

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 984 132**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **11 62003**

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/72 (2013.01), A 61 Q 5/10**

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.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : TEBOUL KAREN.

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

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

⑤④ **COMPOSITION DE COLORATION PIGMENTAIRE A BASE DE POLYMERE ACRYLIQUE PARTICULIER ET DE
COPOLYMERE SILICONE, PROCEDE DE COLORATION.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet une composition de
coloration des fibres kératiniques comprenant au moins une
dispersion aqueuse de particules de polymère acrylique hy-
drophobe filmogène hybride, au moins un copolymère sili-
coné bloc linéaire et au moins un pigment.

Elle a également pour objet un procédé de coloration
dans lequel on applique ladite composition sur les fibres ké-
ratiniques, l'opération étant éventuellement suivie d'un sé-
chage.

La composition permet d'obtenir un gainage coloré, ré-
manent aux shampooings, laissant les fibres traitées indivi-
dualisées, avec un toucher cosmétique amélioré.

FR 2 984 132 - A1



**COMPOSITION DE COLORATION PIGMENTAIRE A BASE DE POLYMERE
ACRYLIQUE PARTICULIER ET DE COPOLYMERE SILICONE, PROCEDE DE
COLORATION**

5

La présente invention a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques comprenant une dispersion aqueuse de particules de polymère acrylique particulier, un copolymère siliconé bloc linéaire et un pigment, ainsi qu'un procédé de coloration mettant en œuvre ladite composition.

10

Dans le domaine de la coloration des fibres kératiniques, en particulier humaines, il est déjà connu de colorer des fibres kératiniques par différentes techniques à partir de colorants directs ou de pigments pour des colorations non permanentes ou de précurseurs de colorant pour des colorations permanentes.

15

La coloration non permanente ou coloration directe consiste à teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs. Ces colorants sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres kératiniques. Ils sont appliqués sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincés.

20

Les colorants classiques qui sont utilisés sont en particulier des colorants du type nitré benzénique, anthraquinonique, nitropyridinique, azoïque, xanthénique, acridinique, azinique, triarylméthane ou des colorants naturels.

25

Certains de ces colorants peuvent être utilisés dans des conditions éclaircissantes ce qui permet d'obtenir des colorations visibles sur des cheveux foncés.

30

Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques de façon permanente par la coloration d'oxydation. Cette technique de coloration consiste à appliquer sur les fibres kératiniques une composition contenant des précurseurs de colorant tels que des bases d'oxydation et des coupleurs. Ces précurseurs sous l'action d'un agent oxydant vont former dans le cheveu une ou plusieurs espèces colorées.

35

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 et les colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements.

40

Pour être visible sur cheveux foncés, ces deux techniques de coloration nécessitent une décoloration préalable ou simultanée des fibres kératiniques. Cette étape de décoloration mise en œuvre avec un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène ou de persels entraîne une dégradation non négligeable des fibres kératiniques ce qui altère leurs propriétés cosmétiques. Les cheveux ont alors tendance à devenir rêches, plus difficilement démêlables et plus fragiles.

Une autre méthode de coloration consiste à utiliser des pigments. En effet, l'utilisation de pigment à la surface des fibres kératiniques permet en général d'obtenir des colorations visibles sur cheveux foncés puisque le pigment en surface masque la couleur naturelle de la fibre. L'utilisation de pigment pour colorer des fibres

5 kératiniques est par exemple décrite dans la demande de brevet FR 2 741 530, qui préconise l'utilisation pour la coloration temporaire des fibres kératiniques d'une composition comprenant au moins une dispersion de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide et au moins un pigment dispersé dans la phase continue de ladite dispersion.

10 Les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent l'inconvénient d'avoir une faible résistance aux shampooings.

Il est par ailleurs connu d'effectuer des gainages colorés des cheveux à partir d'une composition comprenant un monomère électrophile de type cyanoacrylate, et un pigment notamment dans le document EP 1649898. Une telle composition permet

15 d'obtenir des cheveux parfaitement gainés et non gras. Cependant, le gainage obtenu ne donne pas une totale satisfaction face aux agents extérieurs tels que le lavage et la transpiration. Par ailleurs le gainage obtenu est sensible aux corps gras tels que le sébum.

Il est également possible de colorer les cheveux (gainage coloré) en utilisant un

20 copolymère siliconé adhésif sensible à la pression, notamment un copolymère à base de résine de silicone et de silicone fluide. Une fois déposés sur le cheveu, ces copolymères présentent l'avantage d'apporter de la couleur de manière rémanente. En revanche, les cheveux traités sont un peu rêches au toucher.

Ainsi, le but de la présente invention est de mettre au point une composition de

25 coloration des fibres kératiniques notamment humaines, telles que les cheveux, qui permet d'obtenir un gainage coloré homogène et lisse sur les cheveux, ainsi que des cheveux parfaitement individualisés, tout en formant un revêtement rémanents aux shampooings et aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux sans dégradation des fibres kératiniques.

30 Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques, notamment humaines, telles que les cheveux, comprenant au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère acrylique hydrophobe filmogène hybride, au moins un copolymère siliconé bloc linéaire et au moins un pigment.

35 L'invention a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, notamment humaines, telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres d'une composition telle que définie ci-dessus.

Par « au moins un », on entend un ou plusieurs.

40 Par « comportant un », on entend « comportant au moins un », sauf si le contraire est spécifié.

Par l'utilisation d'une telle composition, on obtient sur les fibres kératiniques des gainages colorés permettant d'obtenir une coloration visible sur tous types de cheveux de façon rémanente aux shampooings tout en préservant les qualités physiques de la fibre kératinique. Un tel gainage est en particulier résistant aux agressions extérieures que peuvent subir les cheveux telles que le brushing et la transpiration. Il permet en particulier d'obtenir un dépôt lisse et homogène. Par ailleurs, on a constaté de façon surprenante que les cheveux restaient parfaitement individualisés, pouvaient être coiffés sans problème et que les propriétés de coiffant apportées à la fibre étaient rémanentes aux shampooings.

On entend par cheveux individualisés des cheveux qui après application de la composition et séchage ne sont pas collés (ou sont tous séparés les uns des autres) entre eux et ne forment donc pas des amas de cheveux, le gainage étant formé autour de pratiquement chaque cheveu.

Composition de coloration

Dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène hydrophobe acrylique hybride

Par "polymère", on entend au sens de l'invention un composé correspondant à la répétition d'un ou plusieurs motifs (ces motifs étant issus de composés appelés monomères). Ce ou ces motifs sont répétés au moins deux fois et de préférence au moins 3 fois.

Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu sur un support, notamment sur les matières kératiniques, et de préférence un film cohésif.

Par polymère hydrophobe, on entend un polymère ayant une solubilité dans l'eau à 25°C inférieure à 1% en poids.

La dispersion peut être une simple dispersion dans le milieu aqueux de la composition.

A titre de cas particulier de dispersions on peut citer les latex.

Par polymère acrylique hybride on entend au sens de la présente invention un polymère synthétisé à partir d'au moins un composé (i) choisi parmi les monomères ayant au moins un groupement acide (méth)acrylique et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides et d'au moins un composé (ii) différent des composés (i).

Les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates) sont avantageusement choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C₁-C₃₀, de préférence en C₁-C₂₀, mieux en en C₁-C₁₀, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C₆-C₁₀, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C₂-C₆.

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

5 Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

10 Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

15 Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂-C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

20 A titre de composés (ii) différents des composés (i) on citera par exemple les monomères styréniques.

En particulier, le polymère acrylique peut être un copolymère styrène/acrylate, et notamment un polymère choisi parmi les copolymères issus de la polymérisation d'au moins un monomère styrénique et au moins un monomère acrylate d'alkyle en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₀.

25 Comme monomère styrénique utilisable dans l'invention, on peut citer le styrène ou l'alpha-méthylstyrène, et de préférence le styrène.

Le monomère acrylate d'alkyle en C₁-C₁₀ peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de 2-éthyle hexyle.

30 Comme polymère acrylique synthétisé avec composé styrénique on peut citer les copolymères styrène/acrylate(s) commercialisés sous la dénomination « JONCRYL 77 » par la société BASF, sous la dénomination YODOSOL GH41F par la société AKZO NOBEL et sous la dénomination SYNTRAN 5760 CG par la société INTERPOLYMER.

35 Comme composé (ii) on peut aussi citer les composés interagissant par un processus autre que la polymérisation radicalaire de composés insaturés ou les composés issus d'un tel processus. Un tel processus peut être par exemple une polycondensation. A titre de polycondensation on peut citer la formation de polyuréthanes, de polyesters ou de polyamides. Outre le ou les monomères acryliques
40 le polymère filmogène hydrophobe hybride de l'invention contiendra alors le composé

issu du processus de condensation ou les composés interagissant dans le processus de polycondensation.

A titre de copolymères acrylique hybrides filmogènes hydrophobes de ce type on peut notamment citer celui commercialisé sous la référence HYBRIDUR 875
5 POLYMER DISPERSION par la société AIR PRODUCTS AND CHEMICALS.

A titre de copolymère acrylique hydrophobe filmogène hybride on peut aussi utiliser le produit commercialisé sous la référence Primal HG 1000 par la société DOW

Le ou les polymères acryliques filmogènes, hydrophobes hybrides en dispersion aqueuse peuvent être présents en une teneur en matière active allant de 0,1 % à 30 %
10 en poids, plus particulièrement de 0,5% à 20% et de préférence de 1 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Copolymère siliconé bloc linéaire

Le copolymère siliconé utilisé dans la composition selon l'invention est un
15 copolymère bloc linéaire, c'est-à-dire un copolymère non réticulé, obtenu par extension de chaîne et non par réticulation.

Par copolymère bloc (ou séquencé), on désigne un polymère comprenant au moins deux blocs (séquences) distincts. Chaque bloc du polymère est issu d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents. Cela signifie que
20 chaque bloc peut être constitué d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant le bloc pouvant être à son tour statistique ou alterné.

A noter également que le copolymère est « linéaire », en d'autres termes, la structure du polymère n'est ni ramifiée, ni en étoile, ni greffée.

Le copolymère siliconé bloc linéaire se présente avantageusement sous forme
25 de particules en dispersion dans un milieu aqueux.

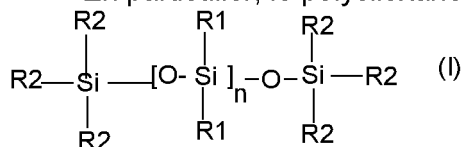
La dispersion aqueuse de particules de copolymère bloc est une émulsion silicone dans eau (Sil/E), dont les globules huileux sont constitués d'une silicone de viscosité élevée, de sorte que ces globules semblent former comme "des particules souples".

La taille des particules de copolymère siliconé bloc linéaire peut varier
30 largement. De manière préférée dans la présente demande, les particules de copolymère siliconé bloc linéaire présentent généralement une taille moyenne en nombre inférieure ou égale à 2 microns, et de préférence inférieure ou égale à 1 micron.

Les dispersions aqueuses de particules de copolymères siliconés blocs linéaires, utilisées dans la composition selon l'invention peuvent être choisies notamment parmi celles décrites dans le document EP-A-874017, dont l'enseignement est incorporé ici par référence. Selon ce document, on peut notamment obtenir les copolymères
35 siliconés constituant ces particules par réaction d'extension de chaîne, en présence
40 d'un catalyseur, à partir d'au moins :

- (a) un polysiloxane (i) ayant au moins un groupe réactif et de préférence un ou deux groupes réactifs par molécule ; et
- (b) un composé organosiliconé (ii) qui réagit avec le polysiloxane (i) par réaction d'extension de chaîne.

5 En particulier, le polysiloxane (i) est choisi parmi les composés de formule (I) :



dans laquelle R_1 et R_2 indépendamment les uns des autres représentent un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle ou butyle, ou un groupe aryle tel que phényle, ou un groupe réactif, n est un nombre entier supérieur à 1, à la condition qu'il y ait en moyenne entre un et deux groupes réactifs par polymère.

On entend par « groupe réactif » tout groupe susceptible de réagir avec le composé organosiliconé (ii) pour former un copolymère bloc. Comme groupes réactifs, on peut citer l'hydrogène ; les groupes aliphatiquement insaturés et notamment vinyle, allyle ou hexanyle ; le groupe hydroxyle ; les groupes alcoxy tels que méthoxy, éthoxy ou propoxy ; les groupes alcoxy-alcoxy ; le groupe acétoxy ; les groupes aminés, et leurs mélanges. De préférence, plus de 90 % et mieux plus de 98% de groupes réactifs sont en bout de chaîne, c'est-à-dire que les radicaux R_2 constituent généralement plus de 90 % et même 98% des groupes réactifs.

20 n peut être notamment un nombre entier allant de 2 à 100, de préférence de 10 à 30 et mieux de 15 à 25.

Les polysiloxanes de formule (I) sont des polymères linéaires, c'est-à-dire comportant peu de ramifications, et généralement moins de 2 % en mole des unités siloxane. Par ailleurs, les groupes R_1 et R_2 peuvent être éventuellement substitués par des groupes aminés, des groupes époxy, des groupes comportant du soufre, du silicium ou de l'oxygène.

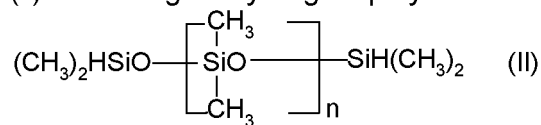
De préférence, au moins 80 % des groupes R_1 sont des groupes alkyle et mieux des groupes méthyle.

De préférence, le groupe réactif R_2 en bout de chaîne est un groupe aliphatiquement insaturé et notamment vinyle.

Comme polysiloxanes (i), on peut citer notamment le diméthylvinyl-siloxy-polydiméthylsiloxane, composé de formule (I) dans laquelle les radicaux R_1 sont des radicaux méthyle, et, les radicaux R_2 en bout de chaîne sont des radicaux vinyle tandis que les deux autres radicaux R_2 sont des radicaux méthyle.

35 Le composé organosiliconé (ii) peut être choisi parmi les polysiloxanes de formule (I) ou les composés agissant comme agent d'extension de chaîne. Si c'est un composé de formule (I), le polysiloxane (i) comportera un premier groupe réactif et le

composé organosiliconé (ii) comportera un second groupe réactif qui réagira avec le premier. Si c'est un agent d'extension de chaîne, ce peut être un silane, un siloxane (disiloxane ou trisiloxane) ou un silazane. De préférence, le composé organosiliconé (ii) est un organohydrogenopolysiloxane liquide de formule (II) :



5

où n est un nombre entier supérieur à 1 et de préférence supérieur à 10, et par exemple allant de 2 à 100, de préférence de 10 à 30 et mieux de 15 à 25. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, n est égal à 20.

10 Les copolymères blocs siliconés utilisés selon l'invention sont avantageusement exempts de groupe(s) oxyalkyléné(s), notamment exempts de groupes oxyéthyléné(s) et/ou oxypropyléné(s).

Le catalyseur de la réaction entre le polysiloxane et le composé organosiliconé peut être choisi parmi les métaux et notamment parmi le platine, le rhodium, l'étain, le titane, le cuivre et le plomb. Il s'agit de préférence du platine ou du rhodium.

15 La dispersion de particules de copolymère siliconé utilisée dans la composition selon l'invention peut être notamment obtenue par exemple par mélange de (a) l'eau, (b) au moins un émulsifiant, (c) le polysiloxane (i), (d) le composé organosiliconé (ii) et (e) un catalyseur. De préférence, l'un des constituants (c), (d) ou (e) est ajouté en dernier dans le mélange, afin que la réaction d'extension de chaîne ne commence que
20 dans la dispersion.

Comme émulsifiants susceptibles d'être utilisés dans le procédé de préparation décrit ci-dessus pour obtenir la dispersion aqueuse de particules, on peut citer les émulsifiants non ioniques ou ioniques (anioniques, cationiques ou amphotères). Il s'agit de préférence d'émulsifiants non ioniques qui peuvent être choisis parmi les
25 polyalkylène glycol éthers d'alcool gras, comportant de 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone ; les alkylesters de sorbitan polyoxyalkylénés et notamment polyoxyéthylénés, où le radical alkyle comporte de 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone ; les alkylesters polyoxyalkylénés et notamment polyoxyéthylénés, où le radical alkyle
30 comporte de 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 22 atomes de carbone ; les polyéthylène glycols ; les polypropylène glycols ; les diéthylène glycols ; et leurs mélanges. La quantité d'émulsifiant(s) est généralement de 1 à 30 % en poids par rapport au poids total du mélange de réaction.

L'émulsifiant utilisé pour obtenir la dispersion aqueuse de particules est de
35 préférence choisi parmi les polyéthylèneglycol éthers d'alcools gras et leurs mélanges, et notamment les polyéthylèneglycol éthers d'alcools comportant 12 ou 13 atomes de carbone et de 2 à 100 motifs oxyéthylénés et de préférence de 3 à 50 motifs

oxyéthylénés, et leurs mélanges. On peut citer par exemple le C₁₂-C₁₃ Pareth-3, le C₁₂-C₁₃ Pareth-23 et leurs mélanges.

5 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la dispersion de particules de copolymère siliconé est obtenue à partir de diméthylvinyl-siloxy-polydiméthylsiloxane (ou divinyldiméthicone) comme composé (i), et du composé de formule (II) avec de préférence n=20, comme composé (ii), de préférence en présence d'un catalyseur de type platine, et la dispersion de particules est de préférence obtenue en présence de C₁₂-C₁₃ Pareth-3 et C₁₂-C₁₃ Pareth-23 comme émulsifiants.

10 Comme dispersion de particules de copolymère siliconé, on peut utiliser notamment le produit commercialisé sous la dénomination HMW 2220 par la société Dow Corning (nom CTFA : divinyldiméthicone/diméthicone Copolymer / C₁₂-C₁₃ Pareth-3 / C₁₂-C₁₃ Pareth-23), qui est une dispersion aqueuse à 60 % de copolymère divinyldiméthicone / diméthicone, contenant du C₁₂-C₁₃ Pareth-3 et du C₁₂-C₁₃ Pareth-23, la dite dispersion comprenant environ 60 % en poids de copolymère ; 2,8 % en poids de C₁₂-C₁₃ Pareth-23 ; 2 % en poids de C₁₂-C₁₃ Pareth-3 ; 0,31 % en poids de conservateurs, le reste à 100 % étant de l'eau.

20 Le ou les copolymères siliconés bloc linéaire peuvent être présents en une quantité en matières actives polymériques allant de 0,1% à 30% en poids, mieux de 0,5% à 20% en poids et encore mieux de 1 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, le ou les polymères acryliques filmogènes hydrophobes hybrides et le ou les copolymères siliconés blocs linéaires sont présents en un ratio pondéral (en matières actives polymériques) polymère(s) acrylique(s) filmogène(s) hydrophobe(s) sur copolymère(s) siliconé(s) bloc linéaire allant de 0,2 à 10, mieux de 0,5 à 5 et encore mieux de 1 à 3.

30 Lorsque le polymère acrylique filmogène hydrophobe hybride a une température de transition vitreuse trop élevée pour l'utilisation désirée, on peut y associer un plastifiant de façon à abaisser cette température du mélange utilisé. Le plastifiant peut être choisi parmi les plastifiants utilisés habituellement dans le domaine d'application, et notamment parmi les composés pouvant être des solvants pour le polymère.

De préférence, le plastifiant a une masse moléculaire inférieure ou égale à 5000 g/mol, de préférence inférieure ou égale à 2000 g/mol, préférentiellement inférieure ou égale à 1000 g/mol, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 900 g/mol. Le plastifiant a avantageusement une masse moléculaire supérieure ou égale à 100 g/mol.

Ainsi, la composition peut comprendre, en outre, au moins un agent plastifiant. En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange, les plastifiants usuels, tels que :

40 - les glycols et leurs dérivés, tels que le diéthylène glycol éthyloéther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther ou encore le diéthylène glycol

hexyléther, l'éthylène glycol éthyléther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther ;

- les polyéthylène glycols, les polypropylène glycols, les copolymères polyéthylène glycols-polypropylène glycols et leurs mélanges, notamment les polypropylène glycols de haut poids moléculaire, ayant par exemple une masse moléculaire allant de 500 à 15000, tels que par exemple

- les esters de glycol ;

- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le dipropylène glycol éthyléther, le tripropylène glycol méthyléther et le diéthylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol butyléther. De tels composés sont commercialisés par Dow Chemical sous les dénominations Dowanol PPH et Dowanol DPnB.

- des esters d'acides, notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phtalates, des adipates, des carbonates, de tartrates, des phosphates, des sébaçates ;

- les esters issus de la réaction d'un acide monocarboxylique de formule $R_{11}COOH$ avec un diol de formule $HOR_{12}OH$ avec R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée, comprenant de préférence de 3 à 15 atomes de carbone, linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que N, O, S, en particulier le monoester résultant de la réaction de l'acide isobutyrique et d'octanediol tel que le triméthyl-2,2,4 pentane diol 1,3, tel que celui commercialisé sous la référence TEXANOL Ester Alcohol par la société Eastman Chemical,

- des dérivés oxyéthylénés, tels que les huiles oxyéthylénées, notamment les huiles végétales, telles que l'huile de ricin ;

- leurs mélanges.

Plus particulièrement, le plastifiant peut être choisi parmi les esters d'au moins un acide carboxylique comprenant 1 à 7 atomes de carbones et d'un polyol comprenant au moins 4 groupes hydroxyles.

- Le polyol peut être un ose - polyhydroxyaldéhyde (aldose) ou polyhydroxycétone (cétose) – cyclisé ou non. Le polyol est de préférence un ose cyclisé sous forme d'hémi-acétal.

- Le polyol peut être un mono- ou un polysaccharide comprenant de 1 à 10 oses, de préférence de 1 à 4, de préférence encore un ou deux oses. Le polyol peut être choisi parmi l'érythritol, le xylitol, le sorbitol, le glucose, le saccharose, le lactose, le maltose.

Le polyol est de préférence un disaccharide. Parmi les disaccharides, on peut citer le saccharose (appelé également α -D-glucopyranosyl-(1-2)- β -D-fructofuranose), le lactose (appelé également β -D-galactopyranosyl-(1-4)- β -D-

glucopyranose) et le maltose (appelé également alpha-D-glucopyranosyl-(1-4)-bêta-D-glucopyranose), et de préférence le saccharose.

5 L'ester peut être constitué d'un polyol estérifié par au moins deux acides monocarboxyliques différents, ou par au moins trois acides monocarboxyliques différents.

L'ester peut être un copolymère de deux esters, en particulier un copolymère i) d'un saccharose substitué par des groupements benzoyle et ii) d'un saccharose substitué par des groupements acétyle et/ou isobutyryle.

10 L'acide carboxylique est de préférence un acide monocarboxylique comprenant de 1 à 7 atomes de carbones, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, par exemple choisi parmi les acides acétique, n-propanoïque, isopropanoïque, n-butanoïque, isobutanoïque, tertibutanoïque, n-pentanoïque et benzoïque.

15 L'ester peut être obtenu à partir d'au moins deux acides monocarboxyliques différents. Selon un mode de mise en œuvre, l'acide est un acide linéaire ou ramifié non substitué.

L'acide est de préférence choisi parmi l'acide acétique, l'acide isobutyrique, l'acide benzoïque, et leurs mélanges.

20 Selon un mode de mise en œuvre préféré, l'ester est le di-acétate hexa-(2-méthyl-propanoate) de saccharose, tel que celui vendu sous la dénomination "Sustane SAIB Food Grade Kosher" par la société EASTMAN CHEMICAL.

Selon un autre mode de réalisation, le plastifiant peut être choisi parmi les esters d'acide polycarboxylique aliphatique ou aromatique et d'alcool aliphatique ou aromatique comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

25 L'alcool aliphatique ou aromatique comprend de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8, par exemple de 1 à 6. Il peut être choisis parmi les alcools R1OH, tels que R1 représente méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, éthylhexyle, décyle, isodécyle, benzyle, ou benzyle substitué par un alkyle comprenant 1 à 3 atomes de carbone, et leurs mélanges.

30 L'acide polycarboxylique aliphatique ou aromatique comprend de préférence de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone, de préférence de 3 à 8 atomes de carbone, par exemple 6 ou 8 atomes de carbones.

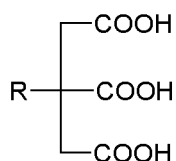
L'acide polycarboxylique aliphatique ou aromatique est avantageusement choisi parmi les acides dicarboxyliques et les acides tricarboxyliques.

35 Parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques, on peut citer ceux de formule $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, dans laquelle n est un entier allant de 1 à 10, de préférence allant de 2 à 8, par exemple égal à 2, 4, 6 ou 8.

On préfère les acides dicarboxyliques choisis parmi l'acide succinique, l'acide adipique et l'acide sébacique.

Parmi les acides dicarboxyliques aromatiques, on peut citer l'acide phtalique.

Parmi les acides tricarboxyliques, on peut citer les triacides qui correspondent à la formule



5 dans laquelle R représente un groupement -H, -OH ou -OCOR' dans lequel R' représente un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone. De préférence, R représente un groupement -OCOCH₃.

L'acide tricarboxylique est notamment choisi parmi l'acide acétyl-citrique, l'acide butyroyl-citrique, l'acide citrique.

10 Parmi les esters d'acide tricarboxylique, on peut utiliser les esters dérivés de l'acide citrique (ou citrates) tels que l'acétyl-citrate de tributyle, l'acétyl-citrate de triéthyle, l'acétyl-citrate de triéthylhexyle, l'acétyl-citrate de trihexyle, le butyroyl- citrate de trihexyle, le citrate de triisodécyle, le citrate de triisopropyle, le citrate de tributyle et le citrate de tri(éthyl-2- hexyle). Comme références commerciales de plastifiants mentionnés ci-dessus on peut citer, la gamme Citroflex commercialisée par Vertellus
15 avec notamment le Citroflex A4 et le Citroflex C2.

Parmi les esters de l'acide adipique, on peut citer l'adipate de dibutyle et l'adipate de di(éthyl-2-hexyle).

Parmi les esters de l'acide sébacique, on peut citer le sébaçate de dibutyle, le sébaçate de di(éthyl-2-hexyle), le sébaçate de diéthyle et le sébaçate de diisopropyle.

20 Parmi les esters de l'acide succinique, on peut citer le succinate de di(éthyl-2-hexyle) et le succinate de diéthyle.

Parmi les esters de l'acide phtalique, on peut citer le phtalate de butyle et de benzyle, le phtalate de dibutyle, le phtalate de diéthylhexyle, le phtalate de diéthyle et le phtalate de diméthyle.

25 Avantageusement, le ou les plastifiants peuvent être présents dans la composition en une teneur telle que le rapport massique entre le ou les polymères acryliques filmogènes hydrophobes hybrides et le ou les plastifiants varie de 0,5 à 100, de préférence de 1 à 50, de préférence de 1 à 10.

30 Pigments

La composition comprend des pigments.

Une telle composition permet d'obtenir des gainages colorés et rémanents, et ceci sans dégradation des fibres kératiniques.

35 Par pigment, on entend des particules de toute forme, insolubles dans la composition où elles sont présentes, blanches ou colorées.

Les pigments qui peuvent être utilisés, sont notamment choisis parmi les pigments organiques et/ ou minéraux connus de la technique, notamment ceux qui

sont décrits dans l'encyclopédie de technologie chimique de Kirk-Othmer et dans l'encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann.

Ils peuvent être naturels, d'origine naturelle, ou non.

5 Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.

Les pigments peuvent par exemple être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les laques, les pigments à effets spéciaux tels que les nacres ou les paillettes, et leurs mélanges.

10 Le pigment peut être un pigment minéral. Par pigment minéral, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les ocres comme l'ocre rouge (argile (en particulier kaolinite) et hydroxyde de fer (hématite par exemple), l'ocre brune (argile (en particulier kaolinite) et limonite), l'ocre jaune (argile (en particulier kaolinite) et goethite) ; le dioxyde de titane, 15 éventuellement traité en surface ; les oxydes de zirconium ou de cérium ; les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge), ou de chrome ; le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique ; les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

20 On peut également citer les carbonates de métaux alcalino-terreux (comme le calcium, magnésium), le dioxyde de silicium, le quartz, ainsi que tout autre composé utilisé en tant que charge inerte dans des compositions cosmétiques, dès l'instant que ces composés apportent de la couleur ou du blanc à la composition dans les conditions où elles sont employées.

25 Le pigment peut-être un pigment organique. Par pigment organique, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique.

30 Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, pyrène, quinoléine, quinoline, anthraquinone, triphénylméthane, fluorane, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

35 On peut également utiliser tout composé insoluble dans la composition minéral ou organique classique dans le domaine de la cosmétique, dès l'instant que ces composés apportent de la couleur ou du blanc à la composition dans les conditions où elles sont employées, par exemple la guanine qui selon l'indice de réfraction de la composition est un pigment.

40 En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes

codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges
 5 codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

10 A titre d'exemple on peut aussi citer les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

- JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710) ;
- JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680) ;
- ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105) ;
- 15 - ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (CI 12085) ;
- CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490) ;
- VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319) ;
- BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74160) ;
- VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260) ;
- 20 - NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).

Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant un noyau inorganique, au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le
 25 noyau, et au moins un pigment organique recouvrant au moins partiellement le noyau.

Le pigment organique peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.

Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par
 30 exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

Parmi les colorants, on peut citer l'acide carminique. On peut également citer les colorants connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C
 35 Red 3 (CI 45 430), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850:1).

Le pigment peut aussi être un pigment à effets spéciaux. Par pigments à effets spéciaux, on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation...). Ils s'opposent par-là même aux pigments colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.

Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents, photochromes ou thermochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres, les pigments interférentiels ou les paillettes.

A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert d'oxyde de fer, le mica recouvert de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. A titre de pigments nacrés, on peut citer les nacres Cellini commercialisée par Engelhard (Mica-TiO₂-laque), Prestige commercialisée par Eckart (Mica-TiO₂), Prestige Bronze commercialisée par Eckart (Mica-Fe₂O₃) Colorona commercialisée par Merck (Mica-TiO₂-Fe₂O₃).

On peut également citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres roses notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination

Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), les nacres blanches à reflet argenté
5 notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

Toujours à titre d'exemple de nacres, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'oxyde de titane.

10 Des particules à substrat de verre revêtu d'oxyde de titane sont notamment vendues sous la dénomination METASHINE MC1080RY par la société TOYAL.

Enfin, comme exemples de nacres, on peut également citer les paillettes de polyéthylène téréphthalate, notamment celles commercialisées par la société Meadowbrook Inventions sous le nom Silver 1P 0.004X0.004 (paillettes argentées).

15 On peut aussi envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

Les pigments à effets spéciaux peuvent également être choisis parmi les particules réfléchissantes, c'est-à-dire notamment des particules dont la taille, la
20 structure, notamment l'épaisseur de la ou des couches qui la constituent et leurs natures physique et chimique, et l'état de surface, leur permettent de réfléchir la lumière incidente. Cette réflexion peut, le cas échéant, posséder une intensité suffisante pour créer à la surface de la composition ou du mélange, lorsque celui-ci est appliqué sur le support à maquiller, des points de surbrillance visibles à l'œil nu, c'est-
25 à-dire des points plus lumineux qui contrastent avec leur environnement en semblant briller.

Les particules réfléchissantes peuvent être sélectionnées de manière à ne pas altérer significativement l'effet de coloration généré par les agents de coloration qui leur sont associés et plus particulièrement de manière à optimiser cet effet en termes
30 de rendu de couleur. Elles peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

Ces particules peuvent présenter des formes variées, notamment être en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.

Les particules réfléchissantes, quelle que soit leur forme, peuvent présenter une
35 structure multicouche ou non et, dans le cas d'une structure multicouche, par exemple au moins une couche d'épaisseur uniforme, notamment d'un matériau réfléchissant.

Lorsque les particules réfléchissantes ne présentent pas de structure multicouche, elles peuvent être composées par exemple d'oxydes métalliques, notamment des oxydes de titane ou de fer obtenus par synthèse.

Lorsque les particules réfléchissantes présentent une structure multicouche, celles-ci peuvent par exemple comporter un substrat naturel ou synthétique, notamment un substrat synthétique au moins partiellement enrobé par au moins une couche d'un matériau réfléchissant notamment d'au moins un métal ou matériau métallique. Le substrat peut être monomatière, multimatériau, organique et/ou inorganique.

Plus particulièrement, il peut être choisi parmi les verres, les céramiques, le graphite, les oxydes métalliques, les alumines, les silices, les silicates, notamment les aluminosilicates et les borosilicates, le mica synthétique et leurs mélanges, cette liste n'étant pas limitative.

Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un matériau métallique.

Des particules réfléchissantes sont décrites notamment dans les documents JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 et JP-A-05017710.

Toujours à titre d'exemple de particules réfléchissantes comportant un substrat minéral enrobé d'une couche de métal, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'argent.

Des particules à substrat de verre revêtu d'argent, en forme de plaquettes, sont vendues sous la dénomination MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS par la société TOYAL. Des particules à substrat de verre revêtu d'alliage nickel/chrome/molybdène sont vendues sous la dénomination CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 par cette même société.

On peut également utiliser des particules comprenant un substrat métallique tel que l'argent, l'aluminium, le fer, le chrome, le nickel, le molybdène, l'or, le cuivre, le zinc, l'étain, le magnésium, l'acier, le bronze, le titane, ledit substrat étant enrobé d'au moins une couche d'au moins un oxyde métallique tels que l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de fer, l'oxyde de cérium, l'oxyde de chrome, les oxydes de silicium et leurs mélanges.

On peut citer à titre d'exemple les poudres d'aluminium, de bronze ou de cuivre enrobées de SiO₂ commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE par la société ECKART.

On peut également citer les pigments à effet interférentiel non fixés sur un substrat comme les cristaux liquides (Helicones HC de Wacker), les paillettes holographiques interférentielles (Geometric Pigments ou Spectra f/x de Spectratek). Les pigments à effets spéciaux comprennent aussi les pigments fluorescents, que ce soit les substances fluorescentes à la lumière du jour ou qui produisent une fluorescence ultraviolette, les pigments phosphorescents, les pigments photochromiques, les pigments thermochromiques et les quantum dots, commercialisés par exemple par la société Quantum Dots Corporation.

Les quantum dots sont des nanoparticules semi conductrices luminescentes capables d'émettre, sous excitation lumineuse, un rayonnement présentant une longueur d'onde comprise entre 400 nm et 700 nm. Ces nanoparticules sont connues de la littérature. En particulier, elles peuvent être synthétisées selon les procédés décrits par exemple dans le US 6 225 198 ou US 5 990 479, dans les publications qui y sont citées, ainsi que dans les publications suivantes : Dabboussi B.O. et al "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots : synthesis and characterisation of a size series of highly luminescent nanocrystallites" Journal of physical chemistry B, vol 101, 1997, pp 9463-9475. et Peng, Xiaogang et al, "Epitaxial Growth of highly Luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility" Journal of the American Chemical Society, vol 119, N°30, pp 7019-7029.

La variété des pigments qui peuvent être utilisés dans la présente invention permet d'obtenir une riche palette de couleurs, ainsi que des effets optiques particuliers tels que des effets métalliques, interférentiels.

La taille du pigment utilisé dans la composition cosmétique selon la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 200 μ m, de préférence entre 20 nm et 80 μ m, et plus préférentiellement entre 30 nm et 50 μ m.

Les pigments peuvent être dispersés dans le produit grâce à un agent dispersant.

L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C₈ à C₂₀ et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solperse 21 000 par la société Avecia, le polyglycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

Comme autre dispersant utilisable dans les compositions de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solperse 17 000 vendu par la société Avecia, les mélanges de poly diméthylsiloxane/oxypropylène tels que ceux vendus par la société Dow Corning sous les références DC2-5185, DC2-5225 C.

Les pigments utilisés dans la composition cosmétique selon l'invention peuvent être traités en surface par un agent organique.

Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans
5 Cosmetics and Toiletries, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et
10 leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les lécithines ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium ; les alcoxydes métalliques ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylmethacrylates ; les polymères et copolymères contenant des motifs acrylates ; les alcanamines ; les composés
15 siliconés, par exemple les silicones, les polydiméthylsiloxanes, ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.

Les pigments traités en surface utiles dans la composition cosmétique selon l'invention peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et/ou avoir
20 subi plusieurs traitements de surface.

Les pigments traités en surface utiles dans le cadre de la présente invention peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface bien connues de l'homme de l'art ou trouvés tels quels dans le commerce.

De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche
25 organique.

L'agent organique avec lequel sont traités les pigments peut être déposé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique entre les molécules de l'agent de surface ou création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments.

Le traitement en surface peut ainsi être réalisé par exemple par réaction
30 chimique d'un agent de surface avec la surface des pigments et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments ou les charges. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4 578 266.

De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.

L'agent pour le traitement de surface peut représenter de 0,1 à 50 % en poids du
35 poids total du pigment traité en surface, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 10 % en poids.

De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :

- un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;

- un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;

5 - un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;

- un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;

10 - un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;

- un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;

- un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;

15 - un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;

- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;

20 - un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;

- un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;

- un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;

25 - un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;

- un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;

30 - un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito.

De préférence le pigment est choisi parmi les pigments minéraux ou mixtes minéral-organique.

35 La quantité de pigment(s) peut varier de 0,01 à 30 % en poids, plus particulièrement de 0,05 à 20 % en poids et de préférence de 0,1 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition de l'invention peut contenir d'autres espèces colorées ou colorantes telle que des colorants directs ou des précurseurs de colorants.

Agent épaississant

Selon un mode préféré de réalisation, la composition selon l'invention comprend au moins un agent épaississant choisi parmi les agents épaississants minéraux ou organiques, polymériques ou non polymériques, et leurs mélanges.

5 On entend par épaississant, un composé qui modifie la rhéologie du milieu dans lequel il est incorporé.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins un épaississant minéral.

10 De préférence, le ou les épaississants est/sont choisi(s) parmi la silice pyrogénée, les argiles, ou leurs mélanges.

Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par pyrolyse 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
15 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 société Cabot.

20 Il est possible de modifier chimiquement la surface de ladite silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe.

Les groupements hydrophobes peuvent être :

25 - des groupements triméthylsiloxyl, 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 Degussa, "CAB-O-SIL TS-530®" par la société Cabot.

30 - 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 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
35 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.

Les argiles sont des produits bien connus, qui sont décrits par exemple dans l'ouvrage "Minéralogie des argiles, S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, 2ème édition 1982, Masson".

5 Les argiles sont des silicates renfermant un cation pouvant être choisi parmi les cations de calcium, de magnésium, d'aluminium, de sodium, de potassium, de lithium et leurs mélanges.

A titre d'exemples de tels produits, on peut citer les argiles de la famille des smectites telles que les montmorillonites, les hectorites, les bentonites, les beidellites, les saponites, ainsi que de la famille des vermiculites, de la stévensite, des chlorites.

10 Ces argiles peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. De préférence, on utilise les argiles qui sont cosmétiquement compatibles et acceptables avec les matières kératiniques.

Comme argile utilisable selon l'invention, on peut citer les hectorites synthétiques (appelées aussi laponites) comme les produits vendus par la société Laporte sous le nom Laponite XLG, Laponite RD, Laponite RDS (ces produits sont des silicates de sodium et de magnésium et en particulier des silicates de sodium, de lithium et de magnésium) ; les bentonites comme le produit vendu sous la dénomination Bentone HC par la société RHEOX ; les silicates de magnésium et d'aluminium notamment hydratés comme le produit vendu par la société Vanderbilt Company sous le nom Veegum ultra, ou encore les silicates de calcium et notamment celui sous forme synthétique vendu par la société sous le nom de Micro-cel C.

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

25 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 oxides amines, et leurs mélanges.

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 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.

L'épaississant peut également être choisi parmi les composés organiques.

On peut par exemple citer les produits suivants, polymériques ou non :

40 - les amides gras en C₁₀-C₃₀ tel que le diéthanolamide laurique

- les polymères poly(métha)crylates de glycéryle vendus sous les dénominations de "Hispagel" ou "Lubragel" par les Sociétés Hispano Quimica ou Guardian,

- la polyvinylpyrrolidone,

- l'alcool polyvinylique,

5 - les polymères et les copolymères réticulés d'acrylamide, tels que ceux vendus sous les dénominations de "PAS 5161" ou "Bozepol C" par la Société Hoechst, de "Sepigel 305" par la Société Seppic par la Société Allied Colloïd, ou encore

- les homopolymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium vendus sous la dénomination de "Salcare SC95" par la Société Allied
10 Colloïd.

- les polymères associatifs et notamment les polyuréthanes associatifs.

De tels épaississants sont notamment décrits dans les demandes EP-A-1400234.

15 De préférence, la composition comprend au moins un agent épaississant minéral qui est de préférence choisi parmi les argiles, et de manière encore plus avantageuse, parmi les smectites.

L'agent épaississant est présent dans la composition en une teneur totale allant de 0,1 % à 10 % en poids par rapport au poids de la composition.

20

La composition selon l'invention comprend de l'eau qui peut être de préférence présente en une teneur allant de 20 % à 98 % en poids par rapport au poids de la composition.

25

Les compositions peuvent également contenir au moins un agent utilisé habituellement en cosmétique, choisi, par exemple, parmi des agents réducteurs, des corps gras, des solvants organiques ou des huiles, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des filtres UV, des peptisants, des solubilisants, des parfums, des tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, des
30 protéines, des vitamines, des propulseurs, les cires oxyéthylénées ou non, les paraffines, les acides gras en C₁₀-C₃₀ tels que l'acide stéarique, l'acide laurique.

Les additifs 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.

35

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels additifs de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la formation du gainage conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées.

40

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme

de crème, de mousse, de stick, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de pâte. La composition peut également se présenter sous forme de laque.

- 5 L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

10 **Procédé**

La composition décrite ci-dessus peut être mise en œuvre sur fibres kératiniques sèches ou humides, ainsi que sur tous types de fibres, claires ou foncées, naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées.

- 15 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les fibres sont lavées avant application de la composition décrite ci-dessus.

L'application sur les fibres peut être mise en œuvre par tout moyen classique, en particulier au moyen d'un peigne, d'un pinceau, d'une brosse ou aux doigts. (

- 20 Après l'application de la composition, les fibres peuvent être laissées à sécher ou séchées, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 40°C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 45°C et inférieure à 220°C.

Le séchage, s'il est mis en œuvre peut être réalisé immédiatement après l'application ou après un temps de pose pouvant aller de 1 minute à 30 minutes.

- 25 De préférence, si les fibres sont séchées, elles le sont, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air. Ce flux d'air pendant le séchage permet d'améliorer l'individualisation du gainage.

Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts. Cette opération peut de même être réalisée une fois les fibres séchées, naturellement ou non.

- 30 L'étape de séchage du procédé de l'invention peut être mise en œuvre avec un casque, un sèche-cheveux, un fer à lisser, un climazon...

Lorsque l'étape de séchage est mise en œuvre avec un casque ou un sèche-cheveux, la température du séchage est comprise entre 40 et 110°C, de préférence entre 50 et 90°C.

- 35 Lorsque l'étape de séchage est mise en œuvre avec un fer à lisser, la température du séchage est comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.

Une fois le séchage terminé, un rinçage ou un shampooing terminal peut éventuellement être réalisé.

EXEMPLES

Exemples de compositions :

Composition A	
Copolymère styrène/acrylates en dispersion aqueuse commercialisé par BASF sous le nom de Joncryl 77	21,2 g soit 10% en MA
Copolymère Divinyldiméthicone/Diméthicone en émulsion aqueuse commercialisée par Dow Corning sous la référence HMW 2220 Non ionic Emulsion	8,3 g soit 5% en MA
Black 2 en dispersion aqueuse de Daito Kasei Kogyo sous le nom de WD-CB2	10 g soit 2.5% MA
Eau	Qs 100 g

5

On dépose 0,6 g de la composition A sur 1g d'une mèche de cheveux blancs.

Au bout de quelques secondes la mèche de cheveux est sèche, les cheveux sont colorés et la couleur est homogène et rémanente à quelques shampoings.

Les cheveux peuvent être individualisés aux doigts ou à l'aide d'un peigne et/ou d'une brosse.

10

On obtient une mèche colorée dont les cheveux sont individualisés et dont la couleur est rémanente au shampoing.

Composition B	
Copolymère styrène/acrylates en dispersion aqueuse commercialisé par BASF sous le nom de Joncryl 77	21,2 g soit 10% en MA
Copolymère Divinyldiméthicone/Diméthicone en émulsion aqueuse commercialisée par Dow Corning sous la référence HMW 2220 Non ionic Emulsion	8,3 g soit 5% en MA
Argile (Magnesium Aluminium Silicate) commercialisé par la société VANDERBILT sous la dénomination Veegum granules	2 g
Nacre mica enrobé d'oxyde de fer brun commercialisée par Eckart sous le nom Prestige Soft Bronze	6 g
Eau	Qs 100 g

15

On dépose 0,7g de la composition B sur une mèche de cheveux de 1g de hauteur de ton 4.

Au bout de quelques secondes la mèche de cheveux est sèche, les cheveux sont colorés et la couleur est homogène et rémanente à quelques shampoings.

Les cheveux peuvent être individualisés aux doigts ou l'aide d'un peigne et/ou d'une brosse.

5

Composition C	
Copolymère styrène/acrylates en dispersion aqueuse commercialisé par BASF sous le nom de Joncryl 77	20 g soit 9.43% en MA
Copolymère Divinyldiméthicone/Diméthicone en émulsion aqueuse commercialisée par Dow Corning sous la référence HMW 2220 Non ionic Emulsion	7,9 g soit 4.76% en MA
Argile (Magnesium Aluminium Silicate) commercialisé par la société VANDERBILT sous la dénomination Veegum granules	1,8 g
Black 2 en dispersion aqueuse de Daito Kasei Kogyo sous le nom de WD-CB2	9 g soit 2.25% en MA
Eau	Qs 100 g

On dépose 0,6g de la composition C sur une mèche de cheveux blancs de 1g.

Au bout de quelques secondes la mèche de cheveux est sèche, les cheveux sont colorés et la couleur est homogène et rémanente à quelques shampoings.

10

Les cheveux peuvent être individualisés aux doigts ou l'aide d'un peigne et/ou d'une brosse.

REVENDEICATIONS

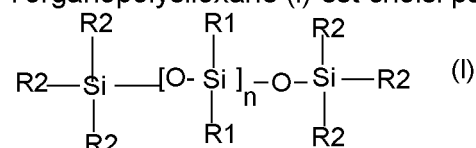
1. Composition de coloration des fibres kératiniques comprenant au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère acrylique hydrophobe filmogène hybride acrylique, au moins un copolymère siliconé bloc linéaire et au moins un pigment.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère siliconé bloc linéaire se présente sous forme de particules en dispersion dans un milieu aqueux.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le copolymère siliconé bloc est obtenu par réaction d'extension de chaîne, en présence d'un catalyseur, à partir d'au moins :

- (a) un polysiloxane (i) ayant au moins un groupe réactif et de préférence un ou deux groupes réactifs par molécule ; et
- (b) un composé organosiliconé (ii) qui réagit avec le polysiloxane (i) par réaction d'extension de chaîne.

4. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'organopolysiloxane (i) est choisi parmi les composés de formule (I) :



dans laquelle R_1 et R_2 indépendamment les uns des autres représentent un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ou un groupe réactif, n est un nombre entier supérieur à 1, à la condition qu'il y ait en moyenne entre un et deux groupes réactifs par polymère.

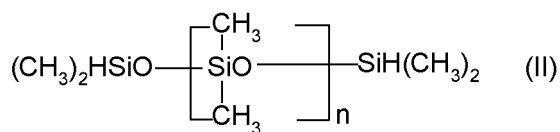
5. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le groupe réactif est choisi parmi l'hydrogène ; les groupes aliphatiquement insaturés ; le groupe hydroxyle ; les groupes alcoxy ; les groupes alcoxy-alcoxy ; le groupe acétoxy ; les groupes aminés ; et leurs mélanges.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que R_1 représente un groupe méthyle.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que R_2 en bout de chaîne représente un groupe vinyle.

8. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé organosiliconé (ii) est choisi parmi les polysiloxanes de formule (I) ou les composés agissant comme agent d'extension de chaîne.

9. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé (ii) est un organohydrogenopolysiloxane liquide de formule (II) :



où n est un nombre entier supérieur à 1 et de préférence supérieur à 10.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse de particules de copolymère siliconé est obtenue par mélange d'eau, d'au moins un émulsifiant, du polysiloxane (i), du composé organosiliconé (ii) et d'un catalyseur.

11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la dispersion est une dispersion aqueuse de copolymère divinyl diméthicone / diméthicone.

12. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères siliconés bloc linéaire sont présents en une quantité en matières actives polymériques allant de 0,1% à 30% en poids, plus particulièrement de 0,5% à 20% en poids et de préférence de 1 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le polymère acrylique hybride hydrophobe, filmogène est synthétisé à partir d'au moins un monomère ayant au moins un groupement acide (meth)acrylique et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides et d'au moins un composé styrénique

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel le polymère acrylique hybride hydrophobe, filmogène est un copolymère styrène/acrylate, en particulier un copolymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère styrénique et au moins un monomère acrylate d'alkyle en C₁-C₁₀.

15. Composition selon la revendication précédente dans laquelle le monomère acrylate d'alkyle en C₁-C₁₀ est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de 2-éthyle hexyle.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel le polymère acrylique hybride hydrophobe, filmogène est synthétisé à partir d'au moins un monomère ayant au moins un groupement acide (meth)acrylique et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides et d'au moins un composé issu d'un processus de polycondensation ou de deux ou plus de deux composés interagissant dans un processus de polycondensation.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères acryliques filmogènes hydrophobes hybrides en dispersion aqueuse est ou sont présents en une teneur, en matières active

polymériques allant de 0,1 % à 30 % en poids, plus particulièrement de 0,5 % à 20 % et de préférence de 1 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5 **18.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères filmogènes hydrophobes acryliques hybrides et le ou les copolymères siliconés blocs linéaires sont présents en un ratio pondéral (en matières polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s) acrylique(s) hybride(s) sur copolymère(s) siliconé(s) bloc(s) linéaire(s) allant de 0,2 à 10, avantageusement de 0,5 à 5 et de préférence de 1 à 3.

10 **19.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la quantité de pigment(s) va de 0,01 % à 30 %, mieux de 0,05 % à 20 % et encore mieux de 0,1 % à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent épaississant minéral, de préférence choisi parmi les argiles, de préférence une smectite.

15 **21.** Procédé de coloration des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, éventuellement suivie d'un séchage des fibres.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 759721
FR 1162003

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	US 2007/253914 A1 (HA ROBERT B K [US] ET AL) 1 novembre 2007 (2007-11-01) * exemple 4 * -----	1-20	A61K8/72 A61Q5/10
X	US 2011/028571 A1 (HAYAKAWA CHIHIRO [JP]) 3 février 2011 (2011-02-03) * exemples 7-8,10,12 *	1-21	
X	US 2009/232859 A1 (SAKUTA KOJI [JP] ET AL) 17 septembre 2009 (2009-09-17) * exemple 21 *	1-20	
X	US 2002/114771 A1 (NAKANISHI TETSUO [JP]) 22 août 2002 (2002-08-22) * exemple 8 * -----	1-20	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche 4 septembre 2012		Examineur Vayssié, Stéphane	
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 1162003 FA 759721

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 **04-09-2012**

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
US 2007253914 A1	01-11-2007	CN 101431977 A	13-05-2009
		EP 2023885 A2	18-02-2009
		JP 2009536046 A	08-10-2009
		US 2007253914 A1	01-11-2007
		WO 2007125504 A2	08-11-2007

US 2011028571 A1	03-02-2011	CN 101984953 A	16-03-2011
		EP 2347794 A2	27-07-2011
		JP 2011026263 A	10-02-2011
		US 2011028571 A1	03-02-2011

US 2009232859 A1	17-09-2009	EP 2100591 A2	16-09-2009
		JP 2009242375 A	22-10-2009
		US 2009232859 A1	17-09-2009

US 2002114771 A1	22-08-2002	EP 1213011 A1	12-06-2002
		JP 4949550 B2	13-06-2012
		JP 2002179548 A	26-06-2002
		US 2002114771 A1	22-08-2002
