

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.12.11.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.06.13 Bulletin 13/25.

⑤⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : SAMAIN HENRI, HERCOUET LEILA,
GIAFFERI MARIE, LAGRANGE ALAIN et MIGNON
MARIE.

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

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA & ASSOCIES.

⑤④ PROCÉDE DE COLORATION D'OXYDATION METTANT EN OEUVRE UNE COMPOSITION RICHE EN CORPS
GRAS ET DES CATALYSEURS METALLIQUES, ET DISPOSITIF APPROPRIÉ.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant la mise en oeuvre d'un ou plusieurs catalyseurs métalliques et d'une composition (I) comprenant au moins 10% d'un ou plusieurs corps gras, un ou plusieurs colorants d'oxydation, et un ou plusieurs agents oxydants.



**Procédé de coloration d'oxydation mettant en œuvre une
composition riche en corps gras et des catalyseurs métalliques, et
dispositif approprié**

5

La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant la mise en œuvre d'un ou plusieurs catalyseurs métalliques et d'une composition comprenant au moins 10% en poids d'un ou plusieurs corps gras, un ou plusieurs colorants d'oxydation, et un ou plusieurs agents oxydants.

La présente invention a trait au domaine de la coloration des fibres kératiniques et plus particulièrement au domaine de la coloration capillaire.

Depuis longtemps, de nombreuses personnes cherchent à modifier la couleur de leurs cheveux et en particulier à masquer leurs cheveux blancs.

Il est connu d'obtenir des colorations dites « permanentes » ou d'oxydation avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement des bases d'oxydation, tels que des ortho- ou paraphénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés initialement incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou des modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques. La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Le procédé de coloration permanente consiste donc à appliquer sur les fibres kératiniques, des bases ou un mélange de bases et de coupleurs avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 ou eau oxygénée) à titre d'agent oxydant, à laisser diffuser, puis à rincer les fibres. Les colorations qui en résultent présentent l'avantage d'être permanentes, puissantes, et résistantes vis-à-vis des agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements.

Toutefois, on cherche encore à augmenter l'efficacité de la réaction des colorants d'oxydation mis en œuvre au cours de ce procédé afin d'améliorer leur montée sur les fibres kératiniques. En effet, une telle amélioration permettrait notamment de diminuer les teneurs des colorants d'oxydation présents dans les compositions tinctoriales, réduire le temps de pose sur les fibres kératiniques et/ou utiliser d'autres familles de colorants ayant un pouvoir tinctorial faible mais qui sont capables de présenter un bon profil toxicologique, d'apporter de nouvelles nuances ou de conduire à des colorations tenaces vis-à-vis des agents extérieurs tels que la lumière ou les shampooings.

A cet égard, il a déjà été proposé d'utiliser des compositions cosmétiques contenant des catalyseurs métalliques au cours d'un procédé de teinture afin d'accélérer la réaction d'oxydation des colorants et améliorer l'intensité de la coloration sur les fibres kératiniques. Cependant, la puissance tinctoriale obtenue n'est pas encore totalement satisfaisante et les colorations obtenues sont généralement trop sélectives, c'est-à-dire que ces colorations ne sont pas homogènes le long de la fibre kératinique.

Il existe donc un réel besoin de proposer des procédés de coloration mis en œuvre en présence d'un agent oxydant qui n'ont pas les inconvénients des procédés existants, c'est-à-dire qui sont capables de conduire à une intensité satisfaisante des colorants d'oxydation sur les fibres kératiniques tout en conduisant à des colorations peu sélectives.

Ce but est atteint par la présente invention qui a notamment pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant la mise en œuvre d'un ou plusieurs catalyseurs métalliques et d'une composition (I) comprenant:

(a) au moins 10% d'un ou plusieurs corps gras par rapport au poids total de la composition (I),

(b) un ou plusieurs colorants d'oxydation, et

(c) un ou plusieurs agents oxydants.

Le procédé de coloration selon l'invention permet de conduire à une intensité de la couleur sur les fibres kératiniques satisfaisante tout en étant peu sélective, c'est-à-dire à des colorations homogènes le long de la fibre kératinique.

En particulier, la mise en œuvre du procédé de coloration selon l'invention permet aux catalyseurs métalliques de ne pas freiner l'action des colorants d'oxydation sur les fibres kératiniques contrairement aux procédés de colorations conventionnels impliquant la mise en œuvre de catalyseurs métalliques.

Par ailleurs, le procédé de coloration selon l'invention permet d'améliorer l'intensité de la coloration sur les fibres kératiniques par rapport à un procédé de teinture n'impliquant pas la mise en œuvre d'un ou plusieurs catalyseurs métalliques.

De plus, le procédé selon la présente invention permet de conduire à des colorations puissantes et chromatiques.

Dans le procédé de l'invention, le ou les catalyseurs métalliques peuvent constituer ou faire partie d'une composition (A) qui peut être mélangée avec la composition (I) avant application du mélange sur les fibres kératiniques ou appliquée de manière séparée en pré ou en post traitement avec ou sans rinçage intermédiaire. Il est à noter que la composition peut être constituée uniquement par le ou les catalyseurs métalliques.

La présente invention concerne également un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant une composition cosmétique (A) comprenant un ou

plusieurs catalyseurs métalliques, un deuxième compartiment renfermant une composition cosmétique (B) comprenant un ou plusieurs colorants d'oxydation, et un troisième compartiment renfermant une composition (C) comprenant un ou plusieurs agents oxydants, au moins un corps gras étant présent dans au moins une des compositions (B) ou (C) de telle sorte qu'après mélange des compositions (B) et (C) la teneur en corps gras soit supérieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids total du mélange des compositions (B) et (C).

Selon un mode de réalisation particulier, le dispositif comprend un quatrième compartiment comprenant une composition (D) comprenant un ou plusieurs corps gras, ladite composition (D) étant à mélanger avec les composition (B) et (C), la teneur en corps gras étant supérieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids total du mélange des compositions (B), (C) et (D), les compositions (B) ou (C) pouvant ou non contenir un ou plusieurs corps gras.

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.

L'expression « au moins un » est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».

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

Le procédé de coloration selon la présente invention met en œuvre un ou plusieurs catalyseurs métalliques.

Les catalyseurs métalliques sont des composés qui comportent dans leur structure un ou plusieurs métaux.

Les métaux sont choisis parmi les métaux de transition, les métaux de terres rares et leurs alliages.

En particulier, les métaux sont choisis parmi les métaux de transition et les métaux de terres de rares.

Parmi les métaux de transition, on peut notamment citer le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le zinc, le platine, le nickel, le titane, l'argent, le zirconium, le chrome, le molybdène, le tungstène, le platine, l'or, le vanadium et parmi ceux-ci tout particulièrement le manganèse.

Parmi les métaux de terre rare, on peut notamment citer le cérium.

Ainsi les catalyseurs métalliques sont notamment des catalyseurs à base de métaux de transition et de métaux de terres rares, et plus particulièrement des catalyseurs à base de manganèse, de vanadium ou de cérium.

Les catalyseurs métalliques mis en œuvre peuvent être choisis parmi les sels métalliques, les oxydes métalliques, les complexes métalliques et leurs mélanges.

Par complexes métalliques, on entend au sens de la présente invention des systèmes dans lesquels l'ion métallique, c'est-à-dire l'atome central, est lié à un ou plusieurs donneurs d'électrons, appelés ligands, par le biais de liaisons chimiques.

De préférence, les catalyseurs métalliques mis en œuvre dans le procédé de coloration sont choisis parmi les sels de métaux.

Au sens de la présente invention, on entend par sels de métaux, les sels issus de l'action d'un acide sur un métal.

Préférentiellement, les catalyseurs métalliques mis en œuvre dans le procédé de coloration sont choisis parmi les sels de métaux de transition, tels que les sels de manganèse, et les sels de métaux de terres rares, tels que les sels de cérium, ainsi que leurs mélanges.

Les sels métalliques peuvent être des sels inorganiques ou organiques.

Les sels de métaux inorganiques peuvent être choisis parmi les halogénures, les carbonates, les sulfates et les phosphates, notamment les halogénures hydratés ou non.

Les sels de métaux organiques peuvent être choisis parmi les sels d'acides organiques tels que les citrates, les lactates, les

glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates et les tartrates, notamment les gluconates.

Préférentiellement, les catalyseurs métalliques sont choisis parmi les sels d'acide organique de métaux de transition, notamment de manganèse, et les sels inorganiques de métaux de terres rare, notamment de cérium.

Plus préférentiellement, les catalyseurs métalliques sont choisis parmi le gluconate de manganèse et le chlorure de cérium heptahydrate, notamment le gluconate de manganèse.

Les catalyseurs métalliques peuvent être présents dans une teneur allant de 0,001 à 10% en poids, de préférence dans une teneur allant de 0,001 à 1% en poids, mieux allant de 0,01 à 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition appliquée sur les fibres kératiniques les contenant.

Le ou les catalyseurs métalliques peuvent constituer tout ou partie d'une composition A.

Cette composition A peut être anhydre ou aqueuse.

Lorsque la composition A est aqueuse, le ou les catalyseurs métalliques peuvent être présents dans une teneur allant de 0,001 à 10% en poids, de préférence dans une teneur allant de 0,001 à 1 % en poids, mieux allant de 0,01 à 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition appliquée sur les fibres kératiniques les contenant.

Comme indiqué auparavant, le procédé de coloration met en œuvre composition cosmétique (I).

Ainsi que cela a été mentionné, la composition cosmétique (I) comprend un ou plusieurs corps gras.

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

température et de pression, comme par exemple le chloroforme, l'éthanol, le benzène, l'huile vaseline ou le décaméthyl cyclopentasiloxane.

5 Ces corps gras ne sont ni polyoxyéthylénés ni polyglycérolés. Ils sont différents des acides gras car les acides gras salifiés constituent des savons généralement solubles en milieux aqueux.

10 Les corps gras sont notamment choisis parmi les hydrocarbures et en C₆-C₁₆ ou à plus de 16 atomes de carbone et en particulier les alcanes, les huiles d'origine animale, les huiles d'origine végétale, les glycérides ou huiles fluorées d'origine synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les cires non siliconées, les silicones.

15 Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement un ou plusieurs groupements hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant 6 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitués, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

20 En ce qui concerne les alcanes en C₆-C₁₆, ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le dodécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane. Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés de plus de 16 atomes de carbone, peuvent être choisis parmi les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®.

Parmi les huiles animales on peut citer le perhydrosqualène.

30 Parmi les triglycérides d'origine végétale ou synthétique, on peut citer 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, l'huile de

jojoba, l'huile de beurre de karité 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;

5 Parmi les huiles fluorées, on peut citer 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
10 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 nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine,
15 tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la Société 3M.

 Les alcools gras utilisables dans la composition cosmétique (I) sont saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, et comportent de 6 à 30 atomes de carbone et plus particulièrement de 8 à 30 atomes de
20 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.

 La cire ou les cires susceptibles d'être utilisées dans la
25 composition cosmétique anhydre (I) sont choisies notamment, parmi la cire de Carnauba, la cire de Candelila, et la cire d'Alfa, la cire de paraffine, l'ozokérite, les cires végétales comme la cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée ou les cires absolues de fleurs telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la société
30 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 polyoléfines en général.

5 En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras, avantageusement différents des triglycérides mentionnés ci-dessus, on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{26} et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{26} , le nombre total de carbone des esters étant plus particulièrement supérieur ou égal à 10.

10 Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en C_{12} - C_{15} ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ;
 15 l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pèlargonate d'octyle ; le
 20 stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, de
 25 mirystyle, de stéaryle le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

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

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de

dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprâte de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisanonate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol.

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

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

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

Les esters de sucres et d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits auparavant et d'acides gras en C_6 - C_{30} , de préférence

en C₁₂-C₂₂, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

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

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

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

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

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

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

- les produits vendus sous la dénomination Ryoto Sugar Esters par exemple référencés B370 et correspondant au béhénate de saccharose formé de 20 % de monoester et 80 % de di-triester-polyester;
30

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

Les silicones utilisables dans la composition cosmétique (I) de la présente invention, sont des silicones volatiles ou non volatiles,

cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de $5 \cdot 10^{-6}$ à $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C et de préférence $1 \cdot 10^{-5}$ à $1 \text{ m}^2/\text{s}$.

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

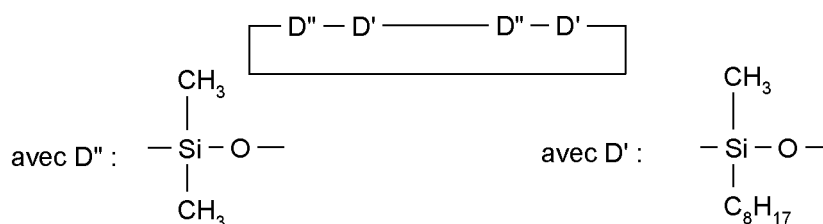
De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polysiloxanes organo-modifiés comportant au moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements poly(oxyalkylène), les groupements aminés et les groupements alcoxy.

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

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

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

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



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

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

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.
 15

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.
 20

Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :
 25

- 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 ;
 30

- 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 série 48 de la société RHODIA.

5 Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C_1 - C_{20}) siloxanes.

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

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

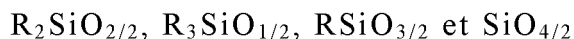
20 - les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou diméthiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique également appelé cyclométhicone (CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;

25 - les mélanges d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid
30 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 définie ci-dessus ayant une
35 viscosité de 20 m^2/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de $5.10^{-6} m^2/s$.

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 C_1 - C_4 , plus particulièrement méthyle.

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

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

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

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

Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de 1.10^{-5} à $5.10^{-2} m^2/s$ à $25^\circ C$.

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

- les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;
- 5 - 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
- 10 PK20 ;
- les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.
- 15 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
 - 20 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
 - 25 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 ;
 - 30 - 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.

De préférence, les corps gras ne comprennent pas de motif oxyalkyléné en C_2-C_3 ni de motif glycérolé. De préférence les corps gras ne sont pas des acides gras et en particulier des acides gras salifiés ou savons qui sont des composés hydrosolubles.

5 Les corps gras sont avantageusement choisis parmi les hydrocarbures en C_6-C_{16} ou à plus de 16 atomes de carbone et en particulier les alcanes, les huiles d'origine végétale, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les silicones ou leurs mélanges.

10 De préférence, le corps gras est une huile (composé liquide à la température de $25^{\circ}C$ et à la pression atmosphérique).

De préférence, le corps gras est choisi parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C_6-C_{16} , les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides ou leurs
15 mélanges. Mieux encore le corps gras est choisi parmi l'huile de vaseline et les alcanes en C_6-C_{16} , les polydécènes.

Les corps gras sont présents dans une teneur supérieure ou égale à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique (I).

20 La composition (I) présente une teneur en corps gras allant de préférence de 10 à 70% en poids, et encore plus particulièrement allant de 20 à 70% en poids, mieux de 25 à 70% en poids, encore mieux de 25 à 60% en poids, et tout particulièrement de 30 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition (I).

25 La composition (I) et/ou la composition (A) peuvent également comprendre un ou plusieurs tensioactifs.

Plus particulièrement, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques ou parmi les tensioactifs anioniques.

30 On entend par « agent tensioactif anionique », un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements CO_2H , CO_2^- , SO_3H , SO_3^- , OSO_3H , OSO_3^- , H_2PO_3 , HPO_3^- , PO_3^{2-} , H_2PO_2 , HPO_2^- , PO_2^{2-} , POH , PO^- .

A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates, des
 5 alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alpha-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les acylsarcosinates, les acylglutamates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et
 10 les N-acyltaurates, les sels de monoesters d'alkyle et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques, les acyllactylates, les sels d'acides D-galactoside-uroniques, les sels d'acides alkyl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl aryl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl amidoéther-carboxyliques ; et les formes non salifiées correspondantes
 15 de tous ces composés ; les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant un groupe phényle.

Ces composés peuvent être oxyéthylénés et comportent alors de préférence de 1 à 50 motifs oxyde d'éthylène.

20 Les sels de monoesters d'alkyle en C_{6-24} et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques peuvent être choisis parmi les polyglycoside-citrates d'alkyle en C_{6-24} , les polyglycosides-tartrates d'alkyle en C_{6-24} et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle en C_{6-24} .

25 Lorsque l'agent ou les agents tensioactifs anioniques sont sous forme de sel, il(s) peu(ven)t être choisi(s) parmi les sels de métaux alcalins tels que le sel de sodium ou de potassium et de préférence de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines et en particulier d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux tel que le sel de
 30 magnésium.

A titre d'exemple de sels d'aminoalcools, on peut citer notamment les sels de mono-, di- et triéthanolamine, les sels de mono-, di- ou tri-isopropanol-amine, les sels de 2-amino 2-méthyl 1-

propanol, 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol et tris(hydroxyméthyl)amino méthane.

On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.

5 Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersulfates, les acides alkyléthercarboxyliques et leurs sels et leurs mélanges.

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

- les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylaryl-polyéthersulfates, monoglycérides sulfates ;

15 - les alkylsulfonates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ;

- les alkylphosphates, les alkylétherphosphates ;

- les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ;

20 - les alkylsulfoacétates ;

- les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates ;

25 - 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 ;

- et leurs mélanges.

5 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 Des exemples d'agents tensioactifs non-ioniques utilisables dans la composition utilisée selon l'invention sont décrits par exemple dans "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178. Ils sont choisis notamment parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C₁-C₂₀)phénols, ces composés étant polyéthoxylés, polypropoxylés et/ou polyglycérolés, et ayant au moins une chaîne grasse comportant, par
20 exemple, de 8 à 40 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 200 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30.

25 On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les esters d'acides gras et de sorbitan éventuellement oxyéthylénés, les esters d'acides gras et de saccharose, les esters d'acides gras polyoxyalkylénés, les alkylpolyglycosides éventuellement oxyalkylénés, les esters d'alkylglucosides, les dérivés de N-alkylglucamine et de N-acyl-méthylglucamine, les
30 aldobionamides, les silicones oxyéthylénées et/ou oxypropylénées et les oxydes d'amine.

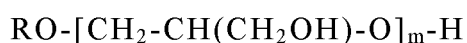
A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, on peut citer :

- 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,
- 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,
- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, entre autres,
- ou leurs mélanges.

De préférence, les tensioactifs présentent un nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 50. De manière avantageuse, les tensioactifs non ioniques ne comprennent pas de motifs oxypropylénés.

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.

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.

5 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.

10 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.

15 Conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, les tensioactifs sont non ioniques oxyalkylénés et choisis parmi les alcools en C₈-C₃₀, oxyéthylénés, les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés.

De préférence, la composition cosmétique (I) comprend un ou plusieurs tensioactifs non ioniques.

20 La teneur en tensioactifs dans les compositions (A) et/ou (I), représente plus particulièrement de 0,1 à 50 % en poids, de préférence de 0,5 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition considérée.

25 Les compositions (A) et/ou (I) peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration des cheveux, tels que des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges ; des agents épaississants minéraux, et en particulier des charges telles que des argiles, le talc ; des agents épaississants organiques, avec en particulier les épaississants associatifs polymères
30 anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères différents des polymères cités précédemment ; des agents antioxydants ; des agents de pénétration ; des agents séquestrants ; des parfums ; des agents dispersants ; des agents filmogènes ; des céramides ; 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 la composition considérée.

5 Selon une variante avantageuse de l'invention, la composition anhydre (I) comprend un ou plusieurs agents épaississants minéraux choisis parmi les argiles organophiles.

10 L'argile organophile peut être choisie parmi la montmorillonite, la bentonite, l'hectorite, l'attapulgit, la sépiolite, et leurs mélanges. L'argile est de préférence une bentonite ou une hectorite.

Ces argiles peuvent être modifiées avec un composé chimique choisi parmi les amines quaternaires, les amines tertiaires, les acétates aminés, les imidazolines, les savons aminés, les sulfates gras, les alkyl aryl sulfonates, les oxydes amines, et leurs mélanges.

15 Comme argiles organophiles, on peut citer les quaternium-18 bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone 3, Bentone 38, Bentone 38V par la société Rhéox, Tixogel VP par la société United catalyst, Claytone 34, Claytone 40, Claytone XL par la société Southern Clay; les stéaralkonium bentonites telles que celles
20 vendues sous les dénominations Bentone 27 par la société Rheox, Tixogel LG par la société United Catalyst, Claytone AF, Claytone APA par la société Southern Clay ; les quaternium-18/benzalkonium bentonite telles que celles vendues sous les dénominations Claytone HT, Claytone PS par la société Southern Clay, les Quaternium-18
25 Hectorites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone Gel DOA, Bentone Gel ECO5, Bentone Gel EUG, Bentone Gel IPP, Bentone Gel ISD, Bentone Gel SS71, Bentone Gel VS8, Bentone Gel VS38 par la société Rhéox et Simagel M, Simagel SI 345 par la société Biophil.

30 De préférence, la composition comprend une hectorite, une bentonite organomodifiée.

Lorsqu'il est présent, l'agent épaississant minéral représente de 1 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

Avantageusement, la composition se présente sous la forme d'un gel ou d'une crème.

Le procédé selon la présente invention est mis en œuvre en présence d'une composition cosmétique (I) comprenant un ou
5 plusieurs colorants d'oxydation.

Les colorants d'oxydation sont en général choisis parmi les bases d'oxydation éventuellement combinée(s) à un ou plusieurs coupleurs.

A titre d'exemple, les bases d'oxydation sont choisies parmi les
10 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 paratoluyènediamine,
15 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,
20 la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(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,
25 la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine,
30 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 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
 5 paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylène-diamine, la 2,6-diméthyl
 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)
 paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la
 10 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'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)
 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)
 15 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-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino,
 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-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
 25 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,
 30 le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 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 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition.

5 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 peut citer la
 10 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)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la
 15 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 ;
 20 le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; 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
 25 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 ou demande de brevet WO 96/15765 comme
 30 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-
 5 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.

10 On préférera 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.

15 La composition cosmétique (I) selon l'invention peut
 éventuellement comprendre un ou plusieurs coupleurs choisis
 avantageusement parmi ceux conventionnellement utilisés pour la
 teinture des fibres kératiniques.

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

25 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 -hydroxyéthyl)oxy 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
 30 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-
 diamino-2,6-diméthoxypyridine, 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.

5 D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention 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
10 benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition (I) comprend au moins une base d'oxydation, de préférence hétérocyclique et au moins un coupleur monophénolique, le Guaicol, l'arbutine, le thymol, le sésamol, le carvacrol, le syringol, la
15 vanilline.

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

20 La teneur en coupleur(s), s'il(s) est(sont) présent(s), représentent chacun avantageusement de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique (C).

25 Les compositions (A) et (I) peuvent être anhydres ou aqueuses.

Plus particulièrement, on entend, par composition cosmétique anhydre, au sens de l'invention, une composition cosmétique présentant une teneur en eau inférieure à 5 % en poids, de préférence inférieure à 2% en poids et de manière encore plus préférée inférieure
30 à 1% en poids par rapport au poids de ladite composition. Il est à noter qu'il s'agit plus particulièrement d'eau liée, comme l'eau de cristallisation des sels ou des traces d'eau absorbée par les matières premières utilisées dans la réalisation des compositions selon l'invention.

Par composition aqueuse, on entend une composition comprenant 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.

5 De préférence, la composition cosmétique (I) est une composition aqueuse.

Encore plus préférentiellement la concentration en eau de la composition (I) peut aller de 10 à 90 %, mieux de 20 à 80 % du poids total de la composition

10 Les compositions (A) et (I) peuvent éventuellement comprendre un ou plusieurs solvants organiques.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C₂-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les polyols et éthers de polyols comme le 15 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

20 Le ou les solvants organiques, s'ils sont présents, représentent une teneur allant habituellement de 1 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition cosmétique (C), et de préférence allant de 5 à 30 % en poids.

25 Le pH des compositions (A) et (I) si elles sont aqueuses varie de 2 à 13. Pour la composition (I) il varie de préférence de 6,5 à 12, mieux de 8 à 12. Le pH est adapté en utilisant des agents acidifiants ou alcalinisants additionnels, tels que ceux mentionnés ci-après.

30 Parmi les agents acidifiants additionnels, 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.

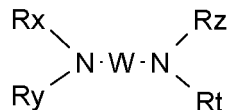
En ce qui concerne l'agent alcalinisant additionnel, s'il est présent, il peut être choisi parmi les amines organiques non salifiées

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.

5 Conviennent en particulier, les amines organiques choisies parmi les alcanolamines telles que les mono-, di- ou tri-alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C₁-C₄.

10 Parmi des composés de ce type, 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.

15 Conviennent également les amines organiques de formule suivante :



20 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.

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

De préférence, la composition cosmétique (I) comprend une ou plusieurs amines organiques choisies parmi les alcanolamines, notamment la monoéthanolamine.

30 Enfin, le procédé est mis en œuvre avec une composition (I) comprenant un ou plusieurs agents oxydants.

Plus particulièrement, le ou les agents oxydants sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou

ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs, les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et les peracides et leurs précurseurs.

5 De préférence, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

Cet agent oxydant est avantageusement constitué par du peroxyde d'hydrogène et notamment en solution aqueuse (eau oxygénée) dont la concentration peut varier, plus particulièrement de 0,1 à 50% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 20% en
10 poids, mieux de 1 à 15% en poids par rapport à la composition (I).

Comme indiqué précédemment la composition (I) peut résulter du mélange d'une composition (B) comprenant un ou plusieurs colorant d'oxydation tels que définis précédemment et d'une composition (C) comprenant un ou plusieurs agents oxydants tels que
15 définis précédemment. Les compositions (B) et (C) sont de préférence aqueuses. Elles peuvent notamment se présenter sous forme d'émulsions directes ou inverses.

Elle peut aussi résulter du mélange de trois compositions, les deux premières étant les compositions (A) et (B) ci-dessus et la
20 troisième composition étant une composition (D) comprenant au moins un corps gras tel que défini précédemment ;

Cette composition (D) peut être anhydre ou aqueuse. Elle est de préférence anhydre.

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

Conformément à une première variante de la présente invention, on mélange les compositions (A) et (I) puis on applique le mélange réalisé sur les fibres kératiniques, sèches ou humides

Dans une seconde variante de l'invention on applique en sur
30 les fibres kératiniques, sèches ou humides, successivement avec ou sans rinçage intermédiaire, la composition (A) et la composition (i) résultant du mélange extemporané des compositions (B), (C) et éventuellement (D).

De préférence dans cette seconde variante il n'y a pas de rinçage intermédiaire.

De préférence dans cette seconde variante la composition (A) est appliquée avant la composition (I).

5 Le temps de pose de la composition (A) sur les fibres kératiniques peut varier de 5 à 15 minutes, et de préférence est de 10 minutes.

10 En particulier, on applique la composition (A) sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 10 minutes à température ambiante.

De préférence, on vaporise la composition (A) sur les fibres kératiniques.

15 En outre, la composition (I), mélange des compositions (B), (C) et éventuellement (D) peut être laissée en place sur les fibres kératiniques pour une durée, en général, de l'ordre de 1 minute à 1 heure, de préférence de 5 minutes à 40 minutes, de préférence pendant 35 minutes.

20 La température durant le procédé est classiquement comprise entre la température ambiante (entre 15 à 25°C) et 80°C, de préférence entre la température ambiante et 60°C.

25 Selon un mode de réalisation préféré, on applique sur les fibres kératiniques, sèches ou humides, successivement et sans rinçage intermédiaire, la composition (A) puis on sèche les fibres à une température allant de la température ambiante à 60°C, de préférence à 60°C, puis on applique la composition (I) résultant du mélange extemporané avant l'application des compositions (B), (C) et éventuellement (D).

L'étape de séchage peut durer de 5 à 20 minutes, de préférence de 5 à 15 minutes, et est notamment de 10 minutes.

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

De préférence, à l'issue du traitement, les fibres kératiniques sont séchées au casque à une température allant de 50 à 80°C.

Selon un mode de réalisation, le procédé de coloration des fibres kératiniques comprend la mise en œuvre :

- 5 (a) d'une composition (A) comprenant un ou plusieurs catalyseurs métalliques choisis parmi les sels de métaux de transition, en particulier les sels d'acide organique de métaux de transition, et les sels de métaux de terre rare, en particulier les sels inorganiques de métaux de terres rares, de préférence les sels de manganèse,
- 10 (b) d'une composition anhydre (B) comprenant un ou plusieurs corps gras choisis parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides ou leurs mélanges,
- 15 (c) d'une composition cosmétique (C) comprenant un ou plusieurs colorants d'oxydation,
- (d) d'une composition oxydante (D) comprenant un ou plusieurs agents oxydants, et
- 20 dans lequel on applique sur les fibres kératiniques, successivement et sans rinçage intermédiaire, la composition (A), on sèche les fibres kératiniques, puis on applique sur lesdites fibres la composition résultant du mélange extemporané des compositions (B), (C) et (D).
- 25 Enfin, l'invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant une composition cosmétique (A) comprenant un ou plusieurs catalyseurs métalliques tels que définis précédemment, un deuxième compartiment renfermant une composition cosmétique (B) comprenant un ou plusieurs colorants d'oxydation tels que définis précédemment, et un
- 30 troisième compartiment renfermant une composition (C) comprenant un ou plusieurs agents oxydants tels que définis précédemment, au moins un corps gras tel que définis précédemment étant présent dans au moins une des compositions (B) ou (C) de telle sorte qu'après mélange des compositions (B) et (C) la teneur en corps gras soit supérieure ou égale à 10% par rapport au poids total du mélange des

compositions (B) et (C). Selon un mode de réalisation particulier, le dispositif comprend un quatrième compartiment comprenant une composition (D) comprenant un ou plusieurs corps gras, ladite composition (D) étant à mélanger avec les composition (B)et (C), la
5 teneur en corps gras étant supérieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids total du mélange des compositions (B), (C) et (D), les compositions (B) ou (C) pouvant ou non contenir un ou plusieurs corps gras.

Le dispositif est approprié pour la mise en œuvre du procédé
10 de coloration selon la présente invention.

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

EXEMPLE 1I. Compositions testées5 1. Préparation de la composition à base de sels métalliques

On prépare la composition (A1) à base de sels métalliques (les quantités sont exprimées en pourcentage en poids).

Composition	A1
Gluconate de manganèse	0,1
Eau déminéralisée	Qsp 100
pH	6,52

10

3. Préparation d'une composition colorante I

15 On prépare les compositions (D), (B) et (C) suivantes (les quantités sont exprimées en pourcentage en poids) :

Composition anhydre	D
Huile de vaseline	64,5
Octyl-2-dodécanol	11,5
Hectorite modifiée distéaryl diméthyl ammonium	3
Carbonate de propylène	1
Monolaurate de sorbitane oxyéthyléné (4 OE)	11
Distéarate de glycol	8
Alcool laurique oxyéthyléné (2 OE)	1

Composition	B
1-méthyl-2,5-diamino-benzène	7
Sulfate de N,N-bis (2-hydroxyéthyl)-p-phényldiamine, H ₂ O	1,55
Résorcinol	4,3
1-hydroxy-3-amino-benzène	2,1
6-hydroxy-benzomorpholine	0,47
1-béta-hydroxyéthoxy-2,4-diamino-benzène dichlorhydrate	2,25
Monoéthanolamine	13,66
Métabisulfite de sodium	0,70
Acide L-ascorbique	0,25
Acide diéthylène triamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40%	1
Hydroxyéthylcellulose	1,5
Propylène glycol	6,2
Ethanol	8,25
Hexylène glycol	3,00
Dipropylène glycol	3,00
Eau déminéralisée	Qsp 100

Composition oxydante	C
Peroxyde d'hydrogène en solution à 50%	12
Huile de vaseline	20
Alcool cétylstéarylique (C ₁₆ /C ₁₈ 30/70)	8
Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE)	3
Pyrophosphate tétra-sodique, 10 H ₂ O	0,03
Sodium hexahydroxystannate cristalline	0,04
Acide diéthylène triamine pentacétique, sel	0,15

pentasodique en solution aqueuse à 40%	
Chlorure de poly-diméthyl diallyl ammonium dans l'eau à 40% en poids non stabilisé	0,5
Poly[dichlorure de (diméthyliminio)-1,3-propane diyl(diméthyliminio)1,6-hexanediyl] en solution aqueuse à 60%	0,25
Acide phosphorique	Qsp pH
Amides d'acides de colza oxyéthyléné (4 OE) protégé	1,3
Vitamine E	0,1
Glycérol	0,5
Eau déminéralisée	Qsp 100

5 Au moment de l'emploi, on mélange 10 grammes de la composition anhydre (D), 4 grammes de la composition (B) et 15 grammes de la composition (C) pour obtenir une composition colorante I. Le pH de la composition I est de 9,7.

II. Mode opératoire

10 On vaporise la composition (A1) à base de sels métalliques sur des mèches de cheveux naturels à 90% blancs (BN) et des mèches de cheveux à 90% blancs permanentés (BP) qui sont posées verticalement sur un support. Le rapport de bain « composition/mèche » est respectivement de 1/1 (g/g). Le temps de pose est de 10 minutes à température ambiante.

15 On sèche ensuite les mèches de cheveux au casque à une température de 60°C pendant 10 minutes.

20 On applique ensuite au pinceau la composition colorante 1 sur chacune des mèches. Le rapport de bain « composition/mèche » est respectivement de 1/1 (g/g). Les mèches de cheveux sont de nouveau placées verticalement sur un support pendant 35 minutes à température ambiante.

A l'issue de ce temps de pose, les mèches de cheveux sont lavées avec le shampoing iNOA POST, rincées puis séchées au casque à une température de 60°C.

5 III. Résultats

La couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE L* a* b*, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotomètre CM2600D. Dans ce système L* a* b*, L* représente l'intensité de la couleur, a* indique l'axe de couleur vert/rouge et b* l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de L* est faible, plus la couleur est foncée ou très intense.

En particulier, on a comparé l'intensité de la coloration DE* et la sélectivité ΔE entre le procédé de coloration selon l'invention et un procédé de coloration identique mais n'impliquant pas la mise en œuvre de la composition (A1) à base de sels métalliques.

a. Calcul de l'intensité de la couleur (DE*)

Dans le tableau ci-dessous, on calcule la valeur de DE* à partir des valeurs de L*a*b* selon l'équation suivante (i) :

$$DE^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (i)$$

L'intensité de la coloration est mesurée à partir des valeurs L*, a* et b* mesurées sur des mèches de cheveux blancs naturels après coloration, resp mèches de cheveux blancs permanentés après coloration et L₀*, a₀* et b₀* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux blancs naturels non colorés, respectivement sur des mèches de cheveux blancs permanentés non colorés.

Plus la valeur de DE* est grande, plus intense est la coloration

b. Gain sur l'intensité de la coloration

On calcule le gain en intensité de la coloration sur cheveux naturels (Gain sur BN) à partir de l'équation suivante (ii) :

5

Gain sur BN = DE*(avec prétraitement aux sels) - DE*(sans prétraitement aux sels) (ii)

Calcul de la sélectivité

10

On calcule également la valeur de ΔE (sélectivité) à partir des valeurs de L^* , a^* , b^* mesurées selon l'équation suivante (iii) :

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

15

Dans l'équation (iii), L^* , a^* et b^* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux blancs naturels colorés, et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux blancs permanentés colorés.

20

La sélectivité de la coloration ΔE correspond à la variation de la couleur entre des cheveux naturels, représentatifs de la nature des cheveux à la racine, et des cheveux permanentés qui sont représentatifs de la nature des cheveux à la pointe. Plus la valeur de ΔE est faible, plus la coloration est homogène entre la pointe et la

25

L'ensemble des résultats sont donnés dans les tableaux ci-après.

Tableau 1 – Résultats sur l'intensité de la coloration (DE*) sur cheveux blanc naturel

	L*	a*	b*	DE*
Mèche de cheveux naturels non traitée (BN)	58,6	0,1	11,86	-
Mèche de cheveux naturels traitée avec la composition colorante I sans pré-traitement (comparatif)	26,24	-0,22	-4,3	36,17
Mèche de cheveux naturels traitée avec la composition (A1) et la composition colorante I (invention)	16,67	0,33	-1,02	43,86

Tableau 2 – Résultats de la montée de la coloration (DE*) sur cheveux permanentés

	L*	a*	b*	DE*
Mèche de cheveux permanentés non traitée (BP)	58,46	1	14,92	-
Mèche de cheveux permanentés traitée avec la composition colorante I (comparatif)	17,39	0,09	-2,03	44,4
Mèche de cheveux permanentés traitée avec la composition (A1) et la composition colorante I (invention)	14,3	0,15	-0,77	46,87

- 5 On constate que le procédé de coloration selon l'invention permet de conduire à une intensité de la coloration satisfaisante aussi bien sur des mèches de cheveux naturels que sur des mèches de cheveux permanentés.

Tableau 3 – Résultat sur la sélectivité ΔE

	ΔE
Mèches de cheveux traitées avec la composition colorante I (comparatif)	9,14
Mèches de cheveux traitées avec les compositions (A1) et la composition colorante I (invention)	2,39

5

On constate que le procédé de coloration permet de conduire à des colorations peu sélectives.

EXEMPLE 2I. Compositions testées

5

1. Préparation de la composition à base de sels métalliques

On prépare la composition (A2) à base de sels métalliques (les quantités sont exprimées en pourcentage en poids).

Composition	A2
Chlorure de cérium heptahydrate	$8,2 \cdot 10^{-2}$
Eau déminéralisée	Qsp 100
pH	5,46

10

3. Préparation d'une composition colorante I

On prépare une composition colorante 2 à partir des compositions (B), (C) et (D) décrites dans l'exemple 1.

15

II. Mode opératoire

Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple 1.

III. Résultats

L'intensité est évaluée comme décrit à l'exemple 1.

5 Tableau 1 – Résultats de l'intensité de la coloration (DE*) sur cheveux blancs naturels

	L*	a*	b*	DE*
Mèche de cheveux naturels non traitée (BN)	58,6	0,1	11,86	-
Mèche de cheveux naturels traitée avec la composition colorante I (comparatif)	26,24	-0,22	-4,3	36,17
Mèche de cheveux naturels traitée avec les compositions (A2) et la composition colorante I (invention)	18,3	0,24	-2,09	42,65

Tableau 2 – Résultats de l'intensité de la coloration (DE*) sur mèches de cheveux permanentées

	L*	a*	b*	DE*
Mèche de cheveu permanentée non traitée (BP)	58,46	1	14,92	-
Mèche de cheveu permanentée traitée avec la composition colorante 2 (comparatif)	17,39	0,09	-2,03	44,4
Mèche de cheveu permanentée traitée avec les compositions (A2) et la composition colorante 2 (invention)	18,45	0,06	-1,74	43,35

- 5 On constate que le procédé de coloration permet de conduire à une intensité de la coloration satisfaisante, meilleure sur cheveux naturels, voisine sur cheveux permanentés.

Tableau 4 – Résultat sur la sélectivité ΔE

	ΔE
Mèches de cheveux traitées avec la composition colorante I (comparatif)	9,14
Mèche de cheveux traitées avec les compositions (A1) et la composition colorante I (invention)	0,42

5 On constate que le procédé de coloration permet de conduire à des colorations peu sélectives.

10 EXEMPLE 3

I. Compositions testées

1. Préparation de la composition à base de sels métalliques

15

La composition à base de sels métalliques correspond à la composition (A1).

2. Préparation d'une composition colorante I'

20

On prépare une composition colorante I' à partir des compositions (C) et (D) décrites dans l'exemple 1 et de la composition (B') décrite ci-dessous :

Composition	B'
Base d'oxydation	$20 \cdot 10^{-3} \text{ mol\%}$
Coupleur d'oxydation	$20 \cdot 10^{-3} \text{ mol\%}$
Monoéthanolamine	13,66
Métabisulfite de sodium	0,70
Acide L-ascorbique	0,25
Acide diéthylène triamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40%	1
Hydroxyéthylcellulose	1,5
Propylène glycol	6,2
Ethanol	8,25
Hexylène glycol	3,00
Dipropylène glycol	3,00
Eau déminéralisée	Qsp 100

II. Mode opératoire

5

Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple

1.

III. Résultats

L'intensité est évaluée comme décrit à l'exemple 1.

5 Tableaux 1 et 2 – Résultats de l'intensité de la coloration (DE*) sur cheveux blanc naturels

Tableau 1

Base	Coupleur	Support de référence B'+D+C				Support de l'invention A1 puis B'+D+C			
		L	a	b	ΔE Lab	L	a	b	ΔE Lab
Chlorure de 4-(3-Amino pyrazolo[1,5- a]pyridin-2- yl)- 1,1-diméthyl piperazin-1- ium chlorhydrate	Thymol	44,51	-8,45	6,21	26,2	24,2	-4,38	-8,41	41
Chlorure de 4-(3-Amino pyrazolo[1,5- a]pyridin-2- yl)- 1,1- diméthylpipe razin-1-ium chlorhydrate	Arbutine	47,65	-8,85	2,8	18,18	29,9	11,44	-7	37,3

Tableau 2

Base	Coupleur	Support de référence B'+D+C				Support de l'invention A1 puis B'+D+C			
		L	a	b	ΔELa_b	L	a	b	ΔELa_b
2-[(3-Amino Pyrazolo [1,5-a] pyridin- 2-yl)oxy] éthanol chlor- hydrate	Thymol	31,47	16,03	6,91	31,4 4	23,9	8,31	0,65	37,46
2- [(3-Amino Pyrazolo [1,5a] pyridin- 2-yl)oxy] éthanol chlor hydrate	Arbutine	29,14	11,64	-2,72	35,1 8	24,1	11,26	-11,1	43,61

5 Dans les deux cas, on constate une meilleure intensité de coloration avec le procédé selon l'invention.

EXEMPLE 4I. Compositions testées5 3. Préparation de la composition à base de sels métalliques

La composition à base de sels métalliques correspond à la composition (A1).

10 4. Préparation d'une composition colorante 4

On prépare une composition colorante I'' à partir des compositions (C) et (D) décrites dans l'exemple 1 et de la composition (B'') décrite ci-dessous :

15

Composition	B''
Coupleur d'oxydation	$40 \cdot 10^{-3} \text{ mol\%}$
Monoéthanolamine	13,66
Métabisulfite de sodium	0,70
Acide L-ascorbique	0,25
Acide diéthylène triamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40%	1
Hydroxyéthylcellulose	1,5
Propylène glycol	6,2
Ethanol	8,25
Hexylène glycol	3,00
Dipropylène glycol	3,00
Eau déminéralisée	Qsp 100

II. Mode opératoire

Le mode opératoire est identique à celui décrit dans l'exemple

1.

5

III. Résultats

L'intensité est évaluée comme décrit à l'exemple 1.

10 Tableau 1 – Résultats de l'intensité de la coloration (DE*) sur cheveu blanc naturel

Coupleur	Support de référence B'''+D+C				Support de l'invention A1 puis B'''+D+C			
	L	a	b	ΔE_{Lab^*}	L	a	b	ΔE_{Lab^*}
1-béta-hydroxy éthoxy- 2,4-diamino- benzène dichlorhydrate	53,74	0,08	11,78	4,94	17,59	0,9	0,48	42,64
4-méthoxy-1- naphthol	63,13	0,25	13,18	5,36	27,47	2,95	- 18,46	44,8

15 On constate une meilleure intensité de coloration avec le procédé selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant la mise en œuvre d'un ou plusieurs catalyseurs métalliques et d'une composition (I) comprenant :
- au moins 10% en poids d'un ou plusieurs corps gras par rapport au poids total de la composition (I),
 - un ou plusieurs colorants d'oxydation, et
 - un ou plusieurs agents oxydants.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les catalyseurs métalliques sont choisis parmi les sels métalliques, les oxydes métalliques les complexes métalliques et leurs mélanges.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les catalyseurs métalliques sont choisis parmi les sels de métaux de transition, les sels de métaux de terres rares ainsi que leurs mélanges.
4. Procédé selon les revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que les sels métalliques sont des sels inorganiques choisis parmi les halogénures, les carbonates, les sulfates et les phosphates, notamment les halogénures hydratés ou non.
5. Procédé selon les revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que les sels métalliques sont des sels d'acide organique choisis parmi les citrates, les lactates, les glycolates, les gluconates, les acétates, les propionates, les fumarates, les oxalates et les tartrates, notamment les gluconates.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les catalyseurs métalliques sont choisis parmi les sels d'acide organique de métaux de transition, notamment de manganèse, et les sels inorganiques de métaux de terres rares, notamment de cérium.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les corps gras sont choisis parmi les hydrocarbures en C₆-C₁₆ ou à plus de 16 atomes de carbone et en

particulier les alcanes, les huiles d'origine végétale, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les silicones ou leurs mélanges.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les corps gras sont choisis parmi les huiles à température ambiante et à pression atmosphérique.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les corps gras sont choisis parmi l'huile de vaseline, les polydécènes, les alcools gras liquides, les esters d'acides gras ou d'alcools gras, liquides ou leurs mélanges.

15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les corps gras sont présents dans une teneur allant 10 à 70% en poids, et encore plus particulièrement allant de 20 à 70% en poids, mieux de 25 à 70% en poids, encore mieux de 25 à 60% en poids, et tout particulièrement de 30 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition (I) dans une teneur supérieure ou égale à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition (I).

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition cosmétique (I) comprend en outre un ou plusieurs tensioactifs, de préférence non ioniques.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les colorants d'oxydation sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

30 13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que 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 et les coupleurs sont choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les monophénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les colorants d'oxydation sont choisis parmi les mélanges d'au moins une base d'oxydation, de préférence hétérocyclique et d'au moins un coupleur monophénolique, de préférence le Guaicol, l'arbutine, le thymol, le sésamol, le carvacrol, le syringol.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on mélange une composition (A) comprenant ledit ou lesdits catalyseurs métalliques et la composition (I) puis on applique le mélange réalisé sur les fibres kératiniques, sèches ou humides.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres kératiniques, sèches ou humides, successivement avec ou sans rinçage intermédiaire, une composition (A) comprenant ledit ou lesdits catalyseurs métalliques et la composition (I), de préférence sans rinçage intermédiaire, de préférence la composition (A) est appliquée avant la composition (I).

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce la composition (I) résulte du mélange de 2 ou 3 compositions dont au moins une composition (B) comprenant un ou plusieurs colorants d'oxydation et une composition (C) comprenant un ou plusieurs agents oxydants et d'éventuellement une composition (D) comprenant un ou plusieurs corps gras.

19. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant une composition cosmétique (A) comprenant un ou plusieurs catalyseurs métalliques, un deuxième compartiment renfermant une composition cosmétique (B) comprenant un ou plusieurs colorants d'oxydation, et un troisième compartiment renfermant une composition (C) comprenant un ou plusieurs agents oxydants, au moins un corps gras tel que définis précédemment étant présent dans au moins une des compositions (B) ou (C) de telle sorte

- 5 qu'après mélange des compositions (B) et (C) la teneur en corps gras soit supérieure ou égale à 10% par rapport au poids total du mélange des compositions (B) et (C) et éventuellement un quatrième compartiment comprenant une composition (D) comprenant un ou plusieurs corps gras, la dite composition (D) étant à mélanger avec les composition (B)et (C), la teneur en corps gras étant supérieure ou égale à 10% par rapport au poids total du mélange des compositions (B), (C) et (D), les compositions (B) ou (C) pouvant ou non contenir un ou plusieurs corps gras.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 760861
FR 1162019

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	FR 2 910 309 A1 (OREAL [FR]) 27 juin 2008 (2008-06-27) * page 2, ligne 5 - ligne 9; exemple 1 * * page 2, ligne 18 - ligne 22 * -----	1,2, 7-16,18, 19	A61K8/92 A61K8/19 A61Q5/10
X	EP 0 621 029 A1 (SQUIBB BRISTOL MYERS CO [US]) 26 octobre 1994 (1994-10-26) * page 2, ligne 55 - ligne 58; exemple 14 * -----	1-3, 6-14,18	
X	DE 10 2006 018779 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 25 octobre 2007 (2007-10-25) * page 45 - page 46 * -----	1,2,4, 7-15,18	
X	FR 2 735 976 A1 (OREAL [FR]) 3 janvier 1997 (1997-01-03)	1-19	
Y	* page 2 - page 4; exemple I * * page 5, ligne 31 - page 6, ligne 4 * * page 6, ligne 10 - ligne 11 * -----	1-19	
Y	EP 2 332 516 A1 (KPSS KAO GMBH [DE]) 15 juin 2011 (2011-06-15) * alinéa [0010] - alinéa [0014]; revendications * -----	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	EP 0 749 748 A1 (OREAL [FR]) 27 décembre 1996 (1996-12-27) * colonne 1, ligne 33 - ligne 47 * * colonne 2, ligne 16 - ligne 45 * -----	1-19	
Y	FR 2 940 079 A1 (OREAL [FR]) 25 juin 2010 (2010-06-25) * page 2, ligne 25 - ligne 31; revendications; exemples * -----	1-19	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 septembre 2012		Sala-Jung, Nathalie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1162019 FA 760861

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 **28-09-2012**

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
FR 2910309	A1	27-06-2008	AUCUN	

EP 0621029	A1	26-10-1994	CA 2121623 A1	21-10-1994
			EP 0621029 A1	26-10-1994
			JP 7002637 A	06-01-1995
			US 5368610 A	29-11-1994

DE 102006018779	A1	25-10-2007	DE 102006018779 A1	25-10-2007
			WO 2007121851 A1	01-11-2007

FR 2735976	A1	03-01-1997	AT 162396 T	15-02-1998
			DE 69600152 D1	26-02-1998
			DE 69600152 T2	30-04-1998
			EP 0755669 A2	29-01-1997
			ES 2114339 T3	16-05-1998
			FR 2735976 A1	03-01-1997
			WO 9702008 A1	23-01-1997

EP 2332516	A1	15-06-2011	EP 2332516 A1	15-06-2011
			EP 2509567 A1	17-10-2012
			WO 2011069620 A1	16-06-2011

EP 0749748	A1	27-12-1996	DE 69600019 D1	26-06-1997
			DE 69600019 T2	28-08-1997
			EP 0749748 A1	27-12-1996
			ES 2105913 T3	16-10-1997
			FR 2735685 A1	27-12-1996
			US 5769902 A	23-06-1998

FR 2940079	A1	25-06-2010	CN 101951872 A	19-01-2011
			EP 2379048 A2	26-10-2011
			FR 2940079 A1	25-06-2010
			JP 2012512856 A	07-06-2012
			US 2010247465 A1	30-09-2010
			WO 2010070244 A2	24-06-2010
