

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 996 121

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

②1 N° d'enregistrement national : 12 59222

⑤1 Int Cl⁸ : A 61 K 8/31 (2013.01), A 61 K 8/27, 8/29, A 61 Q 5/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.09.12.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.04.14 Bulletin 14/14.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : RONDOT CHRISTOPHE.

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

⑦4 Mandataire(s) : CASALONGA & ASSOCIES.

⑤4 **PROCEDE DE COLORATION CAPILLAIRE METTANT EN OEUVRE AU MOINS UN DERIVE D'AZULENE, UN SEL DE MANGANESE OU DE ZINC, DU PEROXYDE D'HYDROGENE ET DU (BI)CARBONATE.**

⑤7 La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées par une ou plusieurs compositions cosmétiques contenant, pris ensemble ou séparément dans la ou lesdites compositions, les ingrédients suivants :

- a) un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène,
- b) un ou plusieurs sel(s) de manganèse ou un ou plusieurs sel(s) de zinc,
- c) du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène,
- d) un ou plusieurs (bi)carbonate(s) ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de (bi)carbonate(s), et éventuellement e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) différent(s) du ou de(s) bicarbonate(s).

FR 2 996 121 - A1



Procédé de coloration capillaire mettant en œuvre au moins un dérivé d'azulène, un sel de manganèse ou de zinc, du peroxyde d'hydrogène et du (bi)carbonate

5 La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées à partir d'une ou plusieurs compositions cosmétiques comprenant a) un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène, b) un ou plusieurs sel(s) de manganèse
10 ou de zinc, c) du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène, d) un ou plusieurs (bi)carbonate(s) ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de (bi)carbonate(s), et éventuellement e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) différent(s) des (bi)carbonate(s).

15 Il est connu d'obtenir des colorations dites « permanentes » avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation
20 sont des composés 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 en associant ces bases d'oxydation à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
25 derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques. Ce procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, des bases ou un mélange de bases et de coupleurs avec
30 du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂ ou eau oxygénée) à titre d'agent oxydant, à laisser diffuser, puis à rincer les fibres. 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.

Cependant, les colorations capillaires commerciales qui les contiennent présentent généralement l'inconvénient de tâcher les vêtements, de conduire à des problèmes d'odeur et de confort, et de dégrader les fibres kératiniques. Ceci est particulièrement le cas avec
5 les colorants d'oxydation.

Dans le domaine de la coloration, il est également connu de colorer des matières kératiniques telles que les cheveux ou la peau à partir de composés orthodiphénols en présence d'un sel métallique notamment de manganèse et/ou de zinc. En particulier, les documents
10 FR 2814943, FR 2814946, FR2814947, FR 2817469, FR 2838053, FR 2847810, WO2009/010684, FR2939654, FR2939645, FR2939648, FR2939644 et FR2939646 proposent des compositions pour la coloration de la peau ou des fibres kératiniques, comprenant un précurseur de colorant qui contient au moins un orthodiphénol, des
15 sels et oxydes de manganèse et/ou de zinc, des alcalins de type hydrogénocarbonate dans un ratio particulier : sels et oxydes de manganèse et de zinc/hydrogénocarbonate, et éventuellement une enzyme. Selon ces documents, il est possible d'obtenir des colorations des matières kératiniques avec l'oxygène de l'air ou tout système
20 générant de l'oxygène.

Cependant les colorations obtenues sont insuffisamment intenses notamment dans le cas des fibres capillaires.

Il existe donc un besoin de développer des procédés de colorations, qui permettent d'obtenir des colorations intenses à partir
25 de précurseurs de colorants particuliers, notamment à partir d'extraits naturels riches en précurseurs de colorants particuliers, tout en limitant la décoloration des fibres kératiniques. En particulier, il existe un besoin d'obtenir des colorations moins agressives pour les cheveux et dans un même temps qui résistent aux agents extérieurs
30 (lumière, intempéries, shampooings), qui soient tenaces et homogènes tout en restant intenses et chromatiques.

Ce but est atteint par la présente invention qui a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites

fibres sont traitées, en une ou plusieurs étapes, par une ou plusieurs compositions cosmétiques contenant, pris ensemble ou séparément dans la ou lesdites compositions, les ingrédients suivants :

- 5 a) un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène,
 b) un ou plusieurs sel(s) de manganèse ou un ou plusieurs sels de zinc,
 c) du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène,
 10 d) un ou plusieurs (bi)carbonate(s) ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de (bi)carbonate(s),
 et éventuellement e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) différent(s) du ou de(s) bicarbonate(s).

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de coloration selon l'invention, le ou les composés d) et éventuellement
 15 e) se trouvent :

- soit en mélange avec les composés a), b) et c),
- soit appliqué séparément après application d'une composition cosmétique comprenant le ou les composés a), b) et c),
- soit appliqué ensemble avec le composé c) après application
 20 d'une composition cosmétique comprenant les ingrédients a) et b),
- soit appliqué ensemble avec les composés a) et c) après application d'une composition cosmétique comprenant l'ingrédient b).

La présente invention a également pour objet une composition cosmétique pour la teinture des fibres kératiniques comprenant :

- 25 a) un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène,
 b) un ou plusieurs sel(s) de manganèse ou un ou plusieurs sel(s) de zinc,
 c) du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène,
 30 d) un ou plusieurs (bi)carbonate(s) ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de (bi)carbonate(s),
 et éventuellement e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) différent(s) du ou de(s) bicarbonate(s).

De préférence, la composition tinctoriale est aqueuse.

Un autre objet de la présente invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments comprenant :

- a) un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène,
- b) un ou plusieurs sel(s) de manganèse ou un ou plusieurs sel(s) de zinc,
- c) du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène,
- d) un ou plusieurs (bi)carbonate(s) ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de (bi)carbonate(s),
- et éventuellement e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) différent(s) du ou de(s) bicarbonate(s).

Le dispositif à plusieurs compartiments ou « kit » est approprié pour la mise en œuvre du procédé de coloration selon l'invention.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de colorer les fibres kératiniques humaines, avec des résultats de colorations intenses, chromatiques, résistantes aux lavages, à la transpiration, au sébum et à la lumière et de plus durable sans altération desdites fibres. De plus les colorations obtenues à partir du procédé donnent des couleurs homogènes de la racine à la pointe des fibres (faible sélectivité de coloration).

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

a) dérivé d'azulène

Conformément à la présente invention, le procédé de coloration met en œuvre un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène.

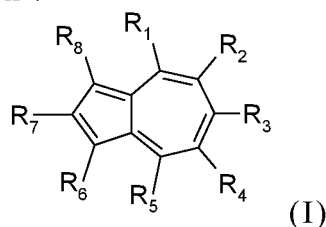
Le ou les dérivé(s) d'azulène peuvent être présents dans une ou plusieurs compositions cosmétiques utilisées au cours du procédé de coloration.

Un mode particulier de l'invention concerne des dérivés d'azulène aromatiques ou des mélanges de dérivés d'azulène, dont au moins un de ces dérivés comprend au moins un cycle

hétéroaromatique, étant entendu que deux atomes de carbone adjacent du cycle hétéroaromatique ne peuvent porter deux groupes hydroxy (OH).

5 Les azulènes selon l'invention peuvent être salifiés ou non. Ils peuvent également se trouver sous forme d'aglycone (sans sucres liés) ou sous forme de composés glycosylés.

10 Plus particulièrement le dérivé d'azulène a) représente un composé de formule (I) suivante ou l'un de ses oligomères, énantiomères, diastéréoisomères, sous forme salifiée ou non, sous forme d'aglycone ou non :



formule (I) dans laquelle les substituants R₁ à R₈ identiques ou différents représentent :

- 15
- un atome d'hydrogène,
 - un radical hydroxy,
 - un radical carboxyle,
 - un radical carboxylate d'alkyle ou alcoxycarbonyle,
 - un alkylcarbonyloxy,

20

 - un groupe H-C(O)-O-,
 - un radical amino éventuellement substitué,
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,
 - un radical alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,

25

 - un radical cycloalkyle éventuellement substitué,
 - un radical alkylcarbonyle,
 - un radical carboxaldéhyde,
 - un radical alcoxy,

30

 - un radical alcoxylalkyle,

- un radical alcoxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué,
 - un radical aryle,
 - un radical aryle substitué,
- 5 - un radical hétérocyclique, saturé ou non, porteur ou non d'une charge cationique ou anionique, éventuellement substitué et/ou éventuellement condensé avec un cycle aromatique de préférence benzénique, ledit cycle aromatique étant éventuellement substitué particulièrement par un ou plusieurs groupements hydroxy ou
- 10 glycosyloxy,
- un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium, étant entendu que deux radicaux hydroxy ne peuvent pas être portés par des carbones adjacents du cycle aromatique.
- Les radicaux alkyles sont des radicaux hydrocarbonés, saturés,
- 15 linéaires ou ramifiés, généralement en C₁-C₂₀, particulièrement en C₁-C₁₀, de préférence les radicaux alkyles en C₁-C₆, tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle.
- Les radicaux alcényles sont des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, insaturés en C₂-C₂₀ ; de préférence comprenant
- 20 au moins une double liaison telle qu'éthylène, propylène, butylène, pentylène, méthyl-2-propylène et décylène.
- Les radicaux aryles sont des radicaux carbonés mono ou polycycliques, condensés ou non, comprenant préférentiellement de 6 à 30 atomes de carbone et dont au moins un cycle est aromatique ;
- 25 préférentiellement choisis parmi le radical aryle est un phényle, biphényle, naphtyle, indényle, anthracényle, et tétrahydronaphtyle.
- Les radicaux alcoxy sont des radicaux alkyle-oxy avec alkyle tel que défini précédemment, de préférence en C₁-C₁₀, tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.
- 30 Les radicaux alcoxy alkyles sont de préférence les radicaux alcoxy (C₁-C₂₀) alkyle (C₁-C₂₀), tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, etc.
- Les radicaux cycloalkyles sont en général les radicaux cycloalkyles en C₄-C₈, de préférence les radicaux cyclopentyle et

cyclohexyle. Les radicaux cycloalkyles peuvent être des radicaux cycloalkyles substitués, en particulier par des groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxy, amine et cétone.

5 Les radicaux alkylcarbonyles sont des radicaux alkyl-carbonyle avec alkyle tel que défini précédemment, de préférence en C₁-C₁₀, tels que acétyl, propionyl.

Les radicaux alcoxycarbonyles sont des radicaux -O-C(O)-alkyle tel que défini précédemment, tels que acétate, propionate, citrate, tartrate, gluconate, lactate...

10 Les radicaux alkyles ou alcényles, lorsqu'ils sont substitués, le sont par au moins un substituant porté par au moins un atome de carbone, choisi parmi :

- un atome d'halogène;
- un groupement hydroxy ;
- 15 - un radical alcoxy en C₁-C₂ ;
- un radical alcoxycarbonyle en C₁-C₁₀ ;
- un radical (poly)-hydroxyalkoxy en C₂-C₄ ;
- un radical amino ;

20 - un radical ammonium quaternaire -N⁺R'R''R''', M⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C₁-C₄; et M⁻ représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant,

25 - un radical hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;

- un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ;

- un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au

30 moins :

- un groupement hydroxy,
- un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃ éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont

rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote,

5 - un groupement ammonium quaternaire $-N^+R'R''R'''$, M^- pour lequel R' , R'' , R''' , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C_1-C_4 ; et M^- représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant,

10 ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C_1-C_4) alkyle, préférentiellement méthyle ;

- un radical acylamino ($-N(R)-C(O)R'$) dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C_1-C_2 ; un radical carbamoyle ($((R)_2N-C(O)-)$) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; un radical alkylsulfonlamino ($R'S(O)_2-NR-$) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical phényle ; un radical aminosulfonyle ($((R)_2N-S(O)_2-$) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy,

25 - un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;

-un groupement cyano ;

-un groupement nitro ;

30 -un groupement carboxy ou glycosylcarbonyle ;

-un groupement phénylcarbonoxyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;

-un groupement glycosyloxy ;

-un groupement phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy non adjacents.

Les radicaux aryles ou hétérocycliques ou la partie aryle ou hétérocycliques des radicaux lorsqu'ils sont substitués le sont par au moins un substituant porté par au moins un atome de carbone, choisi
5 parmi :

- un radical alkyle en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxyle, alcoxy en C₁-C₂, (poly)-hydroxyalkoxy en C₂-
10 C₄, acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy ou, les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé
15 éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;

- un atome d'halogène ;
- un groupement hydroxy ;
- un radical alcoxy en C₁-C₂ ;
20 - un radical alcoxycarbonyle en C₁-C₁₀ ;
- un radical (poly)-hydroxyalkoxy en C₂-C₄ ;
- un radical amino ;
- un radical hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;
- un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement
25 cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ;

- un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins :

30 - un groupement hydroxy,
- un groupement amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃ éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou

insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote,

5 - un groupement ammonium quaternaire $-N^+R'R''R'''$, M^- pour lequel R' , R'' , R''' , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C_1-C_4 ; et M^- représente le contre-ion de l'acide organique, minéral ou de l'halogénure correspondant,

10 ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C_1-C_4) alkyle, préférentiellement méthyle ;

- un radical acylamino ($-N(R)-C(O)R'$) dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C_1-C_2 ;

15 - un radical carbamoyle ($(R)_2N-C(O)-$) dans lequel les radicaux R , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ; un radical alkylsulfonylamino ($R'S(O)_2-N(R)-$) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-
20 C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical phényle ;

25 - un radical aminosulfonyle ($(R)_2N-S(O)_2-$) dans lequel les radicaux R , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ;

- un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;

- un groupement cyano ;

- un groupement nitro ;

30 - un groupement polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ;

- un groupement carboxy ou glycosylcarbonyle ;

- un groupement phénylcarbonyloxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;

- un groupement glycosyloxy ;
- un groupement phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.

5 Par groupement amino éventuellement substitué, on entend que ledit groupement amino peut porter:

- un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃ éventuellement substitués par un groupe hydroxy et/ou amino, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont
10 rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- un ou deux radicaux -C(O)(alkyl), le groupement alkyle pouvant éventuellement être substitué,
- 15 - un ou deux radicaux -C(O)O(alkyl), le groupement alkyle pouvant éventuellement être substitué,
- un ou deux radicaux -C(O)NH(alkyl), le groupement alkyle pouvant éventuellement être substitué,
- 20 - un ou deux radicaux -SO₂(alkyl), le groupement alkyle pouvant éventuellement être substitué,

Par radical glycosyle, on entend un radical issu d'un mono ou polysacharride.

25 Les radicaux contenant un ou plusieurs atomes de silicium sont de préférence des radicaux poly-diméthylsiloxane, poly-diphénylsiloxane, poly-diméthylphénylsiloxane, stéaroxy-diméthicone.

30 Les radicaux hétérocycliques sont en général des radicaux comprenant dans au moins un cycle un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par notamment un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxy, amine ou cétone. Ces cycles peuvent contenir un ou plusieurs groupements oxo sur les atomes de carbone de l'hétérocycle.

Parmi les radicaux hétérocycliques utilisables, on peut citer les groupes furyle, pyrannyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle.

De préférence encore, les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés tels que des groupes benzofurannyle, chroményle, xanthényle, indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, indolinyle, isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes OH non adjacents.

Plus particulièrement les azulènes utilisables dans le procédé de l'invention selon a) sont de formule (I) dans laquelle les substituants R_1 à R_8 , identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène,
- un radical hydroxy,
- un radical carboxyle,
- un radical carboxylate d'alkyle ou alcoxycarbonyle,
- un radical alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,
- un radical alkylcarbonyle,
- un radical alcoxy,
- un radical carboxaldéhyde.

Encore plus particulièrement, les azulènes utilisables dans le procédé de l'invention selon a) sont de formule (I) dans laquelle les substituants R_1 , R_4 , R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène,
 - un radical hydroxy,
 - un radical carboxyle,
 - un radical carboxylate d'alkyle ou alcoxycarbonyle,
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,
 - un radical alkylcarbonyle,
 - un radical alcoxy,
 - un radical carboxaldéhyde,
- R_2 , R_3 et R_5 représentent un atome d'hydrogène.

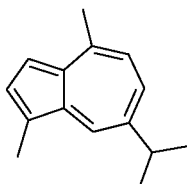
Encore plus particulièrement, les azulènes utilisables dans le procédé de l'invention selon a) sont de formule (I) dans laquelle

5 les substituants R_1 , R_4 , R_6 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, de préférence choisi parmi les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, *iso*-propyle, butyle, pentyle et hexyle, de préférence R_1 et R_6 représentent un groupe (C_1 - C_6)alkyle linéaire, particulièrement identiques, tel que méthyle et R_4 représente un groupe (C_3 - C_6)alkyle ramifié tel que isopropyle ;

10 et/ou les substituants R_2 , R_3 , R_5 , R_7 et R_8 représentent un atome d'hydrogène.

De préférence, les azulènes selon l'invention ne comportent pas deux groupements hydroxy portés par deux carbones adjacents du bicyclic aromatique ou du cycle hétéroaromatique condensé sur le bicyclic de la formule (I).

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivés azulène a) sont de formule 1 suivante :



20 Les azulènes utiles dans le procédé de l'invention peuvent être naturels ou synthétiques. Parmi les azulènes naturels, on inclut les composés qui peuvent être présents dans la nature et qui sont reproduits par (hemi)synthèse chimique. Les sels des azulènes de l'invention peuvent être des sels d'acides ou de bases. Les acides

25 peuvent être minéraux ou organiques. De préférence, l'acide est l'acide chlorhydrique qui conduit aux chlorures. Les bases peuvent être minérales ou organiques. Particulièrement les bases sont des hydroxydes alcalins tels que la soude qui conduit à des sels de sodium.

30 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend comme ingrédient a) un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène(s) synthétique(s) qui n'existent pas dans la nature.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la composition utile dans le procédé de coloration des fibres kératiniques comprend comme ingrédient a) un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène (s) naturel(s).

5 Lorsque les précurseurs de coloration présentent des formes D et L, les deux formes peuvent être utilisées dans les compositions selon l'invention, ainsi que les racémiques.

10 Selon un mode de réalisation les azulènes naturels sont issus d'extraits d'animaux, de bactéries, de champignons, d'algues, de plantes et de fruits utilisés dans leur totalité ou partiellement. En particulier concernant les plantes les extraits sont issus de fruits dont les agrumes, de légumes, d'arbres, d'arbustes. On peut aussi utiliser des mélanges de ces extraits, riches en azulènes telles que définis précédemment.

15 De préférence, le ou les azulènes naturels de l'invention sont issus d'extraits de plantes ou de parties de plantes.

Au sens de l'invention, on assimilera ces extraits an tant que composés a). Les extraits sont obtenus par extraction de diverses parties de plantes telles que par exemple la racine, le bois, l'écorce, la feuille, la fleur, le fruit, le pépin, la gousse, la pelure.

20 On peut également utiliser des mélanges d'extraits végétaux.

De préférence, ces extraits ne contiennent pas d'orthodiphénols.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les dérivés d'azulènes sont des extraits naturels, riches en azulènes. Selon un mode préféré, le ou les dérivés d'azulènes sont uniquement des extraits naturels.

30 Les extraits naturels selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudres ou de liquides. De préférence, les extraits de l'invention se présentent sous forme des poudres.

Selon l'invention, le ou les dérivé(s) d'azulène(s) synthétique(s), naturel(s), et/ou le ou les extrait(s) naturel(s) utilisé(s) comme ingrédient a) dans une ou plusieurs composition(s) utile(s) dans le procédé selon l'invention représente(nt) de préférence, de

0.001% à 20% en poids du poids total de la ou des compositions contenant le ou les azulènes ou le ou les extraits.

5 En ce qui concerne les azulènes purs, la teneur dans la ou les compositions les contenant est comprise de préférence entre 0,001 et 5 % en poids de chacune de ces compositions.

En ce qui concerne les extraits, la teneur dans la ou les compositions contenant les extraits tels quels est comprise de préférence entre 0,5 et 20 % en poids de chacune de ces compositions.

10 b) sel de manganèse ou de zinc

Le procédé de coloration selon l'invention met en œuvre un ou plusieurs sels de manganèse (Mn) ou un ou plusieurs sels de zinc (Zn). Le ou les sels de manganèse ou de zinc peuvent être mis en œuvre
15 dans une ou plusieurs compositions cosmétiques utilisées au cours du procédé de coloration.

Au sens de la présente invention, on entend par sels, les oxydes de ces métaux, comme les oxydes de manganèse, et les sels proprement dits issus notamment de l'action d'un acide sur un métal.

20 De préférence, les sels ne sont pas des oxydes.

Parmi les sels, on peut citer les halogénures tels que les chlorures, fluorures et iodures ; les sulfates, les phosphates ; les nitrates ; et les sels d'acides carboxyliques et les sels polymériques ainsi que leurs mélanges.

25 Plus particulièrement, le sel de manganèse est différent du carbonate de manganèse, de l'hydrogénocarbonate de manganèse ou du dihydrogénocarbonate de manganèse.

Les sels d'acides carboxyliques utilisables dans l'invention incluent également des sels d'acides carboxyliques hydroxylés tels que
30 le gluconate.

A titre d'exemple de sels polymériques, on peut citer la polyvinylpyrrolidone carboxylate de manganèse.

A titre d'exemple, on peut citer les oxydes de manganèse et les halogénures, les sulfates, phosphates, nitrates et perchlorates, les sels

d'acides carboxyliques tels que les gluconates ainsi que leurs mélanges, et de préférence le chlorure de manganèse, le fluorure de manganèse, l'acétate de manganèse tétrahydraté, le lactate de manganèse trihydraté, le phosphate de manganèse, l'iodure de manganèse, le nitrate de manganèse trihydraté, le bromure de manganèse, le perchlorate de manganèse tétrahydraté, le sulfate de manganèse monohydraté et le gluconate de manganèse. Les sels utilisés avantageusement sont le gluconate de manganèse et le chlorure de manganèse.

10 Parmi les sels de zinc, on peut citer le sulfate de zinc, le gluconate de zinc, le chlorure de zinc, le lactate de zinc, l'acétate de zinc, le glycinate de zinc et l'aspartate de zinc.

15 Les sels de manganèse et de zinc peuvent être introduits sous forme solide dans les compositions ou bien provenir d'une eau naturelle, minérale ou thermale, riche en ces ions ou encore d'eau de mer (mer morte notamment). Ils peuvent aussi provenir de composés minéraux comme les terres, les ocres comme les argiles (argile verte par exemple) ou même d'extrait végétal les contenant (cf. par exemple brevet le document FR 2 814 943).

20 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les sels de manganèse ou de zinc utilisés représentent de 0,001% à 0,1% en poids environ du poids total de la ou des composition(s) contenant le ou lesdits sels métalliques et encore plus préférentiellement de 0,05% à 10% en poids environ.

25 Particulièrement, les sels métalliques de l'invention sont de degrés d'oxydation 2 tels que le Mn(II) et le Zn(II).

De préférence, le procédé de coloration de l'invention met en œuvre un ou plusieurs sels de manganèse, en particulier les sels métalliques de Mn(II).

30 Encore plus préférentiellement, le ou les sels de manganèse sont choisis parmi les sels d'acide carboxylique de manganèse, notamment le gluconate de manganèse et les halogénures de manganèse, tels que le chlorure de manganèse ; et plus particulièrement le gluconate de manganèse.

c) peroxyde d'hydrogène ou système générateur de peroxyde d'hydrogène

5 Dans le cadre de la présente invention, le troisième constituant est du peroxyde d'hydrogène ou un système générateur de peroxyde d'hydrogène tel que :

a) le peroxyde d'urée ;

10 b) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène tels que le polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ en particulier se présentant sous forme de poudres et les autres complexes polymériques décrits dans US 5,008,093 ; US 3,376,110 ; US 5,183,901 ;

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

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

e) les perborates ; ou

20 f) les percarborates.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition contient un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène choisi(s) parmi

a) le peroxyde d'urée,

25 b) les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène choisis parmi le polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ ;

c) les oxydases ;

e) les perborates et

f) le percarborates.

30 Particulièrement, le troisième constituant est du peroxyde d'hydrogène ou du peroxyde d'urée.

Par ailleurs, la ou les compositions comprenant le peroxyde d'hydrogène ou le générateur de peroxyde d'hydrogène peut ou peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement

dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis ci-après.

Selon un mode particulier de l'invention, le peroxyde d'hydrogène ou le ou les système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène utilisé représente de préférence, de 0,001% à 12% en poids de peroxyde d'hydrogène par rapport au poids total de la composition ou des compositions le ou les contenant et encore plus préférentiellement de 0,2% à 2,7% en poids.

10 d) (bi)carbonate(s) ou système générateur de (bi)carbonate(s)

Conformément à la présente invention, le procédé de coloration met en œuvre un ou plusieurs (bi)carbonates ou un ou plusieurs systèmes générateurs de (bi)carbonates.

15 Le ou les (bi)carbonates ou le ou les systèmes générateurs de (bi)carbonates peuvent être mis en œuvre dans une ou plusieurs compositions cosmétiques au cours du procédé de coloration.

Par « système générateur de (bi)carbonate » on entend un système qui génère *in situ* le (bi)carbonate comme par exemple du dioxyde de carbone dans de l'eau ou en tamponnant du carbonate par un acide minéral ou organique.

20 Le ou les (bi)carbonates est ou sont choisis parmi :

a) les carbonates de métal alcalins (Mét_2^+ , CO_3^{2-}), de métal alcalino-terreux ($\text{Mét}'^{2+}$, CO_3^{2-}), d'ammonium ($(\text{R}''_4\text{N}^+)_2, \text{CO}_3^{2-}$) ou de phosphonium ($(\text{R}''_4\text{P}^+)_2, \text{CO}_3^{2-}$ avec Mét' représentant un métal alcalino-terreux et Mét représentant un métal alcalin, et R'', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué tel que hydroxyéthyle,

30 b) les bicarbonates, également appelés hydrogénocarbonates, de formules suivantes :

- R'^+ , HCO_3^- avec R' représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un groupement ammonium $\text{R}''_4\text{N}^+$ ou phosphonium $\text{R}''_4\text{P}^+$ où R'', identiques ou différents,

représentent un atome d'hydrogène, un groupement (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué tel qu'hydroxyéthyle et lorsque R' représente un atome d'hydrogène l'hydrogénocarbonate est alors appelé dihydrogénocarbonate
 5 (CO₂, H₂O) ; et

➤ Mét'²⁺ (HCO₃⁻)₂ avec Mét' représentant un métal alcalino-terreux.

Plus particulièrement, le ou les (bi)carbonates est ou sont choisis parmi les (bi)carbonates de métaux alcalins, alcalino-terreux
 10 ou d'ammonium ; préférentiellement les (bi)carbonates de métaux alcalins ou d'ammonium.

On peut citer les carbonates ou hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et leurs mélanges, et en particulier l'hydrogénocarbonate de Na. Ces hydrogénocarbonates peuvent provenir d'une eau naturelle,
 15 par exemple eau de source du bassin de Vichy, de La Roche Posay, eau de Badoit (cf. brevet par exemple le document FR 2 814 943). Particulièrement, on peut citer le carbonate de sodium [497-19-8] = Na₂CO₃, l'hydrogénocarbonate de sodium ou bicarbonate de soude [144-55-8] = NaHCO₃, et le dihydrogénocarbonate de sodium =
 20 Na(HCO₃)₂.

Selon l'invention, le ou les agents (bi)carbonates utilisés représentent de préférence, de 0,001% à 10% en poids du poids total de la ou des compositions contenant le ou les agents (bi)carbonates et encore plus préférentiellement de 0,005% à 5% en poids.

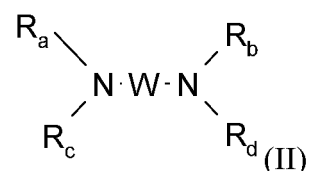
25 De préférence, le (bi)carbonate mis en œuvre dans le procédé de coloration de la composition est le (bi)carbonate d'ammonium ou le bicarbonate de sodium.

e) agent(s) alcalinisant(s) différent(s) de ou de(s) bicarbonate(s)
 30

L'agent alcalinisant, qui peut être utilisé dans le procédé de coloration selon l'invention en tant que cinquième ingrédient est différent du ou des (bi)carbonates d) tels que définis précédemment.

C'est un agent permettant d'augmenter le pH de la ou des compositions dans lequel il se trouve. L'agent alcalinisant est une base de Bronsted, de Lowry ou de Lewis. Il peut être minéral ou organique.

- 5 Particulièrement, ledit agent est choisi parmi i) l'ammoniaque, ii) les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés iii) les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, iv) les hydroxydes minéraux ou organiques, v) les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, vi) 10 les acides aminés, de préférence basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'hystidine, et vii) les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

- 15 - W est un groupe divalent (C₁-C₈)alkylène, de préférence propylène, éventuellement substitué notamment par un groupement hydroxy ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en 20 C₁-C₄.

Les hydroxydes minéraux ou organiques sont de préférences choisis parmi i) les hydroxydes d'un métal alcalin, ii) les hydroxydes d'un métal alcalino-terreux, comme les hydroxydes de sodium ou de potassium, iii) les hydroxydes d'un métal de transition, tels que les 25 hydroxydes des métaux des groupes III, IV, V et VI, iv) les hydroxydes des lanthanides ou des actinides, les hydroxydes d'ammonium quaternaires et l'hydroxyde de guanidinium.

Préférentiellement que ce soit pour la composition selon l'invention ou le procédé mis en œuvre dans l'invention, l'agent 30 alcalinisant n'est pas de la soude NaOH. Plus généralement, et préférentiellement que ce soit pour la composition selon l'invention

ou le procédé mis en œuvre dans l'invention, l'agent alcalinisant n'est pas un hydroxyde de métal alcalin XOH avec X = métal alcalin.

5 L'hydroxyde peut être formé *in situ* comme par exemple l'hydroxyde de guanidine par réaction d'hydroxyde de calcium et de carbonate de guanidine.

Le ou les agent(s) alcalinisant(s) d) tels que définis précédemment peuvent représenter de préférence de 0,001% à 10 % en poids du poids de la ou des compositions les contenant. Plus particulièrement de 0,005 % à 8 % en poids de la composition.

10 De préférence, le ou les agents alcalins sont choisis parmi les alcanolamines, en particulier la monoéthanolamine.

- l'eau :

15 Selon un mode réalisation de l'invention, de l'eau est de préférence incluse dans le procédé de l'invention. Elle peut provenir de l'humidification des fibres kératiniques et/ou de la ou des compositions comprenant les composés a) à d) et éventuellement e) tels que définis précédemment ou d'une ou plusieurs autres compositions.

20 De préférence, l'eau provient au moins d'une composition comprenant au moins un composé choisi parmi a) à d) et éventuellement e) tels que définis précédemment.

- compositions cosmétiques :

25 Les compositions cosmétiques selon l'invention sont cosmétiquement acceptables, c'est-à-dire qu'elles comprennent un support de coloration qui contient généralement de l'eau ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques ou un mélange de solvants organiques.

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

- les solvants organiques :

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, l'hexylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol.

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

- les adjuvants :

La ou les compositions utiles à la mise en œuvre du procédé de coloration conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

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

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

poids de la composition, de préférence entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition ou aux composition(s) utiles dans le procédé de coloration conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10 - les colorants additionnels :

Le procédé de coloration mettant en œuvre les ingrédients a) à d) et éventuellement e) tels que définis précédemment peut en outre mettre en œuvre un ou plusieurs colorants directs additionnels. Ces colorants directs sont par exemple choisis parmi ceux classiquement
15 utilisés en coloration directe, et parmi lesquels on peut citer tous les colorants aromatiques et/ou non aromatiques d'utilisation courante tels que les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs naturels tels que les orthodiphénols,
20 les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, triarylméthaniques, indoaminiques, les méthines, les styriles, les porphyrines, métalloporphyrines, les phtalocyanines, les cyanines méthiniques, et les colorants fluorescents.

25 Parmi les colorants directs naturels, on peut citer la lawsone, la juglone, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

30 Selon l'invention, le ou les colorants directs utilisés dans la composition selon l'invention qui comprend les ingrédients a) à d) et éventuellement e) tels que définis précédemment, ou la ou les composition(s) du procédé de coloration selon l'invention représentent de préférence, de 0,001% à 10% en poids environ du poids total de la

composition ou des composition(s) et encore plus préférentiellement de 0,05% à 5% en poids environ.

5 La composition selon l'invention ou la ou les composition(s) du procédé mettant en œuvre les ingrédients a) à e) tels que définis précédemment peut également comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques.

10 Parmi les bases d'oxydation, on peut citer les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition

15 Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

20 La ou les base(s) d'oxydation présente(s) dans ladite ou lesdites composition(s) sont mise(s) en œuvre dans le procédé sont en général présentes chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids du poids total de la ou des composition(s) la ou les contenant.

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

- pH de la ou des composition(s) :

30 Selon un mode de réalisation, le pH de la ou des compositions cosmétiques contenant d) un ou plusieurs (bi)carbonate(s) ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de (bi)carbonate(s) est alcalin, soit supérieur à 7, de préférence compris entre 8 et 12 et, plus particulièrement, compris entre 8 et 10.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le pH de la composition cosmétique comprenant d) un ou plusieurs (bi)carbonates ou un ou plusieurs systèmes générateur(s) de (bi)carbonate(s) et éventuellement e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) différents des (bi)carbonate(s) est alcalin, soit
5 supérieur à 7, de préférence compris entre 8 et 12.

Selon un mode de réalisation, si une ou des compositions cosmétiques mises en œuvre au cours du procédé de coloration ne contiennent pas de (bi)carbonates, le pH de la ou des compositions
10 contenant le peroxyde d'hydrogène ou un système générateur de peroxyde d'hydrogène est de préférence inférieur à 7, plus particulièrement compris entre 1 et 5.

En particulier, la composition cosmétique constituée uniquement de peroxyde d'hydrogène présente un pH inférieur à 7.

15 De préférence, la ou les compositions contenant le ou les dérivés d'azulène et ne contenant pas de (bi)carbonates présentent un pH inférieur à 7, et de préférence compris entre 3 et 6,5.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les compositions cosmétiques contenant le ou les sels de manganèse ou de zinc b) et ne contenant pas de (bi)carbonates présentent un pH
20 inférieur à 7, et de préférence compris entre 3 et 6,5.

Le pH de ces compositions peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents alcalinisants ou acidifiants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes
25 tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants des compositions utilisées dans l'invention, 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
30 sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants il s'agit des agents tels que définis précédemment dans « d) agent(s) alcalinisant(s) ».

- procédé de coloration en une ou plusieurs étapes

Selon un mode de réalisation, le procédé de coloration des fibres kératiniques est réalisé en une seule étape par application sur les fibres kératiniques d'une composition tinctoriale aqueuse comprenant :

- a) un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène,
- b) un ou plusieurs sel(s) de manganèse ou un ou plusieurs sel(s) de zinc,
- 10 c) du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène,
- d) un ou plusieurs (bi)carbonate(s) ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de (bi)carbonate(s),
- 15 et éventuellement e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) différents des (bi)carbonate(s).

Le temps de pause après application est généralement fixé entre 3 et 120 minutes et préférentiellement entre 10 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 15 et 45 minutes.

20 Selon un autre mode de réalisation, le procédé de coloration des fibres kératiniques se fait en deux ou trois étapes.

Selon un mode particulier de l'invention, le procédé de coloration des fibres kératiniques est réalisé en une seule étape par l'application sur les fibres kératiniques d'une composition colorante aqueuse comprenant les ingrédients a), b), c), d) et éventuellement e) tels que définis précédemment. Le temps de pause après application est généralement fixé entre 3 et 120 minutes et préférentiellement entre 10 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 15 et 45 minutes.

30 Selon un autre mode particulier de l'invention, le procédé de coloration des fibres kératiniques est réalisé en deux étapes.

Dans une première variante de procédé en deux étapes, la première étape consiste à appliquer sur les dites fibres une composition comprenant les ingrédients a), b), c) tels que définis

précédemment, puis dans une deuxième étape une composition comprenant les ingrédients d) et éventuellement e) tels que définis précédemment est appliquée sur lesdites fibres. De préférence, selon cette première variante, au moins une des deux compositions est aqueuse.

5 Selon un mode de réalisation préféré la composition comprenant les ingrédients a), b) et c) est aqueuse. Selon un autre mode de réalisation de l'invention la composition comprenant les ingrédients d) et éventuellement e) est une composition aqueuse.

10 Préférentiellement les deux compositions sont aqueuses. En outre ces compositions aqueuses peuvent comprendre un ou plusieurs corps gras tel(s) que l'huile de vaseline.

Dans une deuxième variante de procédé de coloration de fibres kératiniques en deux étapes, la première étape consiste à appliquer sur

15 les dites fibres une composition comprenant les ingrédients a) et b), tels que définis précédemment, puis dans une deuxième étape une seconde composition comprenant les ingrédients c), d) et éventuellement e) tels que définis précédemment est appliquée sur lesdites fibres.

20 Dans une troisième variante de procédé de coloration de fibres kératiniques en deux étapes, la première étape consiste à appliquer sur les dites fibres une composition comprenant l'ingrédient b), tel que défini précédemment, puis dans une deuxième étape une composition comprenant les ingrédients a), c), d) et éventuellement e) tels que

25 définis précédemment est appliqué sur les dites fibres.

Selon un procédé de coloration particulier de l'invention, ledit procédé est réalisé en au moins deux étapes se terminant par le traitement des fibres kératiniques avec l'ingrédient d), et éventuellement e), et peut être suivi d'étapes de post-traitement tel que d'un shampouinage à l'aide de shampoing classique, d'un rinçage

30 par exemple à l'eau et/ou du séchage des fibres kératiniques par traitement thermique tel que défini ci après; étant entendu que ledit procédé ne fait pas intervenir de rinçage intermédiaire juste avant l'étape qui met en œuvre l'ingrédient d).

Préférentiellement, le procédé selon l'invention en au moins deux étapes ne fait pas intervenir de rinçage intermédiaire entre la première et la deuxième étape i.e. entre l'application du mélange des ingrédients a), b), c) et d) ou entre l'application du mélange a), b) et du mélange c), d).

Selon un procédé particulièrement avantageux, les fibres kératiniques sont juste avant l'étape qui met en œuvre l'ingrédient d) :

- a) soit essuyées mécaniquement tel que décrit ci après,
- b) soit séchées par la chaleur avec un traitement thermique tel que décrit ci après,
- c) soit non rincées, c'est-à-dire que les étapes se font successivement.

De façon préférée, entre la première et la deuxième étape du procédé de coloration de l'invention, les fibres sont :

- a) soit essuyées mécaniquement tel que décrit ci après,
- b) soit séchées par la chaleur avec un traitement thermique tel que décrit ci après,
- c) soit non rincées, c'est-à-dire que les étapes 1 et 2 se font successivement.

Plus préférentiellement, entre la première et deuxième étape, les fibres sont essuyées préférentiellement à l'aide d'une serviette ou d'un papier absorbant, ou sont séchées par la chaleur avec un traitement thermique à une température comprise particulièrement entre 60 et 220°C et de préférence entre 120 et 200°C.

Selon un autre mode particulier de l'invention, entre l'application du mélange des ingrédients a), b), c) et d) ou entre l'application du mélange a), b) et du mélange c), d), les mèches sont rincées très rapidement, entre 1 seconde et 1 minute plus particulièrement entre 1 seconde et 30 secondes, et préférentiellement entre 2 et 5 secondes, tel que 2 secondes, sous l'eau d'un robinet ou douchette à jet intense. Cette étape de rinçage rapide est suivie d'un essuyage mécanique tel que décrit ci après.

Pour ces trois derniers procédés, le temps de pause après application pour la première étape est généralement fixé entre 3 et 120

minutes et préférentiellement entre 10 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 15 et 45 minutes.

5 Le temps d'application pour la deuxième étape est généralement fixé entre 3 et 120 minutes et préférentiellement entre 3 et 60 minutes et plus préférentiellement entre 5 et 45 minutes.

10 Quel que soit le mode d'application, la température d'application est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 80°C et plus particulièrement entre 15 et 45°C. Ainsi, on peut, avantageusement, après application de la composition selon l'invention, soumettre la chevelure à un traitement thermique par chauffage à une température comprise entre 30 et 60°C. Dans la pratique, cette opération peut être conduite au moyen d'un casque de coiffure, d'un sèche-cheveux, d'un dispensateur de rayons infrarouges et d'autres appareils chauffants classiques. On peut utiliser, à la fois
15 comme moyen de chauffage et de lissage de la chevelure, un fer chauffant à une température comprise entre 60 et 220°C et de préférence entre 120 et 200°C.

20 Quel que soit le mode d'application un essuyage et/ou un séchage des fibres kératiniques peuvent éventuellement être effectués entre chaque étape, notamment avant de réaliser l'étape comprenant l'application d'une composition contenant l'ingrédient d).

Un mode particulier de l'invention concerne un procédé de coloration qui est réalisé à température ambiante (25 °C).

25 Dans tous les modes particuliers et variantes des procédés précédemment décrits, les compositions évoquées peuvent être des compositions prêtes à l'emploi qui peuvent résulter du mélange extemporané de deux ou plus de deux compositions et notamment de compositions présentes dans des kits de teintures.

30 - dispositif ou « kit » de teinture

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou « kit » de teinture. De façon avantageuse, ce kit

comporte de 2 à 4, voire 5 compartiments contenant de 2 à 4, voire 5 compositions dans lesquels sont répartis les ingrédients

a) un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène,

5 b) un ou plusieurs sel(s) de manganèse ou un ou plusieurs sel(s) de zinc,

c) du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène,

d) un ou plusieurs (bi)carbonate(s) ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de bicarbonate(s),

10 et éventuellement e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) différents des (bi)carbonate(s),

lesdites compositions étant aqueuses ou pulvérulentes, particulièrement au moins une de ces compositions étant aqueuse.

15 Les compositions du dispositif selon l'invention sont conditionnées dans des compartiments distincts, accompagnés, éventuellement, de moyens d'application appropriés, identiques ou différents, tels que les pinceaux, les brosses ou les éponges.

20 Le dispositif mentionné ci-dessus peut également être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, par exemple tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR 2586913.

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

25 Exemples de coloration

Dans l'exemple suivant, la montée de la coloration ΔE^* a été évaluée à partir de la couleur du cheveu coloré et de la couleur initiale du cheveu non coloré.

30

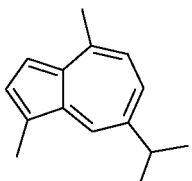
1. Compositions testées

Composition	A
azulène de formule (I) a)	0,420g
Gluconate de manganèse b)	0,003g
Peroxyde d'hydrogène* c)	1,2g
Ethanol	13,2g
Propylène glycol	13,2g
Eau	Qsp 100g

(*) 0,144 g d'eau oxygénée à 167 volumes

Le dérivé d'azulène utilisé est de structure suivante :

5

N°	Ingrédient a)
1	 guaiazulène

10

Composition B (révélateur)	Quantité
Bicarbonate de sodium d)	2,6g
Monoéthanolamine e)	2g
Eau déminéralisée	qsp 100g

2. Mode opératoire

La composition A est appliquée sur des mèches de cheveux naturels à 90% blancs permanents, à raison de 12 grammes de composition pour 1 gramme de cheveux.

5 On laisse ensuite pauser pendant 30 minutes à une température de 50°C sous papier aluminium.

A l'issu, les cheveux imprégnés sont essuyés à l'aide d'une serviette de papier absorbant pour enlever l'excédent de composition.

10 La composition B est ensuite appliquée sur chacune des mèches à raison de 4 grammes de composition pour 1 gramme de mèche. La composition B présente un pH = 9,5. Le temps de pause est 10 minutes à température ambiante.

Les cheveux sont ensuite rincés à l'eau, lavés avec un shampooing classique et séchés au casque.

15 3. Résultats colorimétriques

20 La montée de la coloration ΔE^* est mesurée. La couleur des mèches a été évaluée dans le système CIE $L^* a^* b^*$, au moyen d'un colorimètre Minolta Spectrophotometer CM2600D. Dans ce système $L^* a^* b^*$, les trois paramètres désignent respectivement l'intensité de la couleur (L^*), a^* indique l'axe de couleur vert/rouge et b^* l'axe de couleur bleu/jaune.

25 La variation de coloration entre les mèches de cheveux blancs à 90% de blancs permanents (90 BP) non traités ($L_0^* = 47,7$; $a_0^* = 0,4$; $b_0^* = 9,2$) et après coloration ($L^* a^* b^*$) sont définis par (ΔE^*) selon l'équation suivante :

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

30 Dans cette équation, L^* , a^* et b^* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux après coloration et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées sur des mèches de cheveux vierges non colorés. Plus la valeur de ΔE^* est grande, meilleure est la montée de la couleur.

Les valeurs de la montée de la coloration ΔE^* sont données dans les tableaux ci-après :

N°	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
1	16	12	4	10

5 On constate que le procédé de coloration selon l'invention permet de conduire à une montée de la couleur satisfaisante.

REVENDICATIONS

1. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel lesdites fibres sont traitées en une ou plusieurs étapes par une ou plusieurs compositions cosmétiques contenant, pris ensemble ou séparément dans la ou lesdites compositions, les ingrédients suivants :

5

a) un ou plusieurs dérivé(s) d'azulène,

b) un ou plusieurs sel(s) de manganèse ou un ou plusieurs sel(s) de zinc,

10

c) du peroxyde d'hydrogène ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de peroxyde d'hydrogène,

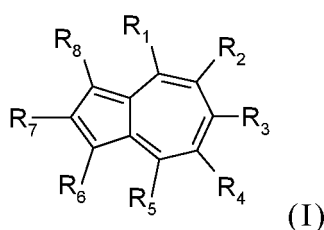
d) un ou plusieurs (bi)carbonate(s) ou un ou plusieurs système(s) générateur(s) de (bi)carbonate(s), et

15

éventuellement e) un ou plusieurs agent(s) alcalinisant(s) différent(s) du ou de(s) bicarbonate(s).

2. Procédé de coloration selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dérivé d'azulène a), est un composé de formule (I) suivante ou l'un de ses oligomères, énantiomères, diastéréoisomères, sous forme salifiée ou non, sous forme d'aglycone ou non :

20



formule (I) dans laquelle les substituants R_1 à R_8 , identiques ou différents, représentent :

25

-un atome d'hydrogène,

-un radical hydroxy,

-un radical carboxyle,

-un radical carboxylate d'alkyle ou alcoxycarbonyle,

-un alkylcarbonyloxy,

- un groupe H-C(O)-O-,
 - un radical amino éventuellement substitué,
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,
 - un radical alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,
 - un radical cycloalkyle éventuellement substitué,
 - un radical alkylcarbonyle,
 - un radical carboxaldéhyde,
 - un radical alcoxy,
 - un radical alcoxyalkyle,
 - un radical alcoxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué,
 - un radical aryle,
 - un radical aryle substitué,
 - un radical hétérocyclique, saturé ou non, porteur ou non d'une charge cationique ou anionique, éventuellement substitué et/ou éventuellement condensé avec un cycle aromatique de préférence benzénique, ledit cycle aromatique étant éventuellement substitué particulièrement par un ou plusieurs groupements hydroxy ou glycosyloxy,
 - un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium, étant entendu que deux radicaux hydroxy ne peuvent pas être portés par des carbones adjacents du cycle aromatique.
3. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le ou les dérivé(s) d'azulène a) sont choisis parmi les composés de formule (I) dans laquelle les substituants R₁ à R₈, identiques ou différents, représentent :
- un atome d'hydrogène,
 - un radical hydroxy,
 - un radical carboxyle,
 - un radical carboxylate d'alkyle ou alcoxycarbonyle,
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,
 - un radical alkylcarbonyle,
 - un radical alcoxy,

-un radical carboxaldéhyde.

4. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le ou les dérivé(s) d'azulène a) sont choisis parmi les composés de formule (I) dans laquelle les substituants R₁,
5 R₄, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent :

-un atome d'hydrogène,

-un radical hydroxy,

-un radical carboxyle,

-un radical carboxylate d'alkyle ou alcoxycarbonyle,

10 -un radical alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,

-un radical alkylcarbonyle,

-un radical alcoxy,

-un radical carboxaldéhyde,

R₂, R₃ et R₅ représentent un atome d'hydrogène.

15 5. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le ou les dérivé(s) d'azulène a) sont choisis parmi les composés de formule (I) dans laquelle

les substituants R₁, R₄, R₆, identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié éventuellement
20 substitué, de préférence choisi parmi les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, *iso*-propyle, butyle, pentyle et hexyle, et/ou

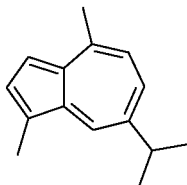
les substituants R₂, R₃, R₅, R₇ et R₈ représentent un atome d'hydrogène.

25 6. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le ou les dérivé(s) d'azulène a) sont choisis parmi les composés de formule (I) dans laquelle

- R₁ et R₆ représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle linéaire, particulièrement identiques, tel que méthyle et R₄ représente un
30 groupe (C₃-C₆)alkyle ramifié tel que isopropyle ; et

- R₂, R₃, R₅, R₇ et R₈ représentent un atome d'hydrogène.

7. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les dérivé(s) d'azulène a) sont de formule 1 suivante :



5

8. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les dérivé(s) d'azulène sont naturels, plus particulièrement choisis parmi les extraits d'animaux, de bactéries, de champignons, d'algues, de plantes et de fruits.

10

9. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que :

- les sels de manganèse, ingrédient b), sont choisis parmi :

i) les oxydes de manganèse et

15

ii) les halogénures, les sulfates, phosphates, nitrates et perchlorates, les sels d'acides carboxyliques tels que les gluconates ainsi que leurs mélanges, et

- les sels de zinc, ingrédient b), sont choisis parmi le sulfate de zinc, le gluconate de zinc, le chlorure de zinc, le lactate de zinc, l'acétate de zinc, le glycinate de zinc et l'aspartate de zinc ;

20

et plus particulièrement, les sels b) sont des sels d'acide carboxylique de manganèse.

10. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ingrédient c) est du peroxyde d'hydrogène ou du peroxyde d'urée.

25

11. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la composition comprend comme ingrédient c) :

- les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène choisi parmi le polyvinylpyrrolidone/H₂O₂ ;

30

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

- les perborates ; ou

- les percarbonates.

5 12. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les (bi)carbonates, ingrédient d), sont des (bi)carbonates alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium.

10 13. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les agents alcalins différents du ou de(s) bicarbonate(s), ingrédient e), sont choisis parmi :

- l'ammoniaque,

- les alcanolamines,

15 - les éthylènediamines oxyéthylénées

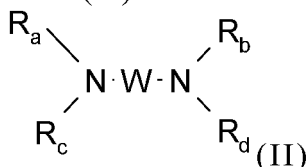
- les éthylènediamines oxypropylénées,

- les hydroxydes minéraux ou organiques,

- les silicates de métaux alcalins,

- les acides aminés, et

20 - les composés de formule (II) suivante :



formule (II) dans laquelle :

25 - W est un groupe divalent (C₁-C₈)alkylène, de préférence propylène, éventuellement substitué notamment par un groupement hydroxy ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

- R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

30 de préférence, le ou les agents alcalins e) sont choisis parmi les alcanolamines, en particulier la monoéthanolamine.

14. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est réalisé en une

étape et qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques une composition aqueuse comprenant les ingrédients a), b), c), d) et éventuellement e) tels que définis selon l'une quelconque des revendications précédentes.

5 15. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il est réalisé en deux étapes et qu'il consiste à appliquer sur les dites fibres une composition comprenant les ingrédients a), b) et c) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, puis dans une deuxième étape à
10 appliquer sur les dites fibres une composition comprenant les ingrédients d) et éventuellement e) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1, 12 et 13.

 16. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il est réalisé en deux étapes et qu'il consiste à appliquer sur les dites fibres une composition comprenant les ingrédients a) et b) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, puis dans une deuxième étape à
15 appliquer sur les dites fibres une composition comprenant les ingrédients c), d) et éventuellement e) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 et 11 à 13.
20

 17. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il est réalisé en deux étapes et qu'il consiste à appliquer sur les dites fibres une composition comprenant l'ingrédient b), tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 et 9, puis dans une deuxième étape une composition comprenant les ingrédients a), c), d) et éventuellement e) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et 10 à 13.
25

 18. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications 1 à 13 et 15 à 17, réalisé en au moins deux étapes se terminant par le traitement des fibres kératiniques avec l'ingrédient d) tel que défini dans les revendications 1 ou 10 et pouvant être suivi d'étapes de post- traitement tel que d'un shampooinage à l'aide de shampooing classique, d'un rinçage par exemple à l'eau et/ou du séchage des fibres kératiniques par traitement thermique ; étant
30

entendu que ledit procédé ne fait pas intervenir de rinçage intermédiaire juste avant l'étape qui met en œuvre l'ingrédient d).

5 19. Procédé de coloration selon une quelconque des revendications 1 à 13 et 15 à 17, dans lequel les fibres kératiniques sont juste avant l'étape qui met en œuvre l'ingrédient d) :

a) soit essuyé mécaniquement,

b) soit séchées par la chaleur avec un traitement thermique,

c) soit non rincées c'est-à-dire que les étapes se font successivement.

10 20. Composition cosmétique pour la coloration des fibres kératiniques contenant les composés a), b), c), d) et éventuellement e) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15 21. Dispositif à plusieurs compartiments, caractérisé en ce qu'il comprend de 2 à 5 compartiments contenant de 2 à 5 compositions, dans lesquels sont répartis les ingrédients a), b), c), d), et éventuellement e) tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, lesdites compositions étant aqueuses ou pulvérulentes, une au moins de ces compositions étant aqueuse.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 771471
FR 1259222

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		
Y	FR 2 939 646 A1 (OREAL [FR]) 18 juin 2010 (2010-06-18)	1,9-21	A61K8/31 A61K8/27
A	* revendications 1,8 * * page 12 - page 14 * * page 16, ligne 17 - ligne 20 * -----	2-8	A61K8/29 A61Q5/10
Y	EP 1 535 601 A1 (OREAL [FR]) 1 juin 2005 (2005-06-01)	1,9-21	
	* alinéa [0008] - alinéa [0013] * * alinéa [0022] * -----		
A	FR 2 814 943 A1 (OREAL [FR]) 12 avril 2002 (2002-04-12)	1,20,21	
	* revendication 1 * -----		
A	ZAKIR HUSSAIN ET AL: "Synthesis of 2,6-disubstituted tetrahydroazulene derivatives", BEILSTEIN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 8, 4 mai 2012 (2012-05-04), pages 693-698, XP055063418, DOI: 10.3762/bjoc.8.77	1,20,21	
	* page 694, colonne de gauche; figure 1 * * page 696, colonne de droite * -----		
A	FIORI J ET AL: "Guaiazulene in health care products: Determination by GC-MS and HPLC-DAD and photostability test", JOURNAL OF PHARMACEUTICAL AND BIOMEDICAL ANALYSIS, NEW YORK, NY, US, vol. 47, no. 4-5, 5 août 2008 (2008-08-05) , pages 710-715, XP022713830, ISSN: 0731-7085, DOI: 10.1016/J.JPBA.2008.02.020 [extrait le 2008-02-26]	1,20,21	
	* page 1, colonne de gauche * -----		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 mai 2013		Simon, Frédéric	
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	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1259222 FA 771471**

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 **21-05-2013**

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 2939646	A1	18-06-2010	BR	PI0907398 A2	07-05-2013
			CN	101862270 A	20-10-2010
			EP	2196182 A2	16-06-2010
			FR	2939646 A1	18-06-2010
			JP	2010138174 A	24-06-2010
			US	2010154144 A1	24-06-2010

EP 1535601	A1	01-06-2005	EP	1535601 A1	01-06-2005
			FR	2857868 A1	28-01-2005
			US	2005050653 A1	10-03-2005

FR 2814943	A1	12-04-2002	AUCUN		
