

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 954 095

②1 N° d'enregistrement national : **09 59392**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/06 (2006.01), A 61 K 8/37, A 61 Q 5/08, 5/10**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.12.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.06.11 Bulletin 11/25.

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 :

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

⑦2 Inventeur(s) : ASCIONE JEAN-MARC.

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

⑦4 Mandataire(s) : *L'OREAL.*

⑤4 **EMULSION INVERSE POUR LE TRAITEMENT DES CHEVEUX COMPRENANT UN ESTER GRAS LIQUIDE.**

⑤7 La présente invention a pour objet une émulsion E/H, caractérisée en ce qu'elle comprend:

(a) au moins 30 % en poids d'un ou plusieurs corps gras choisis parmi les esters gras liquides;

(b) un ou plusieurs agents alcalinisants

Elle concerne de plus un procédé de coloration ou d'éclaircissement la mettant en oeuvre.

Un autre objet de l'invention est constitué par des dispositifs à deux compartiments renfermant dans l'un, une émulsion selon l'invention dans l'autre, une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants.

FR 2 954 095 - A1



EMULSION INVERSE POUR LE TRAITEMENT DES CHEVEUX COMPRENANT UN ESTER GRAS LIQUIDE

La présente invention a pour objet une émulsion de coloration ou
5 d'éclaircissement des fibres kératiniques humaines sous forme d'émulsion inverse
eau dans huile.

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
10 d'oxydation, habituellement un ou plusieurs bases d'oxydation éventuellement
associées à un ou plusieurs coupleurs.

En général, les 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
15 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
20 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.

On connaît également la coloration directe ou semi-permanente. Le procédé
classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres
25 kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes,
ayant une affinité pour les fibres, à laisser pauser, puis à les rincer.

Les colorants directs généralement employés sont choisis parmi les colorants
directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques,
méthiniques, azométhiniques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou
30 triarylméthaniques.

Ce type de procédé ne nécessite pas l'emploi d'un agent oxydant pour
développer la coloration. Cependant, il n'est pas exclu d'en mettre en œuvre afin
d'obtenir avec la coloration, un effet d'éclaircissement. On parle alors de coloration
directe ou semi-permanente en conditions éclaircissantes.

Les procédés de coloration permanente ou encore semi-permanente en conditions éclaircissantes, consistent donc à employer avec la composition tinctoriale, une composition aqueuse comprenant au moins un agent oxydant, en condition de pH alcalin dans la grande majorité des cas. Cet agent oxydant a entre autre 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. Ainsi, pour un éclaircissement relativement faible, l'agent oxydant est généralement le peroxyde d'hydrogène. Lorsqu'un éclaircissement plus important est recherché, on met habituellement en œuvre des sels peroxygénés, comme des persulfates par exemple, en présence de peroxyde d'hydrogène.

Il existe un besoin d'avoir une efficacité satisfaisante des produits d'éclaircissement et de coloration, notamment en terme de pouvoir éclaircissant ou d'intensité de coloration et/ou de sélectivité, tout en diminuant les effets néfastes liés à la présence simultanée d'agents alcalins et d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, notamment en diminuant la dégradation des fibres kératiniques et en réduisant les désagréments liés à l'odeur des agents alcalins mis en œuvre comme l'ammoniaque et les amines.

On cherche donc à augmenter les effets des agents alcalins et/ou des agents oxydants tout en ayant une efficacité tinctoriale ou éclaircissante maximale sur les fibres kératiniques.

Ce but et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet une émulsion inverse eau dans huile E/H comprenant (a) au moins 30 % en poids d'un ou plusieurs corps gras choisis parmi les esters gras liquides; et (b) un ou plusieurs agents alcalinisants.

Elle concerne également un procédé de traitement des fibres kératiniques humaines à partir de l'émulsion de l'invention.

L'invention a de même pour objet un dispositif à deux compartiments comprenant dans l'un des compartiments l'émulsion inverse de l'invention et dans l'autre, une composition renfermant un ou plusieurs agents oxydants .

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

Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine.

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 ; soit $1,013 \cdot 10^5$ Pa) (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 solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, l'éthanol ou le benzène.

Dans le cadre de l'invention, les corps gras ne comportent pas de fonction acide carboxylique COOH ou COO-.

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

L'émulsion inverse selon l'invention est une émulsion eau-dans-huile (E/H) comprenant au moins 30 % en poids d'une ou plusieurs corps gras choisis parmi un ou plusieurs esters gras liquides à 25°C et à pression atmosphérique .

Les émulsions E/H ou émulsions inverses selon l'invention sont des émulsions vraies à distinguer des microémulsions qui sont des systèmes thermodynamiquement stables contrairement aux émulsions vraies.

La taille des gouttelettes de la phase dispersée des émulsions utiles dans l'invention est de préférence comprise entre 10 nm et 100 µm et de préférence entre 200nm et 50µm. Il s'agit du diamètre moyen D(3,2) mesurable notamment à l'aide d'un granulomètre laser.

Par esters gras liquide , on entend, un ester non oxyalkyléné issu d'un acide gras et/ou d'un alcool gras et liquide à la température ordinaire (25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg ; soit $1,013 \cdot 10^5$ Pa).

Les esters gras liquides sont de préférence les esters liquides de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆ et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆, le nombre total d'atomes de carbone des esters étant supérieur ou égal à 10.

De préférence pour les esters de monoalcools l'un au moins de l'alcool ou de l'acide dont sont issus les esters de l'invention est ramifié.

Parmi les monoesters de monoacides et de monoalcools, on peut citer les palmitates d'éthyle et d'isopropyle les myristates d'alkyles tels que le myristate

d'isopropyle, d'éthyle, le stéarate d'isocétyle, l'isononanoate d'éthy2hexyle, le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isostéaryle.

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 non
5 sucres di, tri, tétra ou pentahydroxy en C_4 - C_{26} .

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ;le sébacate de di(2éthylhexyle) ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ;l'adipate de di(2éthylhexyle) ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de di(2éthylhexyle) ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisocétyle
10 ;citrate de trisostéaryle trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisononate de diéthylène glycol .

L'émulsion de l'invention peut également comprendre, à titre d'ester gras liquide , des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C_6 - C_{30} , de préférence en C_{12} - C_{22} . Il
15 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
20 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
25 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,
30 béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linoléate, 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, linoléate, 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.

Enfin on peut aussi utiliser les esters naturels ou synthétiques de mono, di ou triacides avec le glycérol.

Parmi ceux-ci on peut citer les huiles végétales.

Comme huiles d'origine végétale ou triglycérides synthétiques, utilisables dans l'émulsion de l'invention à titre d'esters gras liquides, on peut citer par exemple :

- les huiles triglycérides d'origine végétale ou synthétique, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, 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, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité.

De préférence on utilisera à titre d'esters selon l'invention des esters gras liquides issus de monoalcools. Les myristate ou palmitate d'isopropyle sont particulièrement préférés.

La concentration en esters gras liquides dans l'émulsion de l'invention peut varier de 30% à 90%, de préférence de 30 à 75%, encore plus préférentiellement de 30 à 60%, mieux de 30 à 55%, encore mieux de 35 à 55% par rapport au poids total de l'émulsion.

Les émulsions de l'invention peuvent comprendre un ou plusieurs autres corps gras additionnels.

Plus particulièrement, les corps gras additionnels sont choisis parmi les hydrocarbures, les huiles fluorées, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras solides, les cires non siliconées, les silicones.

Les hydrocarbures peuvent être choisis parmi :

- les alcanes inférieurs en C₆-C₁₆ linéaires ou ramifiés, éventuellement cycliques. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, l'undécane, le dodécane, le tridécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isododécane et l'isodécane.

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale animale ou synthétique de plus de 16 atomes de carbone, tels que les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam[®], le squalane. Dans une variante préférée le ou les hydrocarbures liquides sont choisis parmi les huiles de paraffine ou l'huile de vaseline.

Les huiles fluorées peuvent être choisies parmi le perfluorométhylcyclopentane et le 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[®]" par la Société Atochem ; le nonafluorométhoxybutane 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 sont plus particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, 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 ou l'alcool linoléique.

En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras additionnels, avantageusement différents des triglycérides mentionnés ci-dessus ; on peut citer notamment les esters solides issus d'acides gras en C₉-C₂₆ et d'alcools gras en C₉-C₂₆.

Parmi ces esters, on peut citer le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; l'octanoate de stéaryle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; le stéarate de myristyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; les myristates d'alkyles tels que le myristate de cétyle, de mirystyle, de stéaryle ; le stéarate d'hexyle.

Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C₄-C₂₂ et d'alcools en C₁-C₂₂ et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C₂-C₂₆.

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 ; le maléate de dioctyle ;

Parmi tous les esters additionnels cités ci-dessus, on préfère utiliser les
5 palmitates de myristyle, de cétyle, de stéaryle, les myristates d'alkyles tels que le myristate de cétyle, le myristate de stéaryle myristyle,..

La cire ou les cires (non siliconées) sont choisies notamment parmi la cire de
Carnauba, la cire de Candellila, 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
10 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
15 polyoléfinés en général.

Les silicones utilisables 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
20 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.

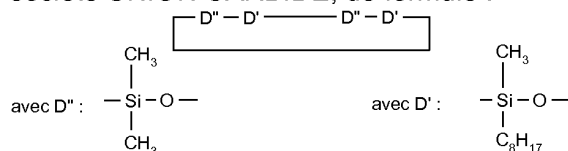
25 Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter
NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press. Elles
peuvent être volatiles ou non volatiles.

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies
parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre $60^{\circ}C$ et $260^{\circ}C$, et plus
30 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 $5.10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 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 gommes 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 $60\ 000 \text{ mm}^2/\text{s}$;

- 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
5 série 48 de la société RHODIA.

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 (C₁-C₂₀) siloxanes.

Les gommes de silicone utilisables conformément à l'invention sont notamment
10 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
15 chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécane ou leurs mélanges.

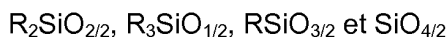
Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

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

- 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
25 moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;

- 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
30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m²/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5.10⁻⁶m²/s. Ce produit 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 :



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 C₁-C₄, plus particulièrement méthyle.

5 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.

10 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.

15 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.

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

20 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°C.

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

- 25
- . les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;
 - . 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

30 PH1000 ;

 - . certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 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 C₆-C₂₄ tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C₁₂)-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 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 C₁-C₄ ;

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

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

Les corps gras additionnels sont de préférence choisis parmi les hydrocarbures, les alcools gras, les esters d'acide gras solides, les esters d'alcool gras, les huiles non siliconées végétales ou synthétiques, les silicones.

De préférence, les corps gras additionnels sont choisis parmi les hydrocarbures liquides, les alcools gras liquides ou leurs mélanges.

L'émulsion selon l'invention peut présenter une teneur en corps gras additionnels variant de 0,1 à 40 % en poids, encore plus préférentiellement de 0,5 à 25 % en poids, mieux de 1 à 20 % en poids par rapport au poids de l'émulsion.

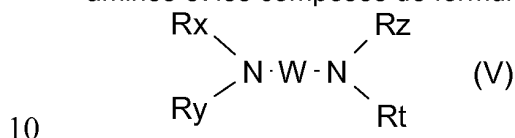
L'émulsion de l'invention comprend un agent alcalinisant. Cet agent peut être choisi parmi les agents alcalins minéraux ou organiques ou hybrides ou leurs mélanges.

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

Le ou les agents alcalins organiques sont de préférence choisis parmi les amines organiques dont le pK_b 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_b correspondant à la fonction de basicité la plus élevée.

5 A titre de composés hybrides on peut mentionner les sels des amines citées précédemment avec des acides comme l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique.

Le ou les agents alcalins organiques sont par exemple choisis parmi les alcanolamines, les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste alkylène en C₁-C₆ éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; Rx, Ry, Rz et Rt, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆, aminoalkyle en C₁-C₆.

15 On peut citer à titre d'exemple de telles amines, le 1,3 diaminopropane, le 1,3 diamino 2 propanol, la spermine, la spermidine.

Par alcanolamine on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en C₁-C₈ porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxyle.

20 Conviennent en particulier à la réalisation de l'invention les alcanolamines telles que les mono-, di- ou tri- alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C₁-C₄.

A titre d'exemple, on peut citer la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N-diméthylaminoéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylaminométhane.

25

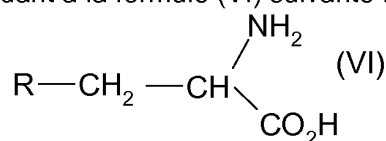
Plus particulièrement, les acides aminés utilisables sont d'origine naturelle ou de synthèse, sous leur forme L, D, ou racémique et comportent au moins une fonction acide choisie plus particulièrement parmi les fonctions acides carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques ou phosphoriques. Les acides aminés peuvent se trouver sous forme neutre ou ionique.

30

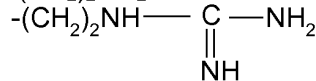
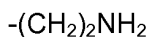
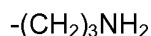
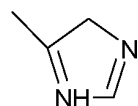
A titre d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine, la N-phénylalanine, la proline, la serine, la taurine la thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine.

De manière avantageuse, les acides aminés sont des acides aminés basiques comprenant une fonction amine supplémentaire éventuellement incluse dans un cycle ou dans une fonction uréido.

De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (VI) suivante :



où R désigne un groupe choisi parmi :



15

Les composés correspondants à la formule (VI) sont l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les amines organiques de type hétérocycliques. On peut en particulier citer, outre l'histidine déjà mentionnée dans les acides aminés, la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, le benzimidazole.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les dipeptides d'acides aminés. A titre de dipeptides d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer la carnosine, l'anserine et la baleine.

L'amine organique est choisie parmi les composés comportant une fonction guanidine. A titre d'amines d'amines de ce type utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer outre l'arginine déjà mentionnée à titre d'acide aminé, la créatine, la créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la glycoamine, la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-

guanidinopropionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)methyl]amino)ethane-1-sulfonique.

A titre de composés hybrides on peut mentionner en particulier utiliser le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine.

5 L'émulsion de l'invention contient de préférence une ou plusieurs alcanolamines et/ou un ou plusieurs acides aminés basiques. Selon un mode de réalisation, elle contient une ou plusieurs alcanolamines, par exemple la monoéthanolamine.

10 Selon un mode de réalisation particulier, l'émulsion inverse contient en tant qu'agents alcalins au moins une amine organique, de préférence au moins une alkanolamine. Lorsque l'émulsion contient plusieurs agents alcalins dont une alkanolamine et de l'ammoniaque ou un de ses sels, la ou les amines organiques sont de préférence majoritaire en poids par rapport à la quantité ammoniac.

15 Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, lorsque l'émulsion inverse contient de l'ammoniaque, elle contient également une ou plusieurs alcanolamines, et la quantité pondérale d'alcanolamine(s) dans l'émulsion est supérieure à la quantité pondérale d'ammoniac dans cette même composition.

Selon un autre mode de réalisation préféré de la présente invention, l'émulsion (A) ne contient pas d'ammoniaque.

20 De manière avantageuse, l'émulsion selon l'invention présente une teneur en agent(s) alcalinisant(s), variant de 0,01 à 30 % en poids, de préférence de 0,1 à 20 % en poids par rapport au poids de l'émulsion.

25 Selon un mode de réalisation particulier, le rapport pondéral esters gras liquide(s)/ agent(s) alcalinisant(s)] est de préférence supérieur ou égal à 5, mieux supérieur ou égal à 10. Préférentiellement ce rapport varie de 5 à 40, encore plus préférentiellement de 10 à 25.

Selon une variante, l'émulsion inverse de la présente invention comprend au moins un colorant d'oxydation et/ou un colorant direct.

Les colorants d'oxydation sont en général choisis parmi les bases d'oxydation et les coupleurs.

30 A titre d'exemple, les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine,

la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-
 5 (β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl
 10 paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl
 15 paraphénylènediamine, le 2-β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

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

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-
 25 bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-
 30 diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino

2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido
5 2-amino phénol, et leurs sels d'addition.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la
10 (4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on
15 peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-
20 éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;
25 le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs sels d'addition.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375
30 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

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

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

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

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

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

L'émulsion selon l'invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture des fibres kératiniques.

Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

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

Les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

La ou les bases d'oxydation représentent chacune avantageusement de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

La teneur en coupleur(s), s'il(s) est(sont) présent(s), représente chacun avantageusement de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Les colorants directs pouvant être utilisés sont par exemple les colorants synthétiques ou naturels, choisis parmi les espèces ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.

A titre d'exemple de colorants directs particulièrement convenables, on peut
 5 citer les colorants nitrés de la série benzénique ; les colorants directs azoïques ;
 azométhiniques ; méthiniques ; les azacarbocyanines comme les
 tétraazacarbocyanines (tétraazapentaméthines) ; les colorants directs quinoniques et
 en particulier anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques ; les
 colorants directs aziniques ; xanthéniques ; triarylméthaniques ; indoaminiques ;
 10 indigoïdes ; phtalocyanines, porphyrines et les colorants directs naturels, seuls ou en
 mélanges. En particulier, on peut citer les colorants directs azoïques ; méthiniques ;
 carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-(hétéro)aryle méthanes ; les
 porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en
 mélanges.

15 Parmi les colorants directs benzéniques utilisables selon l'invention, on peut
 citer de manière non limitative les composés suivants :

- 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- 1-amino-2 nitro-4-β- hydroxyéthylaminobenzène
- 20 - 1-amino-2 nitro-4-bis(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1,4-bis(β -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène
- 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-(β-hydroxyéthylamino)-benzène
- 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 25 - 1-amino-3-méthyl-4-β-hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
- 1-amino-2-nitro-4-β-hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
- 1,2-diamino-4-nitrobenzène
- 1-amino-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1,2-bis-(β-hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
- 30 - 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène

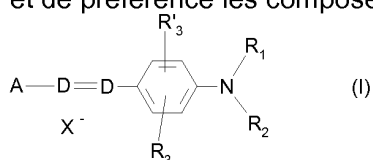
- 1-β-hydroxyéthoxy-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Méthoxy-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1-β-hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1-β,γ-dihydroxypropoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 5 - 1-β-hydroxyéthylamino-4-β,γ-dihydroxypropoxy-2-nitrobenzène
- 1-β,γ-dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1-β-hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1-β-hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
- 1-β-aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- 10 - 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-6-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
- 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.

15

Parmi les colorants directs azoïques, azométhines, méthines ou tétraazapentaméthines utilisables selon l'invention on peut citer les colorants cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP 714954 ; FR 2189006, FR 2285851, FR-2140205, EP 1378544, EP 1674073.

20

Ainsi, on peut tout notamment citer les colorants suivants de formules (I) à (IV), et de préférence les composés de formules (I), (II), (III) et (III') :



dans laquelle :

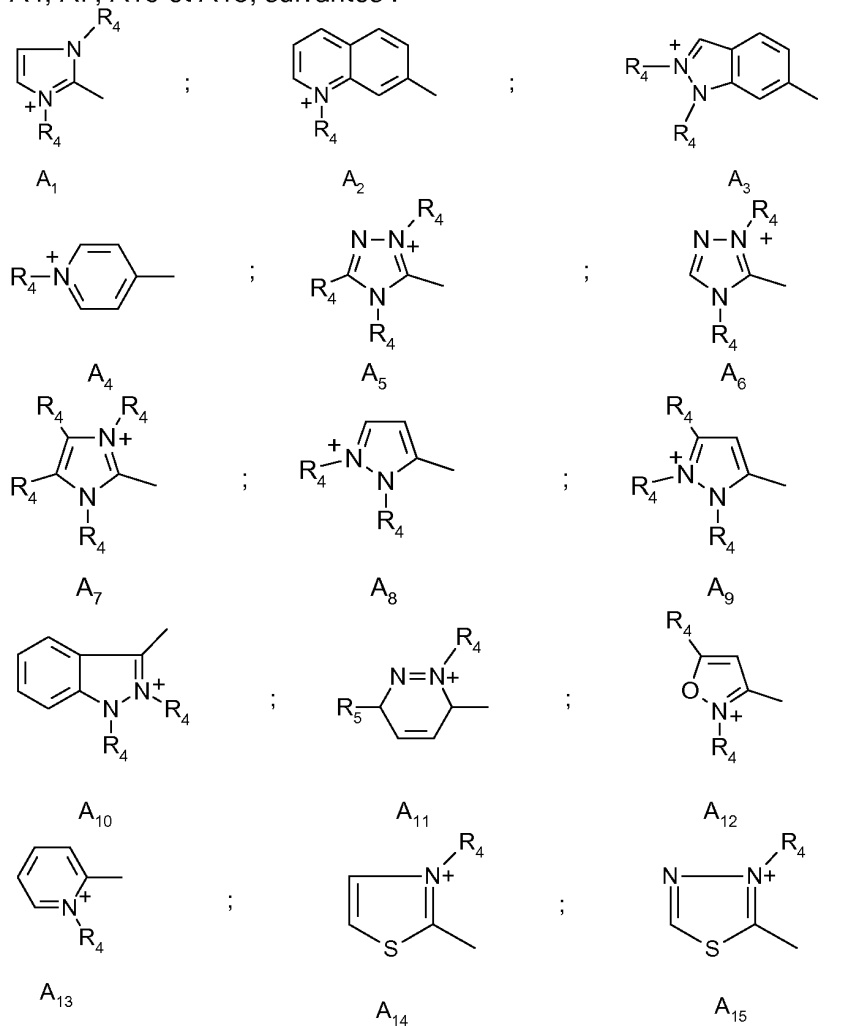
- 25 D représente un atome d'azote ou le groupement -CH, de préférence un atome d'azote,
- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH₂ ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement
- 30 oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄ ; un radical 4'-aminophényle,

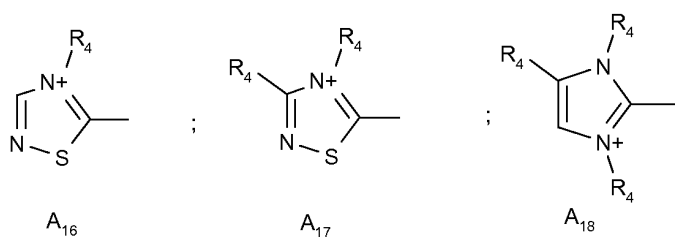
R_3 et R'_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alkyl en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou acétyloxy,

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

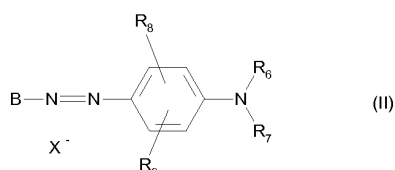
5

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A18, et de préférence A1, A4, A7, A13 et A18, suivantes :





dans lesquelles R_4 représente un radical alkyle en C_1-C_4 pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R_5 représente un radical alcoxy en C_1-C_4 ;



5

dans laquelle :

R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

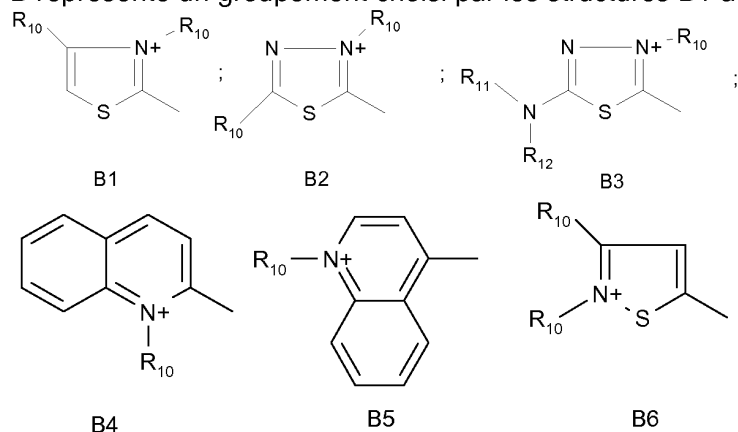
R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical $-CN$ ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec

10 R_6 un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ,

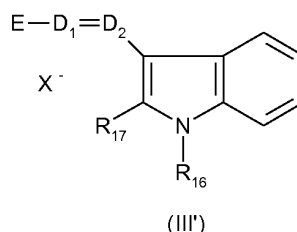
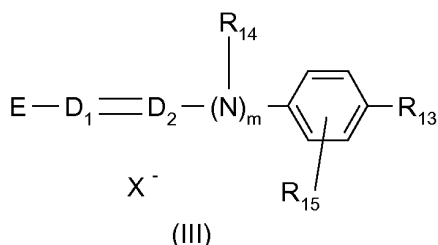
R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , un radical $-CN$,

15 X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

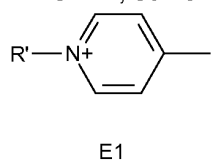
B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



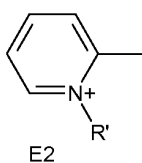
dans lesquelles R_{10} représente un radical alkyle en C_1-C_4 , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;



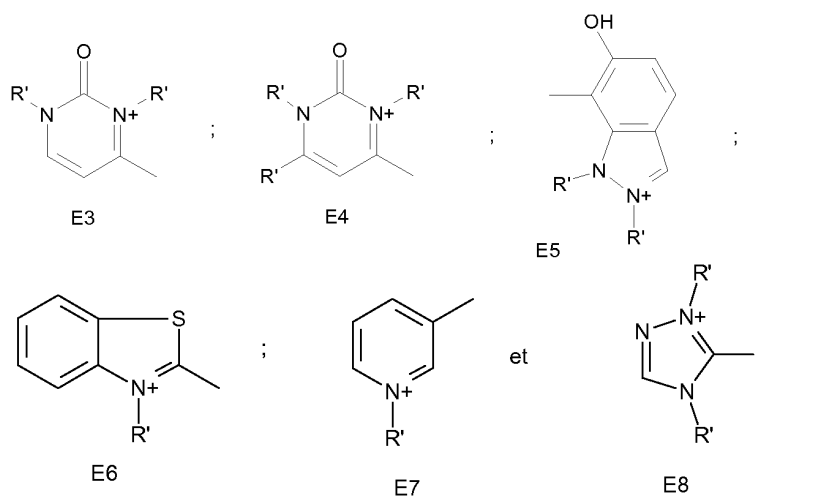
- 5 dans lesquelles :
- R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1-C_4 , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,
- R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou
- 10 substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_4 ,
- R_{15} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,
- R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,
- 15 D_1 et D_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,
- $m = 0$ ou 1 ,
- étant entendu que lorsque R_{13} représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement -CH et $m = 0$,
- 20 X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,
- E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8, et de préférence E1, E2 et E7, suivantes :



;



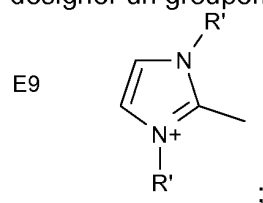
;



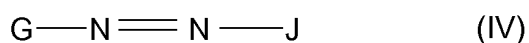
dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;

lorsque m = 0 et que D₁ représente un atome d'azote, alors E peut également

5 désigner un groupement de structure E9 suivante :

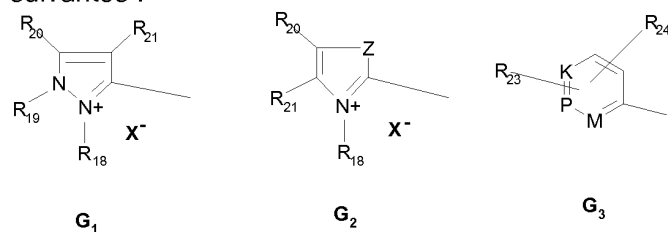


dans laquelle R' représente un radical alkyle en C₁-C₄.



10 dans laquelle :

le symbole G représente un groupement choisi parmi les structures G₁ à G₃ suivantes :



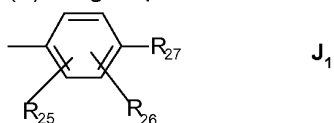
structures G₁ à G₃ dans lesquelles,

15 R₁₈ désigne un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor ;

- R₁₉ désigne un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle;
- R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle, ou forment ensemble dans G₁ un cycle benzénique substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou NO₂, ou forment ensemble
- 5 dans G₂ un cycle benzénique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou NO₂;
- R₂₀ peut désigner en outre un atome d'hydrogène;
- Z désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement -NR₁₉;
- M représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄),
- 10 ou -NR₂₂(X⁻)_r;
- K représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄),
- ou -NR₂₂(X⁻)_r;
- P représente un groupement -CH, -CR (R désignant alkyle en C₁-C₄),
- ou -NR₂₂(X⁻)_r; r désigne zéro ou 1;
- 15 R₂₂ représente un atome O⁻, un radical alcoxy en C₁-C₄, ou un radical alkyle en C₁-C₄;
- R₂₃ et R₂₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, un radical -NO₂;
- 20 X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate;
- sous réserve que,
- si R₂₂ désigne O⁻, alors r désigne zéro;
- si K ou P ou M désignent -N-alkyle C₁-C₄ X⁻, alors R₂₃ ou R₂₄ est ou non différent
- 25 d'un atome d'hydrogène;
- si K désigne -NR₂₂(X⁻)_r, alors M= P= -CH, -CR;
- si M désigne -NR₂₂(X⁻)_r, alors K= P= -CH, -CR;
- si P désigne -NR₂₂(X⁻)_r, alors K= M et désignent -CH ou -CR;
- si Z désigne un atome de soufre avec R₂₁ désignant alkyle en C₁-C₄, alors R₂₀ est
- 30 différent d'un atome d'hydrogène;
- si Z désigne -NR₂₂ avec R₁₉ désignant alkyle en C₁-C₄, alors au moins l'un des radicaux R₁₈, R₂₀ ou R₂₁ du groupement de structure G₂ est différent d'un radical alkyle en C₁-C₄;

le symbole J représente :

-(a) un groupement de structure J₁ suivante :

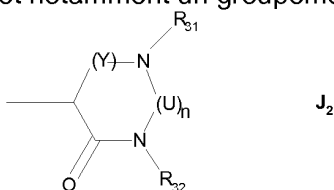


structure J₁ dans laquelle,

- 5 R₂₅ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, un radical -OH, -NO₂, -NHR₂₈, -NR₂₉R₃₀, -NHCOalkyle en C₁-C₄, ou forme avec R₂₆ un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;
- 10 R₂₆ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, ou forme avec R₂₇ ou R₂₈ un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre;
- 15 R₂₇ représente un atome d'hydrogène, un radical -OH, un radical -NHR₂₈, un radical -NR₂₉R₃₀;
- R₂₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical phényle;
- R₂₉ et R₃₀, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄;

20

-(b) un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons susceptible de renfermer d'autres hétéroatomes et/ou des groupements carbonylés et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, amino ou phényle, et notamment un groupement de structure J₂ suivante :



25

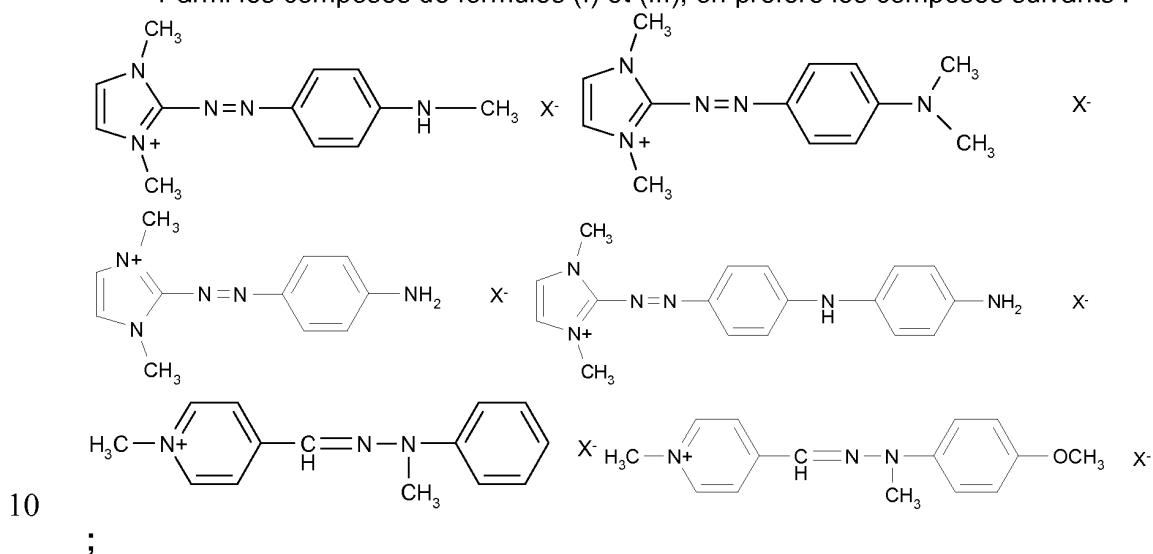
structure J₂ dans laquelle,

R₃₁ et R₃₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle;

Y désigne le radical $-\text{CO}-$ ou le radical $\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\equiv$;
 n = 0 ou 1, avec, lorsque n désigne 1, U désigne le radical $-\text{CO}-$.

Dans les structures (I) à (IV) définies ci-dessus le groupement alkyle ou alcoxy en C_1 -
 5 C_4 désigne de préférence méthyle, éthyle, butyle, méthoxy, éthoxy.

Parmi les composés de formules (I) et (III), on préfère les composés suivants :



On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants
 suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3e édition :

- 15 - Disperse Red 17
 - Basic Red 22
 - Basic Red 76
 - Basic Yellow 57
 - Basic Brown 16
 20 - Basic Brown 17
 - Disperse Black 9.

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-(β -hydroxyéthyl)
 aminobenzène.

Parmi les colorants directs quinoniques on peut citer les colorants suivants :

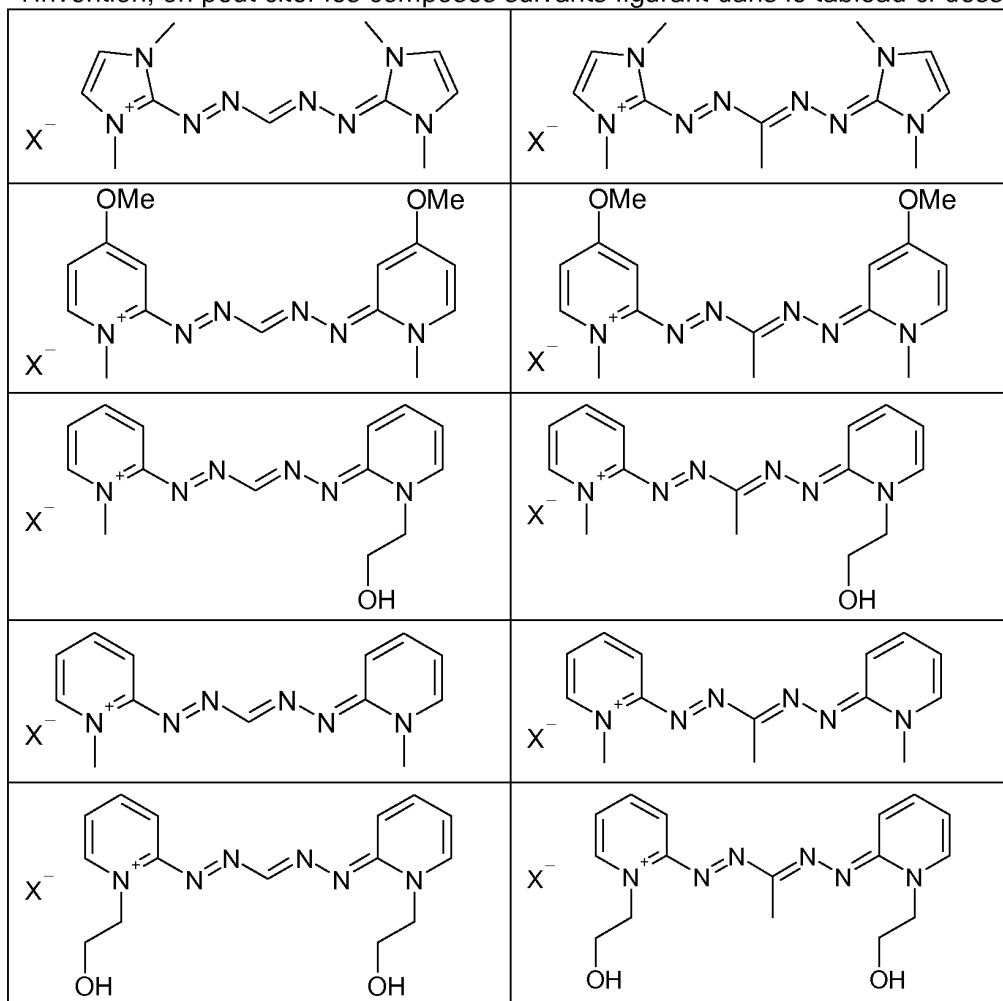
- 25 - Disperse Red 15

- Solvent Violet 13
 - Disperse Violet 1
 - Disperse Violet 4
 - Disperse Blue 1
 - 5 - Disperse Violet 8
 - Disperse Blue 3
 - Disperse Red 11
 - Disperse Blue 7
 - Basic Blue 22
 - 10 - Disperse Violet 15
 - Basic Blue 99
- ainsi que les composés suivants :
- 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone
 - 1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone
 - 15 - 1-Aminopropylaminoanthraquinone
 - 5-β-hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone
 - 2-Aminoéthylaminoanthraquinone
 - 1,4-Bis-(β,γ-dihydroxypropylamino)-anthraquinone.
- Parmi les colorants aziniques, on peut citer les composés suivants :
- 20 - Basic Blue 17
 - Basic Red 2.
- Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :
- Basic Green 1
 - 25 - Basic Violet 3
 - Basic Violet 14
 - Basic Blue 7
 - Basic Blue 26
- Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les
- 30 composés suivants :
 - 2-β-hydroxyéthylamino-5-[bis-(β-4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone
 - 2-β-hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone

- 3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine
- 3-N(3'-Chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine
- 3-[4'-N-(Ethyl,carbamyilméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

5

Parmi les colorants de type tétraazapentaméthiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants figurant dans le tableau ci-dessous :



X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate.

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

Les colorants directs peuvent être des colorants monochromophoriques (c'est-à-dire ne comprenant qu'un seul colorant) ou polychromophoriques, de préférence di- ou tri- chromophoriques ; les chromophores pouvant être identiques ou non, de la
10 même famille chimique ou non. A noter que qu'un colorant polychromophorique comprend plusieurs radicaux issus chacun d'une molécule absorbant dans le domaine visible entre 400 et 800 nm. De plus cette absorbance du colorant ne nécessite ni oxydation préalable de celui-ci, ni association avec d'autre(s) espèce(s) chimique(s).

Dans le cas de colorants polychromophoriques, les chromophores sont reliés
15 entre eux au moyen d'au moins un bras de liaison qui peut être cationique ou non.

De préférence, le bras de liaison est une chaîne alkyle en C₁-C₂₀, linéaire, ramifiée ou cyclique, éventuellement interrompue par au moins un hétéroatome (tel que l'azote, l'oxygène) et/ou par au moins un groupe en comprenant (CO, SO₂), éventuellement interrompue par au moins un hétérocycle condensé ou non avec un
20 noyau phényle et comprenant au moins un atome d'azote quaternisé engagé dans ledit cycle et éventuellement au moins un autre hétéroatome (tel que l'oxygène, l'azote ou le soufre), éventuellement interrompue par au moins un groupement phényle ou naphthyle substitué ou non, éventuellement interrompue par au moins un groupement ammonium quaternaire substitué par deux groupements alkyle en C₁-C₁₅
25 éventuellement substitués ; le bras de liaison ne comprenant pas de groupement nitro, nitroso ou peroxy.

Si les hétérocycles ou noyaux aromatiques (phényle ou naphthyle) sont substitués, ils le sont par exemple par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₈ éventuellement substitués par un groupement hydroxy, alcoxy en C₁-C₂, hydroxyalcoxy en C₂-C₄, acétylamino, amino substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ; un atome d'halogène ; un groupement hydroxyle ;

un radical alcoxy en C₁-C₂ ; un radical hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ; un radical amino ; un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄ éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle.

5 Parmi les colorants polychromophoriques, on peut citer plus particulièrement les colorants di- ou tri- chromophoriques azoïques et/ou azométhiniques (hydrazoniques), symétriques ou non, comprenant d'une part au moins un hétérocycle aromatique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement condensé, comprenant au moins un atome d'azote quaternisé engagé dans ledit hétérocycle et éventuellement au moins un autre hétéroatome (tel que l'azote, le soufre, l'oxygène),
10 et d'autre part, au moins un groupement phényle ou naphthyle, éventuellement substitué, éventuellement porteur d'au moins un groupement OR avec R représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement substitué en C₁-C₆, un noyau phényle éventuellement substitué, ou d'au moins un groupement N(R')₂ avec R' identiques ou non, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle
15 éventuellement substitué en C₁-C₆, un noyau phényle éventuellement substitué ; les radicaux R' pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle saturé à 5 ou 6 chaînons, ou bien encore l'un et/ou les deux radicaux R' peuvent former chacun avec l'atome de carbone du cycle aromatique placé en ortho de l'atome d'azote, un hétérocycle saturé à 5 ou 6 chaînons.

20 A titre d'hétérocycle cationique aromatique, on peut citer de préférence, les cycles à 5 ou 6 chaînons comprenant 1 à 3 atomes d'azote, de préférence 1 ou 2 atomes d'azote, l'un étant quaternisé ; ledit hétérocycle étant par ailleurs éventuellement condensé à un noyau benzénique. Il est à noter de même que l'hétérocycle peut éventuellement comprendre un autre hétéroatome différent de
25 l'azote, comme le soufre ou l'oxygène.

La liaison entre le bras de liaison, tel que défini précédemment, et chaque chromophore se fait en général au moyen d'un hétéroatome substituant le noyau phényle ou naphthyle ou au moyen de l'atome d'azote quaternisé de l'hétérocycle cationique.

30 Le colorant peut comprendre des chromophores identiques ou non.

A titre d'exemples de tels colorants, on pourra notamment se reporter aux demandes de brevets EP 1637566, EP 1619221, EP 1634926, EP 1619220, EP 1672033, EP 1671954, EP 1671955, EP 1679312, EP 1671951, EP167952, EP167971, WO 06/063866, WO 06/063867, WO 06/063868, WO 06/063869, EP

1408919, EP 1377264, EP 1377262, EP 1377261, EP 1377263, EP 1399425, EP 1399117, EP 1416909, EP 1399116, EP 1671560.

On peut aussi également mettre en œuvre des colorants directs cationiques cités dans les demandes EP 1006153, qui décrit des colorants comprenant deux
 5 chromophores de type anthraquinones reliés au moyen d'un bras de liaison cationique ; EP 1433472, EP 1433474, EP 1433471 et EP 1433473 qui décrivent des colorants dichromophoriques identiques ou non, reliés par un bras de liaison cationique ou non, ainsi que EP 6291333 qui décrit notamment des colorants comprenant trois chromophores, l'un d'eux étant un chromophore anthraquinone
 10 auquel sont reliés deux chromophores de type azoïque ou diazacarboyanine ou l'un de ses isomères.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs représentent plus particulièrement de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de l'émulsion, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids.

15 L'émulsion de l'invention comprend généralement un ou plusieurs tensioactifs.

De préférence, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques ou parmi les tensioactifs anioniques.

Les tensioactifs anioniques sont plus spécialement choisis parmi les sels (en particulier sels de métaux alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels
 20 d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de métaux alcalino-terreux comme le magnésium) des composés suivants :

- les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylaryl-polyéthersulfates, monoglycérides sulfates ;
- les alkylsulfonates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ;
- les alkylphosphates, les alkylétherphosphates ;
- les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ;
- les alkylsulfoacétates ;
- 30 - les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates ;
- les sels d'acides gras tels que les acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ;
- les sels d'acides d'alkyl D galactoside uroniques ;
- les acyl-lactylates ;

- les sels des acides alkyléther carboxyliques polyoxyalkylénés, des acides alkylaryléther carboxyliques polyoxyalkylénés, des acides alkylamidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène ;
- 5 - et leurs mélanges.

Il est à noter que le radical alkyle ou acyle de ces différents composés comporte avantageusement de 6 à 24 atomes de carbone, et de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryle désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle.

- 10 Les tensioactifs non ioniques sont plus particulièrement choisis parmi les tensioactifs non ioniques mono ou poly- oxyalkylénés, mono- ou poly- glycérolés. Les motifs oxyalkylénés sont plus particulièrement des motifs oxyéthylénés, oxypropylénés, ou leur combinaison, de préférence oxyéthylénés.

15 A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, on peut citer :

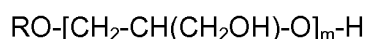
- les alkyl(C₈-C₂₄)phénols oxyalkylénés,
 - les alcools en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés,
 - les amides, en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés,
- 20 • les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols,
- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés,
 - les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non,

25 Les tensioactifs présentent un nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène de préférence allant de 1 à 100, , encore plus préférentiellement de 2 à 50 et de préférence de 2 à 30.

Conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés sont choisis parmi les alcools en C₈-C₃₀, oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène .

- 30 A titre d'exemple de tensioactifs non ioniques mono- ou poly- glycérolés, on utilise de préférence les alcools en C₈-C₄₀, mono- ou poly- glycérolés.

En particulier, les alcools en C₈-C₄₀ mono- ou poly- glycérolés correspondent à la formule suivante :



dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C₈-C₄₀, de préférence en C₈-C₃₀, et m représente un nombre allant de 1 à 30 et de préférence de 1 à 10.

5 A titre d'exemple de composés convenables dans le cadre de l'invention, on peut citer, l'alcool laurique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), l'alcool laurique à 1,5 moles de glycérol, l'alcool oléique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), l'alcool oléique à 2 moles de glycérol (Nom INCI : POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), l'alcool cétéarylique à 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique à 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique à 6 moles de glycérol, et l'octadécanol à 6 moles de glycérol.

L'alcool peut représenter un mélange d'alcools au même titre que la valeur de m représente une valeur statistique, ce qui signifie que dans un produit commercial peuvent coexister plusieurs espèces d'alcools gras polyglycérolés sous forme d'un mélange.

15 Parmi les alcools mono- ou poly-glycérolés, on préfère plus particulièrement utiliser l'alcool en C₈/C₁₀ à une mole de glycérol, l'alcool en C₁₀/C₁₂ à 1 mole de glycérol et l'alcool en C₁₂ à 1,5 mole de glycérol.

De préférence, le tensioactif est un tensioactif non ionique.

20 La teneur en tensioactifs dans l'émulsion représente plus particulièrement de 0,1 à 50 % en poids, de préférence de 0,5 à 30 % en poids par rapport au poids de l'émulsion.

L'émulsion peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration ou l'éclaircissement des cheveux, tels que des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges ; des agents antioxydants ; des agents de pénétration ; des agents séquestrants ; des parfums ; des agents dispersants ; des agents filmogènes ; des agents conservateurs ; des agents opacifiants.

Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de l'émulsion.

30 L'émulsion peut comprendre une ou plusieurs silices pyrogénées.

Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxhydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui présentent un nombre important de groupements silanol à leur

surface. De telles silices hydrophiles sont par exemple commercialisées sous les dénominations "AEROSIL 130®", "AEROSIL 200®", "AEROSIL 255®", "AEROSIL 300®", "AEROSIL 380®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL HS-5®", "CAB-O-SIL EH-5®", "CAB-O-SIL LM-130®", "CAB-O-SIL MS-55®", "CAB-O-SIL M-5®" par la
5 société Cabot.

Il est possible de modifier chimiquement la surface de la silice par réaction chimique en vue de diminuer le nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe.

10 Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsilyloxy, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R812®" par la société
15 Degussa, "CAB-O-SIL TS-530®" par la société Cabot.

- des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par
20 exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R972®", "AEROSIL R974®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-610®", "CAB-O-SIL TS-720®" par la société Cabot.

La silice pyrogénée présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

25 Lorsqu'elle est présente, la silice pyrogénée représente de 1 à 30 % en poids par rapport au poids de l'émulsion.

L'émulsion peut également comprendre un ou plusieurs agents épaississants organiques.

30 Ces agents épaississants peuvent être choisis parmi les amides d'acides gras (diéthanol- ou monoéthanol-amide de coprah, monoéthanolamide d'acide alkyl éther carboxylique oxyéthyléné), les épaississants polymériques tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose) ou la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar),

La teneur en agent(s) épaississant(s) organique(s), s'ils sont présents, varie habituellement de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids de l'émulsion, de préférence de 0,1 à 5 % en poids.

5 L'émulsion de l'invention comprend de l'eau et éventuellement un ou plusieurs solvants organiques.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les monoalcools linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant 2 à 6 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique,; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; ; les polyols à plus de deux fonctions hydroxyles tels que le glycérol ; les éthers de polyol tels que, par exemple, les éthers monométhylrique, monoéthylrique et monobutylrique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol,; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C₁-C₄, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

15 Les solvants organiques, quand ils sont présents, représentent généralement entre 1 et 40 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion, et de préférence entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

20 Dans une variante, la concentration en eau peut varier de 5 à 70 %, mieux de 10 à 50 % du poids total de l'émulsion. Dans une autre variante, la concentration de la phase aqueuse comprenant l'eau et les composés solubles dans l'eau à température ambiante et à la pression atmosphérique peut varier de 10 à 70 %, mieux de 15 à 50 % du poids total de l'émulsion.

25 L'émulsion selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de laits , de crèmes, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

De préférence, l'émulsion se présente sous la forme d'un lait ou d'une crème.

30 Le pH de l'émulsion selon l'invention et/ou de sa phase aqueuse est avantageusement compris entre 3 et 12, de préférence entre 5 et 11. Préférentiellement entre 7 et 11 bornes comprises.

Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques

Les agents alcalinisants sont par exemple ceux décrits précédemment.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide ortho-phosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

5 L'émulsion inverse de l'invention s'utilise de préférence en mélange avec une composition oxydante.

La composition oxydante comprend un ou plusieurs agents oxydants.

10 Le ou les agents oxydants sont de préférence choisis dans le groupe formé par le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

15 La composition oxydante est de préférence une composition aqueuse. En particulier, elle comprend plus de 5 % en poids d'eau, de préférence plus de 10 % en poids d'eau, et de manière encore plus avantageuse plus de 20 % en poids d'eau.

20 Elle peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi ceux listés auparavant ; ces derniers représentant plus particulièrement, lorsqu'ils sont présents, de 1 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition oxydante, et de préférence de 5 à 30 % en poids.

25 La composition oxydante comprend également de manière préférée, un ou plusieurs agents acidifiants. Parmi les agents acidifiants, on peut citer à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Habituellement, le pH de la composition oxydante, lorsqu'elle est aqueuse, est inférieur à 7.

30 De préférence, la composition oxydante comprend du peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent oxydant, en solution aqueuse, dont la concentration varie, plus particulièrement, de 0,1 à 50%, plus particulièrement entre 0,5 et 20 %, et encore plus préférentiellement entre 1 et 15 % en poids par rapport au poids de la composition oxydante.

De préférence le mélange de l'émulsion inverse de l'invention et de la composition oxydante est une émulsion directe huile dans l'eau (H/E).

Ce mélange est réalisé de préférence de manière extemporanée c'est-à-dire avant son application sur les fibres kératiniques humaines, sèches ou humides.

5 Après un temps de pause variant d'une minute à une heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes, 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 sécher.

10 Le mélange peut être réalisé sur cheveu en appliquant de manière successive et éventuellement décalée et sans rinçage intermédiaire l'émulsion E /H de l'invention et la composition oxydante. L'ordre d'application est indifférent. Le temps de pose de chacune des deux compositions peut habituellement varier d'une minute à une heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes. A l'issue du traitement, comme dans
15 l'eau, subissent éventuellement un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées sécher.

La température durant les deux procédés décrits ci-dessus est classiquement comprise entre la température ambiante (entre 15 à 25°C) et 80°C, de préférence entre la température ambiante et 60°C.

20 Selon un mode de réalisation particulier, après mélange entre l'émulsion de l'invention et l'agent oxydant, la quantité de corps gras dans la composition prête à l'emploi est de préférence d'au moins 20 % en poids du poids total de la composition prête à l'emploi, de préférence au moins 30 %.

25 L'invention concerne aussi un dispositif à deux compartiments renfermant dans l'un, une émulsion E/H telle que décrite précédemment, dans l'autre, une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants..

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

EXEMPLES**EXEMPLE 1**

5 On prépare les émulsions 1A et 1B suivante selon l'invention (les quantités sont exprimées en g%)

| | COMPOSITION 1A | COMPOSITION 1B |
|---|-------------------|-------------------|
| SULFATE DE N,N-BIS(2-HYDROXYETHYL)-P-PHENYLENEDIAMINE, 1 H ₂ O | 0,124 | 0,124 |
| 2-METHYL-1,3-DIHYDROXYBENZENE (2-METHYLRESORCINOL) | 0,276 | 0,276 |
| 1-BETA-HYDROXYETHYLOXY-2,4-DIAMINO-BENZENE DICHLORHYDRATE | 0,0138 | 0,0138 |
| 1,3-DIHYDROXYBENZENE (RESORCINOL) | 0,414 | 0,414 |
| 1-METHYL-2,5-DIAMINO-BENZENE | 0,744 | 0,744 |
| 1-HYDROXY-3-AMINO-BENZENE | 0,124 | 0,124 |
| ALCOOL ETHYLIQUE | 3 | 3 |
| MONOETHANOLAMINE | 5 | 5 |
| HYDROXYETHYL CELLULOSE (PM : 1.300.000) | 0,44 | 0,44 |
| T.BUTYL HYDROQUINONE | 0,09 | 0,09 |
| MYRISTATE D'ISOPROPYLE | 53 | |
| HUILE DE TOURNESOL | | 53 |
| ALCOOL OLEIQUE OXYETHYLENE (10 OE) | 6 | 6 |
| METABISULFITE DE SODIUM | 0,245 | 0,245 |
| ACIDE DIETHYLENE DIAMINE TETRACETIQUE, SEL TETRASODIQUE | 0,26 | 0,26 |
| OCTYL-2 DODECANOL | 9 | 9 |
| GLYCEROL | 4,3 | 4,3 |
| EAU | QSP 100 | QSP 100 |

10

On prépare la composition oxydante (composition 2)

Composition 2

15

| | |
|---|------|
| ACIDE DIETHYLENE DIAMINE TETRACETIQUE, SEL TETRASODIQUE | 0,11 |
|---|------|

| | |
|--|-----------|
| PEROXYDE D'HYDROGENE (SOL AQUEUSE A 50 %) | 12 |
| STANNATE DE SODIUM | 0,04 |
| POLYCONDENSAT TETRAMETHYL HEXAMETHYLENEDIAMINE/ DICHLORO1,3-PROPYLENE (SOLUTION AQUEUSE A 40% ;HEXADIMETHRINE CHLORIDE) | 0,1 |
| GLYCEROL | 0,5 |
| ALCOOL CETYLSTEARYLIQUE | 8 |
| ALCOOL CETYLSTEARYLIQUE OXYETHYLENE (33 OE) | 1,4 |
| AMIDE D'ACIDE DE COLZA OXYETHYLENE (4 OE) | 1,3 |
| VITAMINE E : DL- α -TOCOPHEROL | 0,1 |
| ACIDE PHOSPHORIQUE | Qs pH 2.2 |
| EAU | Qsp 100 |

Mode d'application

Les émulsions 1A et 1B sont mélangées poids pour poids au moment de l'emploi avec la composition oxydante 2..

- 5 Les mélanges résultants sont ensuite appliqués sur des mèches de cheveux naturels gris à 90 % de blancs, à raison de 10 g de mélange pour 1 g de cheveux.

Les mélanges sont laissés poser à température ambiante pendant 30 minutes.

Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampoing standard et séchés.

- 10 On obtient dans les deux cas des mèches châtain .

EXEMPLE 2

- 15 On prépare les émulsions inverses 3A et 3B suivante selon l'invention (les quantités sont exprimées en g%)

| | COMPOSITION 3A | COMPOSITION 3B |
|------------------|-------------------|-------------------|
| ALCOOL ETHYLIQUE | 3 | 3 |

| | | |
|---|---------|---------|
| MONOETHANOLAMINE | 5 | 5 |
| HYDROXYETHYL CELLULOSE (PM : 1.300.000) | 0,44 | 0,44 |
| T.BUTYL HYDROQUINONE | 0,09 | 0,09 |
| MYRISTATE D'ISOPROPYLE | 53 | |
| HUILE DE TOURNESOL | | 53 |
| ALCOOL OLEIQUE OXYETHYLENE (10 OE) | 6 | 6 |
| METABISULFITE DE SODIUM | 0,245 | 0,245 |
| ACIDE DIETHYLENE DIAMINE TETRACETIQUE, SEL TETRASODIQUE | 0,26 | 0,26 |
| OCTYL-2 DODECANOL | 9 | 9 |
| GLYCEROL | 4,3 | 4,3 |
| EAU | QSP 100 | QSP 100 |

Mode d'application

Les émulsions 3A et 3B sont mélangées poids pour poids au moment de l'emploi avec la composition oxydante 2.

- 5 Les mélanges résultants sont ensuite appliqués sur des mèches de cheveux naturels chatains, à raison de 10 g de mélange pour 1 g de cheveux.

Les mélanges sont laissés poser à température ambiante pendant 30 minutes.

Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampooing standard et séchés.

- 10 On obtient dans les deux cas des mèches bond foncé, ce qui traduit un effet éclaircissant puissant.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Emulsion inverse eau dans huile comprenant (a) au moins 30 % en poids d'un ou plusieurs corps gras choisis parmi les esters gras liquides; et (b) un ou plusieurs agents alcalinisants.
- 10 2. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les esters gras liquides sont choisis parmi les esters liquides de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆ et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆, le nombre total d'atomes de carbone des esters étant supérieur ou égal à 10.
- 15 3. Emulsion selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le ou les esters gras liquides sont choisis parmi les esters de monoalcools, l'un au moins de l'alcool ou de l'acide dont sont issus les esters de l'invention étant de préférence ramifié.
- 20 4. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le ou les esters gras liquides sont des esters de monoacides et de monoalcools choisis parmi les palmitates d'éthyle et d'isopropyle les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, d'éthyle, le stéarate d'isocétyle, l'isononaoate d'éthyhexyle, le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate
25 d'isostéaryle.
- 30 5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le ou les esters gras liquides sont des esters d'acides di ou tricarboxyliques en C₄-C₂₂ et de monoalcools en C₁-C₂₂ et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools non sucres di, tri, tétra ou pentahydroxy en C₄-C₂₆ ou des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C₆-C₃₀, de préférence en C₁₂-C₂₂.

6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le ou les esters gras liquides sont des esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et de glycérol choisis de préférence parmi les huiles végétales.
- 5 7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le ou les esters gras liquides sont choisis parmi les myristate ou palmitate d'isopropyle.
- 10 8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en esters gras liquides va de 30% à 90%, de préférence de 30 à 75%, encore plus préférentiellement de 30 à 60%, mieux de 30 à 55%, encore mieux de 35 à 55% par rapport au poids total de l'émulsion.
- 15 9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs corps gras additionnels
- 20 10. Emulsion selon la revendication précédente dans laquelle le corps gras additionnel est choisi parmi les hydrocarbures, les huiles fluorées les alcools gras, les esters d'acide gras solides, les silicones et de préférence les hydrocarbures liquides, les alcools gras liquides ou leurs mélanges.
- 25 11. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10 caractérisée en ce que la teneur en corps gras additionnels varie de de 0,1 à 40 % en poids, encore plus préférentiellement de 0,5 à 25 % en poids, mieux de 1 à 20 % en poids par rapport au poids de l'émulsion.
- 30 12. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre de colorants d'oxydation, une ou plusieurs bases d'oxydation choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition et un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

13. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'elle comprend à titre de colorants directs des colorants ioniques ou non ioniques, azoïques ; méthiniques ; carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-(hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.
14. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre d'agents alcalinisants un ou plusieurs composés choisis parmi les agents alcalins minéraux comme l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les agents alcalins organiques comme les amines organiques dont le pKb à 25°C est inférieur à 12, et de préférence inférieur à 10, encore plus avantageusement inférieur à 6, et les agents alcalins hybrides comme les sels des amines citées précédemment avec des acides comme l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique.
15. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'amine organique est une alcanolamine, un acide aminé basique, de préférence la monoéthanolamine.
16. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs tensioactifs, de préférence choisis parmi les tensioactifs non ioniques ou parmi les tensioactifs anioniques., et encore plus préférentiellement parmi les tensioactifs non ioniques.
17. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les corps gras présents ne contiennent pas de fonction acide carboxylique.
18. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la taille des gouttelettes de la phase dispersée des émulsions utiles dans l'invention est de préférence comprise entre 10 nm et 100 µm et de préférence entre 200nm et 50µm.

19. Procédé de coloration ou d'éclaircissement de fibres kératiniques humaines caractérisé en ce que l'on applique sur les dites fibres l'émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes en présence d'une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants
- 5
20. Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce que la composition résultant du mélange de l'émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 avec une composition comprenant le ou les agents oxydants est une émulsion H/E
- 10
21. Dispositif à deux compartiments renfermant dans l'un, une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans l'autre, une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants
- 15



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 731951
FR 0959392

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | DE 197 10 854 A1 (BEIERSDORF AG [DE]) 17 septembre 1998 (1998-09-17) * exemple 4 * | 1-21 | A61K8/06 A61K8/37 A61Q5/08 A61Q5/10 |
| X | ----- R.J.Lewis: "Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 13th Ed." 1 janvier 1997 (1997-01-01), JohnWiley & Sons , New York , XP002596188 , page 173 * Paragraphe "Butter" et "Butterfat" * | 1-18 | |
| L | ----- S.W.Souci, W.Fachmann, H.Kraut: "La Composition des Aliments" 1 janvier 2000 (2000-01-01), CRC Press , London , XP002596189 , pages 161-162 * page 161 - page 162 * | 1-18 | |
| X | ----- US 2006/088579 A1 (SHASTRI VENKATRAM P [US] ET AL) 27 avril 2006 (2006-04-27) * alinéas [0007], [0187] * | 1-18 | |
| X | ----- US 5 977 031 A (PATEL ARVIND D [US]) 2 novembre 1999 (1999-11-02) * revendication 1; exemples 1.1,2.3,5 * | 1-18 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) |
| | | | A61K A61Q |
| | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| | | 12 août 2010 | Vayssié, Stéphane |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | T : théorie ou principe à la base de l'invention | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul | | E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure | |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un | | à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date | |
| autre document de la même catégorie | | de dépôt ou qu'à une date postérieure. | |
| A : arrière-plan technologique | | D : cité dans la demande | |
| O : divulgation non-écrite | | L : cité pour d'autres raisons | |
| P : document intercalaire | | | |
| | | & : membre de la même famille, document correspondant | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0959392 FA 731951**

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 **12-08-2010**

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 au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| DE 19710854 | A1 | 17-09-1998 | EP 0864313 A2 | 16-09-1998 |
| US 2006088579 | A1 | 27-04-2006 | AUCUN | |
| US 5977031 | A | 02-11-1999 | AUCUN | |