisation particulier un ou plusieurs persels (ou sels peroxygénés) sont utilisés, de préférence choisis parmi les persulfates, les perborates et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. De préférence les persels sont choisis parmi les persulfate(s) tels que les persulfates de sodium, de potassium, d'ammonium, et leurs mélanges.

La teneur en persels peut aller de 0.01 à 20% en poids, de préférence de 0.1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition utilisée dans l'invention.

### iii) Corps gras

Selon un mode de réalisation particulier i) le ou les composés de formule (I) sont

utilisés en présence ii) d'agent oxydant chimique qui se trouvent dans une composition cosmétique comprenant en outre iii) un ou plusieurs corps gras.

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

Par « *huile* » on entend un « *corps gras* » qui est liquide à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou  $1,013 \cdot 10^5$  Pa).

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

Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les hydrocarbures en  $C_6-C_{16}$ , les hydrocarbures à plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, les huiles fluorées, les alcools gras, les acides gras non salifiés, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, des cires non siliconées, différentes des alcools gras solides et des esters synthétiques solides, les silicones, et leurs mélanges.

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

Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, de plus de 16 atomes de carbone, sont choisis de préférence parmi les huiles de paraffine ou de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®, et leurs mélanges.

En ce qui concerne les alcanes inférieurs en  $C_6-C_{16}$ , ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques.

A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le cyclohexane, l'undécane, le dodécane, le tridécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane, l'isododécane et leurs mélanges.

A titre d'huiles hydrocarbonées d'origine animale, on peut citer le perhydrosqualène.

Les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, sont choisis de préférence parmi les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, plus particulièrement parmi ceux présents dans les huiles végétales telles que par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de

karité ou les triglycérides synthétiques des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, et leurs mélanges.

Les huiles fluorées peuvent être choisies parmi le perfluorométhylcyclopentane et le  
 5 perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC® PC1" et "FLUTEC® PC3" par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®" et "PF 5060®" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination "FORALKYL®"  
 10 par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la Société 3M.

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

Les acides gras utilisables dans le cadre de l'invention, sont plus particulièrement choisis parmi les acides carboxyliques, saturés ou insaturés, comportant de 6 à 30 atomes de carbone, en particulier de 9 à 30 atomes de carbone. Ils sont avantageusement choisis parmi l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et l'acide isostéarique, Ces acides gras sont  
 20 dans la composition de l'invention non salifiés par des bases organiques ou minérales pour ne pas donner naissance à des savons.

En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés auparavant et des cires végétales; on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>, ou  
 30 ramifiés en C<sub>3</sub>-C<sub>26</sub> et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>, ou ramifiés en C<sub>3</sub>-C<sub>26</sub>, le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 10.

Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> ;  
 35 le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ;  
 40 l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pèlargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates

d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, de mirystyle, de stéaryle le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle et leurs

5 mélanges.

Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en  $C_4$ - $C_{22}$  et d'alcools en  $C_1$ - $C_{22}$  et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en  $C_2$ - $C_{26}$ .

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprinate de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisostéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisononate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol et leurs mélanges.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les silicones utilisables dans les compositions cosmétiques de la présente invention, sont des silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de  $5.10^{-6}$  à  $2,5m^2/s$  à  $25^{\circ}C$  et de préférence  $1.10^{-5}$  à  $1m^2/s$ .

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

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

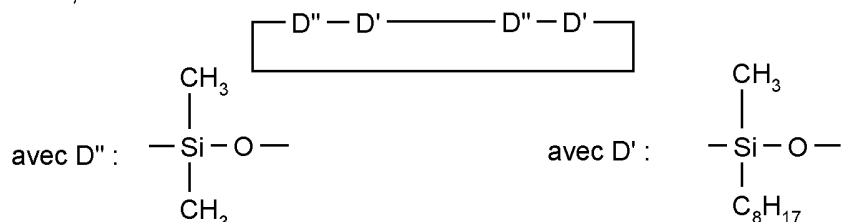
Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL

"Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

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

(i) les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7, de préférence de 4 à 5 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7207 par UNION CARBIDE ou SILBIONE® 70045 V2 par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7158 par UNION CARBIDE, et SILBIONE® 70045 V5 par RHODIA, ainsi que leurs mélanges.

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



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

(ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à 25° C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

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

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

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

- les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées

par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;

- les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;

- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité 60 000 mm<sup>2</sup>/s ;

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

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

- 10 Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) siloxanes.

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

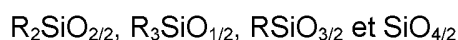
- 20 Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

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

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

- 30 - les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m<sup>2</sup>/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5.10<sup>-6</sup>m<sup>2</sup>/s. Ce produit
- 35 comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une huile SF 96.

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



- 40 dans lesquelles R représente un alkyl possédant 1 à 16 atomes de carbone. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un groupe alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement méthyle.

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

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

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

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

Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de  $1 \cdot 10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

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

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

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

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination
- 30 DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl ( $\text{C}_{12}$ )-méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

- des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les
- 35 produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;

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

Le ou les corps gras ne comprennent pas de motif oxyalkyléné en  $\text{C}_2\text{-C}_3$  . De

préférence ils ne contiennent pas de motif glycérolé. Plus particulièrement, les corps gras sont différents des acides gras.

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

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

Selon une variante préférée, les corps gras ne sont pas siliconés.

10 Les corps gras sont de préférence choisis parmi les hydrocarbures en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, les hydrocarbures à plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, ou leurs mélanges.

15 De préférence, le corps gras est choisi parmi les huiles de vaseline ou de paraffine, les polydécènes, les esters liquides à température ambiante et à pression atmosphérique d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides à température ambiante et à pression atmosphérique et les acides gras liquides à température ambiante et à pression atmosphérique ou leurs mélanges.

20 La composition qui comprend les ingrédients i) et ii) tels que définis précédemment de préférence comprend en outre iii) un ou plusieurs corps gras de préférence une ou plusieurs huiles dans une teneur comprise entre 0,1 et 80 % en poids, en particulier entre 1 % et 60 % en poids, de préférence entre 5 % et 40 %, plus particulièrement entre 10 % et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition comprenant i), ii) et iii).

#### iv) Tensioactifs

25 Selon un mode de réalisation particulier la composition du procédé selon l'invention comprend iv) au moins un tensioactif de préférence non ionique

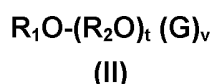
30 De préférence parmi les tensioactifs non ioniques selon l'invention sont choisis parmi, les alcools gras, les alpha-diols, les alkylphénols ces 3 types composés étant polyéthoxylés, polypropoxylés et/ou polyglycérolés, et ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 22 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

40 De préférence, le ou les tensioactifs non ioniques est(sont) choisi(s) parmi :

- les alcools gras (poly)éthoxylés ;
- les alcools gras glycérolés ; et
- les alkylpolyglycosides.

Par chaîne grasse, on entend une chaîne hydrocarbonée comprenant 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou non.

En ce qui concerne les alkylpolyglycosides, ces composés sont bien connus et peuvent être plus particulièrement représenté par la formule générale suivante :



Formule (II) dans laquelle :

- $\text{R}_1$  représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié comportant environ de 8 à 24 atomes de carbone, un radical alkylphényle dont le radical alkyle linéaire ou ramifié comporte de 8 à 24 atomes de carbone ;
- $\text{R}_2$  représente un radical alkylène comportant environ de 2 à 4 atomes de carbone ;
- $\text{G}$  représente un motif sucre comportant de 5 à 6 atomes de carbone ;
- $t$  désigne un entier compris inclusivement entre 0 et 10, de préférence entre 0 et 4, de préférence entre 0 et 4 ; et
- $v$  désigne un entier compris inclusivement 1 et 15.

Des alkylpolyglycosides préférés selon la présente invention sont des composés de formule (II) dans laquelle  $\text{R}_1$  désigne plus particulièrement un radical alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comportant de 8 à 18 atomes de carbone,  $t$  désigne une valeur allant de 0 à 3 et plus particulièrement encore égale à 0,  $\text{G}$  peut désigner le glucose, le fructose ou le galactose, de préférence le glucose. Le degré de polymérisation, i.e. la valeur de  $v$  dans la formule (II), peut aller de 1 à 15, de préférence de 1 à 4. Le degré moyen de polymérisation est plus particulièrement compris entre 1 et 2 et encore plus préférentiellement de 1,1 à 1,5. Les liaisons glycosidiques entre les motifs sucre sont de type 1-6 ou 1-4 et de préférence 1-4.

Des composés de formule (II) sont notamment représentés par les produits vendus par la société COGNIS sous les dénominations PLANTAREN® (600 CS/U, 1200 et 2000) ou PLANTACARE® (818, 1200 et 2000). On peut également utiliser les produits vendus par la société SEPPIC sous les dénominations TRITON CG 110 (ou ORAMIX CG 110) et TRITON CG 312 (ou ORAMIX® NS 10), les produits vendus par la société B.A.S.F. sous la dénomination LUTENSOL GD 70 ou encore ceux vendus par la société CHEM Y sous la dénomination AG10 LK.

On peut également utiliser par exemple, l'Alkyl en  $\text{C}_8/\text{C}_{16}$  polyglucoside 1,4 en solution aqueuse à 53% commercialisé par COGNIS sous la référence PLANTACARE® 818 UP.

En ce qui concerne les tensioactifs mono ou polyglycérolés, ils comportent de préférence en moyenne de 1 à 30 groupements glycérol, plus particulièrement de 1 à 10 groupements glycérol et en particulier de 1,5 à 5.

Les tensioactifs monoglycérolés ou polyglycérolés sont de préférence choisis parmi les composés de formules suivantes :

$\text{RO}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{O}]_m\text{H}$ ,  $\text{RO}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}]_m\text{H}$  ou  $\text{RO}[\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{O}]_m\text{H}$  ;

Formules dans lesquelles :

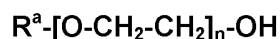
- **R** représente un radical hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 8 à 40 atomes de carbone et de préférence de 10 à 30 atomes de carbone ; **m** est un nombre compris entre 1 et 30, de préférence entre 1 et 10, plus particulièrement de 1,5 à 6. **R** peut éventuellement comprendre des hétéroatomes tels que par exemple oxygène et azote. En particulier, **R** peut éventuellement comprendre un ou plusieurs groupements hydroxy et/ou éther et/ou amide. **R** désigne de préférence des radicaux alkyle et/ou alkényle en  $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ , éventuellement mono ou polyhydroxylé.

On peut utiliser par exemple, l'hydroxylauryléther polyglycérolé (3.5 moles) commercialisé sous la dénomination Chimexane® NF de Chimex.

Les alcools gras (poly)éthoxylés convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools comportant de 8 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.

Les alcools gras (poly)éthoxylés présentent plus particulièrement un ou plusieurs groupes hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitués, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

Le ou les alcools gras (poly)éthoxylés sont de préférence de formule suivante :



avec

- **R<sup>a</sup>** représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ , ou alkényle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$  (préférentiellement alkyle en  $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ ) et
- **n** représente un entier compris inclusivement entre 1 et 200, préférentiellement entre 2 et 50, plus particulièrement compris inclusivement entre 2 et 30 tel que 20.

Les alcools gras (poly)éthoxylés sont plus particulièrement les alcools gras comportant de 8 à 22 atomes de carbone et oxyéthylénés par 1 à 30 moles d'oxyde d'éthylène (1 à 30 OE). Parmi eux, on peut citer plus particulièrement l'alcool laurique 2 OE, l'alcool laurique 3 OE, l'alcool décylque 3 OE, l'alcool décylque 5 OE et l'alcool oléique 20 OE.

On peut utiliser aussi des mélanges de ces alcools gras (poly)oxyéthylénés.

Parmi les tensioactifs non-ioniques on utilise de préférence les alkyl  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  polyglucosides et les alcools gras (poly)éthoxylés et on utilise plus particulièrement les alkyl  $\text{C}_8\text{-C}_{16}$  polyglucoside.

La quantité de tensioactifs non ioniques va de préférence de 0,5% à 25% en poids, en particulier de 1% à 20% en poids, et plus particulièrement de 2 à 10% en poids rapportée au poids total de la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les tensioactifs iii) sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques oxyéthylénés en particulier comprenant un

nombre de motifs OE allant de 1 à 9, ils sont préférentiellement choisis parmi les catégories suivantes :

- les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>)phénols oxyéthylénés,
- les alcools gras en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyéthylénés,
- les amides, en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyéthylénés,
- les esters d'acides en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols,
- les esters d'acides en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés,
- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non saturées, et leurs mélanges.

On utilise de préférence comme tensioactif non ionique oxyéthyléné comprenant de 1 à 9 motifs OE, des tensioactifs non ioniques oxyéthylénés comprenant de 2 à 8, comme par exemple les produits d'addition d'oxyde d'éthylène et d'alcool laurique comme l'alcool laurique 2 OE (nom CTFA laureth-2), les produits d'addition d'oxyde d'éthylène et d'alcool décylrique comme par exemple l'alcool décylrique 3 OE (nom CTFA deceth-3), l'alcool décylrique 5 OE (nom CTFA deceth-5), les produits d'addition d'oxyde d'éthylène et d'alcool oléocétylique comme l'alcool oléocétylique 5 O (nom CTFA oleoceteth-5) et leurs mélanges.

On peut notamment citer les produits commercialisés suivants :

Mergital LM2 (COGNIS) [alcool laurique 2 OE] ;

Empilan KA 2.5/90FL (ALBRIGHT & WILSON) et Emulgin BL309 (COGNIS) [alcool décylrique 3 OE] ;

Empilan KA 5/90 FL (ALBRIGHT & WILSON) et Emulgin BL589 (COGNIS) [alcool décylrique 5 OE] ;

Emulgin 05 (COGNIS) [alcool oléocétylique 5 OE].

La teneur en tensioactif(s) non ionique(s) oxyéthyléné(s) comprenant de 1 à 9 motifs OE dans la composition selon l'invention peut aller de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,2 à 5 % en poids et mieux de 0,25 à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un autre mode de réalisation on utilise des tensioactifs non ioniques oxyéthylénés comprenant au moins 10 motifs OE utilisés dans l'invention peuvent présenter notamment un nombre de groupements oxyéthylène allant de 10 à 50, de préférence de 15 à 30.

Selon un mode de réalisation, les tensioactifs non ioniques oxyéthylénés comprenant au moins 10 motifs OE utilisés dans l'invention comprennent au moins 15 groupes oxyéthylène.

Comme tensioactif non ionique oxyéthyléné comprenant au moins 10 motifs OE, on peut citer par exemple les produits d'addition d'oxyde d'éthylène avec l'alcool laurylique,

notamment ceux comportant de 10 à 50 groupes oxyéthylène et plus particulièrement ceux comportant de 10 à 30 groupes oxyéthylène (Laureth-10 à Laureth-30 en noms CTFA) ; les produits d'addition d'oxyde d'éthylène avec l'alcool béhénylique, notamment ceux comportant de 10 à 50 groupes oxyéthylène (Beheneth-9 à Beheneth-50 en noms CTFA);  
 5 les produits d'addition d'oxyde d'éthylène avec l'alcool cétéarylique (mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique), notamment ceux comportant de 10 à 30 groupes oxyéthylène (Cetareth-10 à Cetareth-30 en noms CTFA) ; les produits d'addition d'oxyde d'éthylène avec l'alcool cétylique, notamment ceux comportant de 10 à 30 groupes oxyéthylène (Ceteth-10 à Ceteth-30 en noms CTFA) ; les produits d'addition d'oxyde  
 10 d'éthylène avec l'alcool stéarylique, notamment ceux comportant de 10 à 30 groupes oxyéthylène (Steareth-10 à Steareth-30 en noms CTFA) ; les produits d'addition d'oxyde d'éthylène avec l'alcool isostéarylique, notamment ceux comportant de 10 à 50 groupes oxyéthylène (Isosteareth-10 à Isosteareth-50 en noms CTFA) ; les produits d'addition d'oxyde d'éthylène avec l'alcool oléique, notamment ceux comportant de 10 à 30 groupes  
 15 oxyéthylène (Oleth-10 à Oleth-30 en noms CTFA) et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, on utilise en particulier les produits d'addition d'oxyde d'éthylène avec l'alcool oléique, notamment ceux comportant de 10 à 20 groupes oxyéthylène comme par exemple les produits commercialisés sous les références Brij 96V (Oleth-10) et Brij 98V (Oleth-20) par la société Croda.

20 La teneur en tensioactifs non ioniques oxyéthylénés comprenant au moins 10 groupements oxyalkylène dans la composition selon l'invention peut aller de 0,1 à 20% en poids, de préférence de 0,5 à 15 % en poids, mieux de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la quantité totale de tensioactifs non ioniques oxyéthylénés dans la composition est de préférence inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition. Elle peut aller de 0,1 à 10% en poids, de préférence de 1 à 7% en poids, encore mieux de 2 à 6% en poids.

#### v) agents alcalinisants additionnels

30

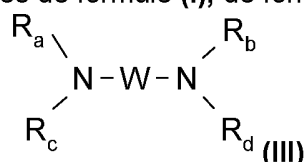
Le procédé selon l'invention peut en outre mettre en œuvre un ou plusieurs agents alcalinisant différents des composés polyaminés de formule (I) tels que définis précédemment. L'agent alcalinisant peut être minéral ou organique ou hybride.

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

Le ou les, agents alcalinisants organiques sont de préférence choisis parmi les amines organiques dont le pK<sub>b</sub> à 25°C est inférieur à 12, et de préférence inférieur à 10, encore plus avantageusement inférieur à 6. Il est à noter qu'il s'agit du pK<sub>b</sub> correspondant à  
 40 la fonction de basicité la plus élevée.

Plus particulièrement le ou les agent alcalins additionnels sont choisis parmi i) les

- (bi)carbonates, ii) l'ammoniaque, iii) les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés iv) les amines grasses éventuellement oxyalkylénées v) les hydroxydes minéraux ou organiques, vi) les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, vii) les acides aminés de préférences basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'histidine, et viii) les composés de formule (III) différents des composés polyaminés de formule (I), de formule suivante :



- Formule (III) dans laquelle W est un radical divalent (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylène éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxy ou au moins un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle et/ou éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome tel que l'oxygène, le soufre ou par un groupe -N(R<sub>e</sub>)- ; R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> et R<sub>e</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle préférentiellement W représente un radical propylène.

#### vi) Agents colorants

- Le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs colorants choisis parmi a) des colorants d'oxydation et b) des colorants directs ou des mélanges de a) et b) qui seront détaillés ci-dessous.

- Lorsque le procédé selon l'invention est destiné à la coloration de fibres kératiniques, la composition comprend un ou plusieurs colorants et de préférence a) au moins un colorant d'oxydation.

Les colorants d'oxydation sont généralement choisis parmi une ou plusieurs bases d'oxydation, éventuellement combinées à un ou plusieurs agents de couplage.

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

- 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 N-(β-hydroxypropyl)-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-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-para-phénylènediamine, la N-phényl-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl-para-phénylènediamine, le 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-aminotoluène et la 3-hydroxy-1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et les sels d'addition correspondants avec un acide.

Parmi les para-phénylènediamines susmentionnées, on préfère en particulier la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine et la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy-para-phénylènediamine et les sels d'addition correspondants avec un acide.

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

Parmi les para-aminophénols qui sont mentionnés, on trouve par exemple le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthylphénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-( $\beta$ -hydroxyéthylaminométhyl)phénol et le 4-amino-2-fluorophénol et les sels d'addition correspondants avec un acide.

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.

Parmi les bases hétérocycliques qui peuvent être mentionnées, on trouve par exemple les dérivés de pyridine, de pyrimidine et de pyrazole.

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.

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-□-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.

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

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

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

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

Parmi les dérivés de pyrimidine qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés décrits, par exemple, dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou la demande de brevet WO 96/15765, tels que la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'un équilibre tautomère existe.

Parmi les dérivés de pyrazole qui peuvent être mentionnés, on trouve les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et les demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FRA-2 733 749 et DE 195 43 988, tels que le 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)pyrazole, le 3,4-diaminopyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, le 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phénylpyrazole, le 4,5-diamino-1-méthyl-3-phénylpyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazinopyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-3-*tert*-butyl-1-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-*tert*-butyl-3-méthylpyrazole, le 4,5-diamino-1-(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-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-1-méthylpyrazole et les sels d'addition correspondants. On peut également utiliser le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)pyrazole.

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

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.

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.

On utilisera de préférence le 4,5-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)pyrazole et/ou la 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un sel correspondant comme bases hétérocycliques.

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs agents de couplage avantageusement choisis parmi ceux traditionnellement utilisés dans la coloration de fibres kératiniques.

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

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-( $\beta$ -hydroxyéthyl)oxy)benzène, le 2-amino-4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, le 1,3-diaminobenzène, le 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy)propane, la 3-uréidoaniline, le 3-uréido-1-diméthylaminobenzène, le sésamol, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthylindole, la 2-amino-3-hydroxypyridine, la 6-hydroxybenzomorpholine, la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylènedioxybenzène, le 2,6-bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxyindoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, la 1-H-3-méthylpyrazol-5-one, la 1-

phényl-3-méthylpyrazol-5-one, le 2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl[3,2-c]-1,2,4-triazole et le 6-méthylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthylphénol, le 3-aminophénol, le 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, les sels d'addition correspondants avec un acide et les mélanges correspondants.

En général, les sels d'addition de bases d'oxydation et d'agents de couplages qui peuvent être utilisés dans le contexte de l'invention sont en particulier choisis parmi les sels d'addition avec un acide, tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

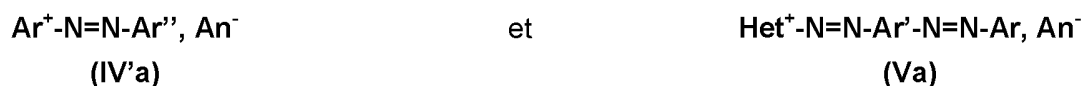
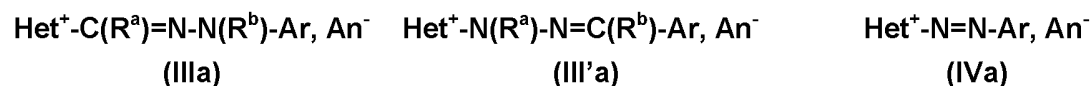
La/les base(s) d'oxydation représente(nt) chacune avantageusement 0,001% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence 0,005% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition et de la composition prête à l'emploi.

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

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre b) un ou plusieurs colorants directs synthétiques ou naturels, choisis parmi les espèces cationiques, anioniques et non ioniques, de préférence les espèces cationiques ou non ioniques, soit comme colorants uniques soit en plus du/des colorant(s) d'oxydation.

Des exemples de colorants directs appropriés qui peuvent être mentionnés comprennent les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémicyanines et les styryles ; les colorants carbonyle ; les colorants azine ; les colorants nitro(hétéro)aryle ; les colorants tri(hétéro)arylméthane ; les colorants porphyrine ; les colorants phtalocyanine et les colorants directs naturels, seuls ou sous forme de mélanges.

Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono des formules (IIIa) et (III'a), les colorants cationiques azo (IVa) et (IV'a) et les colorants cationiques diazo (Va) ci-dessous :



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

- **Het<sup>+</sup>** représente un radical cationique hétéroaryle, portant de préférence une charge cationique endocyclique, tel qu'imidazolium, indolium ou pyridinium, éventuellement substitué, de préférence, par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alkyle, tels que méthyle ;
- **Ar<sup>+</sup>** représente un radical aryle, tel que phényle ou naphtyle, portant une charge cationique exocyclique, de préférence ammonium, en particulier tri(C<sub>1</sub>-

C<sub>8</sub>)alkylammonium tel que triméthylammonium ;

- **Ar** représente un groupe aryle, en particulier phényle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un ou plusieurs groupes donneurs d'électrons, tels que i) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, ii) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le(s) groupe(s) alkyle par un groupe hydroxyle, iv) aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino, v) *N*-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyl-*N*-aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino éventuellement substitué ou, en variante, **Ar** représente un groupe julolidine ;
- **Ar'** représente un groupe (hétéro)arylène divalent éventuellement substitué, tel que phénylène, en particulier para-phénylène, ou naphthalène, qui sont éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, hydroxyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy ;
- **Ar''** représente un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué, tel que phényle ou pyrazolyle, qui sont éventuellement substitués, de préférence par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, hydroxyle, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy ou phényle ;
- **R<sup>a</sup>** et **R<sup>b</sup>**, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, qui est éventuellement substitué, de préférence par un groupe hydroxyle ;

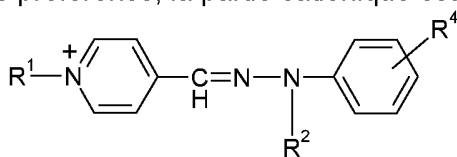
ou, en variante, le substituant **R<sup>a</sup>** avec un substituant de **Het<sup>+</sup>** et/ou **R<sup>b</sup>** avec un substituant de **Ar** et/ou **R<sup>a</sup>** avec **R<sup>b</sup>** forment, ensemble avec les atomes qui les portent, un (hétéro)cycloalkyle ;

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

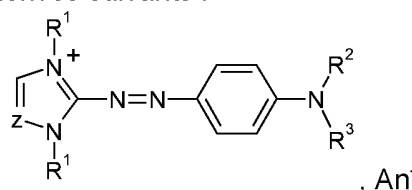
- **An<sup>-</sup>** représente un contre-ion anionique, tel que mésylate ou halogénure.

On peut en particulier mentionner les colorants cationiques azo et hydrazono portant une charge cationique endocyclique des formules (IIIa), (III'a) et (IVa) telles que définies précédemment. Plus particulièrement, ceux des formules (IIIa), (III'a) et (IVa) dérivés des colorants décrits dans les demandes de brevet WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

De préférence, la partie cationique est dérivée des dérivés suivants :



(IIIa-1)



(IVa-1)

formules (III-1) et (IV-1) avec :

- **R<sup>1</sup>** représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyle tel que méthyle ;
- **R<sup>2</sup>** et **R<sup>3</sup>**, qui sont identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyle, tel que méthyle ; et
- **R<sup>4</sup>** représentent un atome d'hydrogène ou un groupe donneur d'électrons, tel qu'un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy éventuellement substitué ou (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le(s) groupe(s) alkyle par un groupe

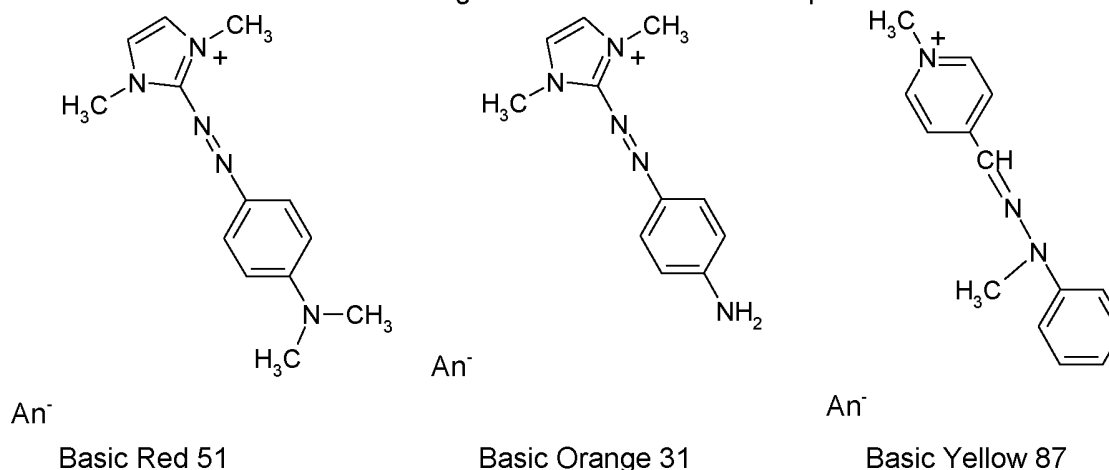
hydroxyle ; en particulier  $R^4$  représente un atome d'hydrogène,

-  $Z$  représente un groupe CH ou un atome d'azote, de préférence CH ;

-  $An^-$  représente un contre-ion anionique, tel que mésylate ou halogénure.

En particulier, le colorant des formules (IIIa-1) et (IVa-1) est choisi parmi le Basic Red 51,

le Basic Yellow 87 et le Basic Orange 31 ou des dérivés correspondants :



Parmi les colorants directs naturels qui peuvent être utilisés selon l'invention, on peut mentionner l'acide hennotannique, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine et l'orcéine. Les extraits ou les décoctions contenant ces colorants naturels et en particulier les cataplasmes ou les extraits à base de henné peuvent également être utilisés.

Lorsqu'ils sont présents, le(s) colorant(s) directs représentent plus particulièrement 0,001% à 10% en poids et de préférence 0,005% à 5% en poids du poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé est un procédé de coloration et la composition contiennent au moins un colorant et de préférence au moins un colorant d'oxydation tel que défini précédemment.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé est un procédé d'éclaircissement uniquement qui ne met pas en œuvre de colorant (la composition ne contient pas de colorant).

#### la composition cosmétique :

La ou les compositions mises en œuvre dans le procédé de l'invention sont cosmétiques i.e. cosmétiquement acceptables, en d'autres termes elles comprennent généralement de vii) l'eau ou un mélange d'eau et viii) d'un ou plusieurs solvants organiques ou un mélange de solvants organiques.

Par solvant organique, on entend une substance organique capable de dissoudre ou disperser une autre substance sans la modifier chimiquement.

A titre de solvant organique additionnel, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, l'hexylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol.

Les solvants organiques sont présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

*ix) pH de la composition:*

De façon préférée, le pH de la composition cosmétique comprenant les ingrédients i) et ii) est basique ou alcaline, i.e. comporte un pH supérieure à 7, de préférence compris entre 8 et 12 et, plus particulièrement, compris inclusivement entre 8 et 11.

Le pH de la ou des compositions peuvent être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents alcalinisants tels que définis précédemment ou à partir d'agents acidifiants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques. Parmi les agents acidifiants des compositions utilisées dans l'invention, on peut citer les acides mentionnés précédemment dans la définition « des sels d'acide d'acide organique ou minéral », à titre d'exemple on peut particulièrement citer les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques tels que définis précédemment comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

*x) Les adjuvants :*

La ou les compositions du procédé de coloration et/ou d'éclaircissement conforme à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs cationiques, anioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiant.

Lesdits adjuvants sont choisis de préférence parmi des agents tensioactifs tels que des tensioactifs cationiques, anioniques, zwitterioniques ou leurs mélanges, et des agents épaississants minéraux ou organiques.

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

entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition i) ou ii) qui les contiennent.

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 ou aux compositions utiles dans le procédé de coloration et/ou d'éclaircissement conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La ou les compositions cosmétiques de l'invention peuvent se présenter sous des formes galéniques diverses, telles qu'une poudre, une lotion, une mousse, une crème, un gel ou sous tout autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques. Elles peuvent également être conditionnées en flacon pompe sans propulseur ou sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

#### Procédé de l'invention :

Le procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, de l'invention par application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant les ingrédients i) et ii) tels que définis précédemment, et éventuellement les ingrédients iii) à x) tels que définis précédemment et ii) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que défini(s) précédemment.

La composition selon l'invention telle que définie précédemment est appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides. Elle est laissée en place sur les fibres pour une durée allant, en général de 1 minute à 1 heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

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

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

La composition selon l'invention peut être préparée par mélange d'au moins deux compositions.

En particulier, la composition du procédé selon l'invention, telle que définie précédemment, est issue du mélange de deux compositions :

- une composition (A) comprenant i) un ou plusieurs composé(s) polyaminé(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment ; et
- une composition (B) comprenant ii) un ou plusieurs oxydant(s) chimique(s) tels que du peroxyde d'hydrogène, et

étant entendu que de préférence au moins une des compositions (A), et (B) comprend en outre au moins un des ingrédients iii) à x) tels que définis précédemment.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le procédé de l'invention est mis en œuvre en l'absence d'agent alcalin autre que le(s) composé(s) polyaminé(s) de formule (I) tels que défini précédemment.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le procédé de l'invention est

mis en œuvre en l'absence d'agent réticulant tel que l'acide maléique.

5

#### Utilisation

Un objet de l'invention est l'utilisation des ingrédients i) et ii) tels que définis précédemment, et optionnellement iii) à x) tels que définis précédemment pour colorer et/ou  
10 éclaircir les fibres kératiniques, notamment humaines, telles que les cheveux.

Selon un mode de réalisation particulier d'utilisation i) du ou des composé(s) polyaminé(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment avec ii) le ou les agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que défini(s) précédemment, et éventuellement le ou les  
15 ingrédient(s) iii) à x) tel(s) que défini(s) précédemment, est réalisé en l'absence d'agent réticulent en particulier d'acide maléique.

Selon un autre mode de réalisation particulier d'utilisation i) du ou des composé(s) polyaminé(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment avec ii) le ou les agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que défini(s) précédemment, et éventuellement le ou les  
20 ingrédient(s) iii) à x) tel(s) que défini(s) précédemment, est réalisé en l'absence de d'ammoniaque et/ou monoéthanolamine.

Selon un autre mode de réalisation particulier d'utilisation i) du ou des composé(s) polyaminé(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) précédemment avec ii) le ou les agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que défini(s) précédemment, et éventuellement le ou les  
25 ingrédient(s) iii), iv), vi) à x) tel(s) que défini(s) précédemment, est réalisé en l'absence d'autres agent alcalin que lesdits composés polyamines de formule (I).

#### Kit ou dispositif à plusieurs compartiments

Un autre objet de l'invention est un kit ou dispositif à plusieurs compartiments séparés  
30 comprenant les ingrédients i) et ii) tels que définis précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier le kit comprend au moins 2 compartiments dans lequel le(s) ingrédient(s) i) tel(s) que défini(s) précédemment se retrouve(nt) dans un compartiment et le(s) ingrédient(s) ii) tel(s) que défini(s) précédemment se retrouve(nt) dans un autre compartiment, et éventuellement les ingrédients iii) à x) tels que définis  
35 précédemment se retrouvent ensemble avec i) et/ou ii).

Selon un mode de réalisation particulier le kit comprend au moins 2 compartiments dans lequel le(s) ingrédient(s) i) tel(s) que défini(s) précédemment se retrouve(nt) dans un compartiment et le(s) ingrédient(s) ii) tel(s) que défini(s) précédemment se retrouve(nt) dans un autre compartiment, et les ingrédients iii) à x) tels que définis précédemment se  
40 retrouvent séparés de i) ou ii).

L'exemple suivant sert à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

## EXEMPLES

Les compositions suivantes ont été préparées (quantité en gramme pour 100 grammes (% g))

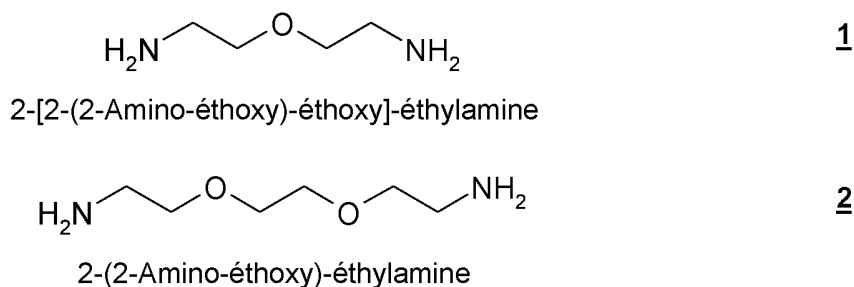
5

Tableau 1: Compositions 1 à 4

| Ingrédients                                                                                                                    | Quantité % g                |               |               |               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|
|                                                                                                                                | Composition 1<br>comparatif | Composition 2 | Composition 3 | Composition 4 |
| Alcool oléique<br>polyglycérolé (2<br>moles)                                                                                   | 4                           | 4             | 4             | 4             |
| Alcool oléique<br>polyglycérolé (4<br>moles)                                                                                   | 7,7                         | 7,7           | 7,7           | 7,7           |
| Acide oléique                                                                                                                  | 3                           | 3             | 3             | 3             |
| Amine oléique<br>oxyéthylénée<br>(2OE)                                                                                         | 7                           | 7             | 7             | 7             |
| Lauryl amino<br>succinamate de<br>diéthylaminopropyl,<br>sel de sodium en<br>solution aqueuse                                  | 5,5                         | 5,5           | 5,5           | 5,5           |
| Alcool oléique                                                                                                                 | 5                           | 5             | 5             | 5             |
| Monoéthanolamide<br>d'acide alkyl<br>(C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> 70/30 50<br>% linéaire) éther<br>carboxylique (2<br>OE) | 10                          | 10            | 10            | 10            |
| Alcool éthylique<br>dénaturé 96°                                                                                               | 5                           | 5             | 5             | 5             |
| Propylène glycol                                                                                                               | 9,7                         | 9,7           | 9,7           | 9,7           |
| 2 méthylpentane-<br>2,4-diol                                                                                                   | 9,3                         | 9,3           | 9,3           | 9,3           |

|                                                                                    |         |         |         |         |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Acide diéthylènetriamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40 % | 2,4     | 2,4     | 2,4     | 2,4     |
| Acétate d'ammonium                                                                 | 0,8     | 0,8     | 0,8     | 0,8     |
| Composé polyaminé <u>1</u> *                                                       | 0       | 0       | 3,3     | 2,7     |
| Composé polyaminé <u>2</u> *                                                       | 0       | 4,7     | 0       | 0,8     |
| Ammoniaque*<br>Solution à 41.15% m.a.                                              | 2,7     | 0       | 0       | 0       |
| Eau déminéralisée                                                                  | Qsp 100 | Qsp 100 | Qsp 100 | Qsp 100 |

\* les 4 compositions contiennent  $3,16 \cdot 10^{-2}$  mol% d'agents alcalins avant mélange:



Chacune des compositions 1 à 4 décrites ci-dessus est mélangée poids pour poids avec une composition oxydante (oxydant 20V) selon le tableau ci-dessous

5

Tableau 2: Composition oxydante

| Ingrédients                                                                            | Quantité % g |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| MELANGE ALCOOL CETYLSTEARYLIQUE / ALCOOL CETYLSTEARYLIQUE OXYETHYLENE (30 OE)          | 2,85         |
| MONOETHANOLAMIDE D'ACIDE ALKYL (C13/C15 70/30 50 % LINEAIRE) ETHER CARBOXYLIQUE (2 OE) | 0,85         |
| GLYCERINE                                                                              | 0,5          |
| PYROPHOSPHATE TETRA-SODIQUE, 10 H <sub>2</sub> O                                       | 0,02         |
| DISODIUM TIN HEXAHYDROXIDE                                                             | 0,04         |
| ACIDE DIETHYLENE TRIAMINE PENTACETIQUE, SEL PENTASODIQUE EN SOLUTION AQUEUSE A 40 %    | 0,15         |

|                                                                 |         |
|-----------------------------------------------------------------|---------|
| PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION A 50 % (EAU OXYGENEE 200 VOL.) | 12      |
| ACIDE PHOSPHORIQUE                                              | pH = 8  |
| Eau déminéralisée                                               | Qsp 100 |

Le mélange est appliqué sur mèches de cheveux caucasiens châains, à raison de 10g de mélange par gramme de cheveux, pendant 30 minutes à 27°C.

A l'issue du temps de pose, les mèches sont rincées puis shampooinées.

5

## RESULTATS

Evaluation olfactive des différents mélanges

10 A l'application sur les fibres kératiniques, les compositions 2 à 4 contenant les composés polyaminés selon l'invention ne dégagent pas d'odeur d'ammoniaque, alors qu'avec la composition 1 comparative le dégagement d'ammoniaque est important.

Evaluation de l'éclaircissement

15 L'éclaircissement est évalué visuellement dans une boîte à lumière CMB2028 et colorimétriquement avec un spectrocolorimètre MINOLTA CM2600D.

Visuellement, l'éclaircissement obtenu avec les composés diamminés est équivalent, voire supérieur, à celui obtenu avec l'ammoniaque.

Les données colorimétriques sont comparables entre l'art antérieur et l'invention.

20

| Type d'évaluation                                      | Composition 1<br>Comparatif | Composition 2<br>Invention | Composition 3<br>Invention | Composition 4<br>Invention |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Eclaircissement visuel<br>par rapport au<br>comparatif | /                           | =                          | >                          | >                          |
| Données<br>colorimétriques                             |                             |                            |                            |                            |
| L*                                                     | 26.33                       | 26.45                      | 27.05                      | 27.71                      |
| dE*ab                                                  | 5.84                        | 6.08                       | 7.67                       | 7.65                       |

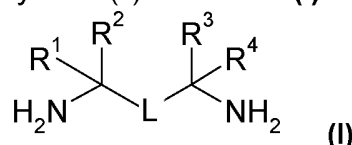
## CONCLUSION

Les essais réalisés illustrent parfaitement la supériorité de l'invention par rapport à comparatif : les composés polyaminés permettent d'obtenir un éclaircissement équivalent à  
25 celui de l'ammoniaque voire supérieur, sans problème d'inconfort olfactif.

## REVENDECATIONS

1. Procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, par application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant :

i) un ou plusieurs composé(s) polyaminé(s) de formule (I) :



Ainsi que ses sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, ses isomères optiques, géométriques, et ses solvates tels que les hydrates ;

Formule (I) dans laquelle :

- $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$ , identiques ou différents, représentent : a) un atome d'hydrogène ou b) un groupe  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii)  $(\text{di})(\text{C}_1\text{-C}_6)$ (alkyl)amino, iii)  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkoxy, iv) carboxy –  $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , v) hétérocyclique, et vi) sulfonate  $-\text{SO}_3\text{H}$  ;
- $\text{L}$  représente une chaîne hydrocarbonée divalente, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence saturée, qui comprend de 2 à 12 atomes de carbone, ladite chaîne étant interrompue et/ou terminée par a) un ou plusieurs hétéroatomes non contigus choisis parmi oxygène, soufre,  $\text{N}(\text{R}^5)$  et  $\text{C}(\text{X})$ , ainsi que b) les combinaisons entre le groupe  $\text{C}(\text{X})$  et lesdits hétéroatomes tels que  $-\text{N}(\text{R}_5)\text{-C}(\text{X})-$ ,  $-\text{C}(\text{X})\text{-N}(\text{R}_5)-$ ,  $-\text{N}(\text{R}_5)\text{-C}(\text{X})\text{-N}(\text{R}_5)-$ ,  $-\text{O-C}(\text{X})-$ ,  $-\text{C}(\text{X})\text{-O-}$ , ladite chaîne étant éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii)  $(\text{di})(\text{C}_1\text{-C}_6)$ (alkyl)amino, iii)  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkoxy, iv) carboxy, v) hétérocyclique et vi) sulfonate ; et
- $\text{X}$  représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe  $\text{N}(\text{R}^6)$  avec, en particulier  $\text{X}$  représente un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence d'oxygène ;
- $\text{R}^5$  représente un groupe  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii)  $(\text{di})(\text{C}_1\text{-C}_6)$ (alkyl)amino, iii)  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkoxy, iv) carboxy, v) hétérocyclique et vi) sulfonate ;
- $\text{R}^6$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkyle ;

et

ii) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s).

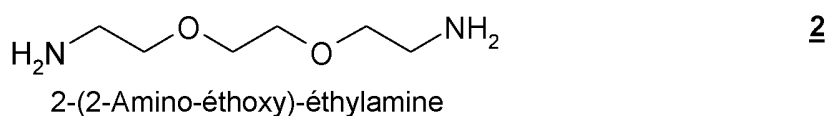
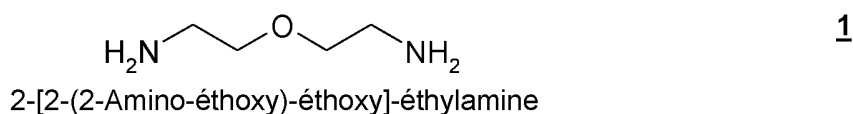
2. Procédé selon la revendication précédente dans lequel i) le ou les composé(s) polyaminé(s) de formule (I) est(sont) tel(s) que  $\text{L}$  représente une chaîne en  $(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkylène (préférentiellement  $(\text{C}_2\text{-C}_8)$ alkylène), interrompue et/ou terminée par de 1 à 5 atomes d'oxygène, de préférence interrompue par de 1 à 3 atomes d'oxygène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel i) le ou les composé(s)

polyaminé(s) de formule (I) est(sont) tel(s) que L représente une chaîne en (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène linéaire, interrompue par de 1 à 3 atomes d'oxygène.

4. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel i) le ou les composé(s) polyaminé(s) de formule (I) est(sont) tel(s) que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent : a) un atome d'hydrogène ou b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent un atome d'hydrogène.

5. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel i) le ou les composé(s) polyaminé(s) de formule (I) est(sont) choisi(s) parmi les composés suivants :



6. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel ii) agent(s) oxydant(s) chimique(s) choisi(s) parmi : a) le peroxyde d'hydrogène ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène tel(s) que :

a-1) le peroxyde d'urée ;

a-2) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène tels que le polyvinylpyrrolidone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en particulier se présentant sous forme de poudres et les autres complexes polymériques ;

a-3) les oxydases produisant du peroxyde d'hydrogène en présence d'un substrat adéquat;

a-4) les peroxydes de métaux générant dans l'eau du peroxyde d'hydrogène comme le peroxyde de calcium, peroxyde de magnésium;

a-5) les perborates ; ou

a-6) les percarbonates.

7. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel ii) le ou les agent(s) oxydant(s) chimique(s) est(sont) choisi(s) parmi le peroxyde d'hydrogène ou le ou les système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, de préférence peroxyde d'hydrogène, qui représente(nt) en particulier de 0,1 à 50 % en poids, de préférence de 0,5 à 20 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 1 à 15 % en poids, par rapport au poids de la composition exprimé en peroxyde d'hydrogène par rapport au poids total de la composition cosmétique le(s) contenant.

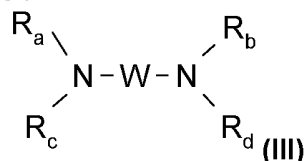
8. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la

composition cosmétique comprend en outre iii) un ou plusieurs corps gras, de préférence, le ou les corps gras est(sont) choisi(s) parmi les huiles de vaseline ou de paraffine, les polydécènes, les esters liquides à température ambiante et à pression atmosphérique d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides à température ambiante et à pression atmosphérique et les acides gras liquides à température ambiante et à pression atmosphérique ou leurs mélanges ; de préférence une ou plusieurs huiles dans une teneur comprise entre 0,1 et 80 % en poids, en particulier entre 1 % et 60 % en poids, de préférence entre 5 % et 40 %, plus particulièrement entre 10 % et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition comprenant i), ii) et iii).

9. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition cosmétique comprend en outre iv) un ou plusieurs tensioactif(s) en particulier non ionique(s) de préférence choisi(s) parmi :

- les alcools gras (poly)éthoxylés ;
- les alcools gras glycérolés ; et
- les alkylpolyglycosides.

10. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition cosmétique comprend en outre v) un ou plusieurs agents alcalins additionnels qui sont choisis parmi i) les (bi)carbonates, ii) l'ammoniaque, iii) les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés iv) les amines grasses éventuellement oxyalkylénées v) les hydroxydes minéraux ou organiques, vi) les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, vii) les acides aminés de préférences basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'histidine, et viii) les composés de formule (III) différents des composés polyaminés de formule (I) tels que définis précédemment de formule suivante :



Formule (III) dans laquelle W est un radical divalent (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylène éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxy ou au moins un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle et/ou éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome tel que l'oxygène, le soufre ou par un groupe -N(R<sub>e</sub>)- ; R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> et R<sub>e</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle préférentiellement W représente un radical propylène.

11. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit procédé est mis en œuvre en l'absence d'ammoniaque et/ou de monoéthanolamine.

12. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 9 et 11 dans lequel ledit

procédé est mis en œuvre en l'absence d'agent alcalin autre que le(s) composé(s) polyaminé(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 à 5.

5        **13.** Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit procédé est mis en œuvre en l'absence d'agent réticulant.

10        **14.** Procédé d'éclaircissement des fibres kératiniques selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit procédé est mis en œuvre en l'absence de colorant.

15        **15.** Utilisation d'un ou plusieurs composé(s) polyaminé(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 à 5, associé(s) à ii) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 6 ou 7 ; et optionnellement iii) un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) dans la revendication 8, et/ou iv) un ou plusieurs tensioactif(s) que défini(s) dans la revendication 9 et/ou v) un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) additionnel(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 10 pour colorer et/ou éclaircir les fibres kératiniques, notamment humaines, telles que les cheveux.

20        **16.** Utilisation selon la revendication précédente en l'absence d'agent réticulant en particulier d'acide maléique.

25        **17.** Utilisation selon la revendication 15 ou 16 en l'absence d'ammoniaque et/ou de monoéthanolamine.

30        **18.** Utilisation selon une quelconque des revendications 15 à 17 en l'absence d'agent alcalin autre que le(s) composé(s) polyaminé(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 à 5.

35        **19.** Utilisation selon une quelconque des revendications 15 à 18 en l'absence de colorant pour l'éclaircissement des fibres kératiniques.

40        **20.** kit ou dispositif à plusieurs compartiments séparés comprenant i) un ou plusieurs composé(s) polyaminé(s) de formule (I) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1 à 5, associé(s) à ii) un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) tel(s) que défini(s) dans une quelconque des revendications 1, 6 ou 7 ; et optionnellement iii) un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) dans la revendication 8, et/ou iv) un ou plusieurs tensioactif(s) que défini(s) dans la revendication 9 et/ou v) un ou plusieurs agent(s) alcalin(s) additionnel(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 10.



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 818463  
FR 1562907

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                     | Revendication(s)<br>concernée(s) | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                                                  |                                  |                                                                      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | US 2012/325256 A1 (TAN SILIU [US] ET AL)<br>27 décembre 2012 (2012-12-27)<br>* page 1, alinéa 5-8 *<br>* page 2, alinéa 20-21 *<br>* page 5, alinéa 60-63 *<br>* exemple *<br>----- | 1-20                             | A61K8/41<br>A61K8/22<br>A61K8/84<br>A61K8/92<br>A61Q5/08<br>A61Q5/10 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | US 2 412 209 A (DICKEY JOSEPH B ET AL)<br>10 décembre 1946 (1946-12-10)<br>* colonne 2, ligne 27; exemple 1 *<br>-----                                                              | 1-20                             |                                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | EP 1 196 525 A1 (PROCTER & GAMBLE [US])<br>17 avril 2002 (2002-04-17)<br>* alinéas [0005], [0022]; exemple 2 *<br>-----                                                             | 1-20                             |                                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | EP 1 403 246 A1 (BAYER POLYMERS LLC [US];<br>BAYER AG [DE]) 31 mars 2004 (2004-03-31)<br>* le document en entier *<br>-----                                                         | 1-20                             |                                                                      |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                     |                                  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)                              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                     |                                  | A61K<br>A61Q                                                         |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                     | Examineur                        |                                                                      |
| 19 mai 2016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                     | Ruckebusch, Virginie             |                                                                      |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>.....<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |                                                                                                                                                                                     |                                  |                                                                      |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE****RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1562907 FA 818463**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-05-2016**

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

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)                                                                                                                                                         | Date de<br>publication                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 2012325256 A1                                | 27-12-2012             | AUCUN                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                        |
| US 2412209 A                                    | 10-12-1946             | AUCUN                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                        |
| EP 1196525 A1                                   | 17-04-2002             | AT 432971 T<br>AU 6096800 A<br>BR 0012507 A<br>CA 2378903 A1<br>CN 1374997 A<br>EP 1196525 A1<br>JP 5085000 B2<br>JP 2003505536 A<br>MX PA02000634 A<br>WO 0105924 A1                           | 15-06-2009<br>05-02-2001<br>02-04-2002<br>25-01-2001<br>16-10-2002<br>17-04-2002<br>28-11-2012<br>12-02-2003<br>02-07-2002<br>25-01-2001               |
| EP 1403246 A1                                   | 31-03-2004             | AT 344232 T<br>CA 2442397 A1<br>DE 60309408 T2<br>DK 1403246 T3<br>EP 1403246 A1<br>ES 2275986 T3<br>JP 2004115523 A<br>KR 20040027397 A<br>MX PA03008732 A<br>PT 1403246 E<br>US 2004063893 A1 | 15-11-2006<br>26-03-2004<br>20-09-2007<br>26-02-2007<br>31-03-2004<br>16-06-2007<br>15-04-2004<br>01-04-2004<br>10-09-2004<br>31-01-2007<br>01-04-2004 |