

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

3 000 675

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

②① N° d'enregistrement national :

13 50184

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/92** (2013.01), A 61 Q 5/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.01.13.

③③ Priorité :

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

⑦② Inventeur(s) : CHARRIER DELPHINE.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.07.14 Bulletin 14/28.

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 :

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

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

⑤④ **COMPOSITION DE COLORATION EXEMPTÉ D'AGENT OXYDANT CHIMIQUE COMPRENANT UN COLORANT D'OXYDATION, UN ALKYL SULFATE, UN ALKYL POLYGLYCOSIDE, UN CORPS GRAS ET DE LA GOMME DE GUAR NON IONIQUE.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant exempté d'agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air et comprenant :

- (a) au moins un précurseur colorant d'oxydation ;
- (b) au moins un corps gras liquide ;
- (c) au moins une gomme de guar non ionique ;
- (d) au moins un tensioactif anionique choisi parmi les alkylsulfates en C₆-C₄₀ ou leurs formes non salifiées ;
- (e) au moins un tensioactif non ionique alkyl polyglycoside.

Elle concerne également un procédé de coloration des fibres kératiniques humaines dans lequel on applique cette composition, en présence d'au moins un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

FR 3 000 675 - A1



**COMPOSITION DE COLORATION EXEMPTÉ D'AGENT OXYDANT CHIMIQUE
COMPRENANT UN COLORANT D'OXYDATION, UN ALKYL SULFATE, UN
ALKYLPOLYGLYCOSIDE, UN CORPS GRAS ET DE LA GOMME DE GUAR NON
IONIQUE**

5

La présente invention concerne une composition de coloration exempte d'agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air et comprenant des précurseurs de colorant d'oxydation et une gomme de guar non ionique.

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

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

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

25 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.

Les procédés de coloration permanente consistent à employer avec la composition tinctoriale, une composition aqueuse comprenant au moins un agent oxydant comme le peroxyde d'hydrogène, en conditions de pH alcalin dans la grande majorité des cas. L'agent alcalin classiquement utilisé est l'ammoniaque ou d'autres agents alcalins, tels que les alcanolamines.

30 Les compositions de coloration appliquées sur les fibres, qui contiennent l'agent oxydant, peuvent se présenter sous différentes formes telles que des lotions, des gels, des émulsions, des crèmes ou des mousses.

35 Il existe un réel besoin de développer des compositions de coloration d'oxydation qui d'une part, avant d'être mélangées à la composition oxydante, présentent une rhéologie appropriée, et qui après mélange avec l'oxydant, permettent l'obtention d'une bonne texture, qui reste suffisamment stable dans le temps, avec de

bonnes qualités d'usage une fois appliquée, tout en conservant des propriétés tinctoriales performantes, notamment en termes d'intensité et d'homogénéité de la coloration obtenue.

5 Ces buts sont atteints par la présente invention qui a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques humaines, exempte d'agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air et comprenant :

- (a) au moins un précurseur colorant d'oxydation ;
- (b) au moins un corps gras liquide ;
- (c) au moins une gomme de guar non ionique,
- 10 (d) au moins un tensioactif anionique choisi parmi les alkylsulfates en C_6 - C_{40} et leurs formes non salifiées ;
- (e) au moins un tensioactif non ionique alkylpolyglycoside.

Elle concerne également un procédé de coloration des fibres kératiniques humaines dans lequel on applique sur les fibres une composition selon l'invention en
15 présence d'au moins un agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air.

La composition de l'invention présente une rhéologie satisfaisante en terme de viscosité et de stabilité.

La composition de l'invention permet d'obtenir par mélange extemporané avec
20 une composition comprenant au moins un agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air, une composition particulièrement agréable à appliquer. Cette composition de mélange présente en effet une texture aérée, moussante ce qui la rend particulièrement facile à répartir sur les cheveux. Les qualités de ce mélange sont par ailleurs suffisamment rémanentes dans le temps pour permettre une
25 application du produit de coloration homogène et sans coulures et le conserver en place pendant le temps de pause.

La composition de l'invention permet également d'obtenir de bonnes propriétés tinctoriales particulièrement performantes telles que l'intensité et l'homogénéité de la couleur, la résistance aux agents extérieurs (shampoings, transpiration, lumière).

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

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

Le terme « au moins un » associé à un ingrédient de la composition signifie
35 « un ou plusieurs ».

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

Colorants

Comme indiqué précédemment, la composition de coloration selon l'invention comprend au moins un précurseur de colorant d'oxydation.

A titre de précurseurs de colorant d'oxydation, on peut utiliser des bases d'oxydation et des coupleurs.

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

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

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

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la

N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

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

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

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la

2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

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

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

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

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

Parmi les coupleurs pouvant être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques tels que, par exemple, les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines, et les sels d'addition.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl) amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy benzène, l' α -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 2-amino-3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, leurs sels d'addition, et leurs mélanges.

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

La ou les bases d'oxydation sont en général présentes chacune en quantité comprise entre 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition colorante, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Le ou les coupleur(s) représentent chacun en général de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition colorante.

La composition colorante mise en œuvre selon l'invention peut éventuellement comprendre des colorants directs synthétiques ou naturels, cationiques ou non ioniques.

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

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

15

Corps gras liquides :

Ainsi que cela a été mentionné, la composition de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras liquides (à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 10⁵ Pa)).

Par « *corps gras* », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg ou 1,013 10⁵ Pa) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.

Les corps gras de l'invention ne contiennent pas de groupements acide carboxylique salifiés.

Particulièrement les corps gras de l'invention ne sont pas des éthers (poly)oxyalkylénés ou (poly)glycérolés.

Par « *huile* » on entend un « *corps gras* » qui est liquide à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 10⁵ Pa).

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

Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les hydrocarbures liquides en C_6 - C_{16} , les hydrocarbures liquides à plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les huiles végétales de type triglycérides, les triglycérides synthétiques liquides, les huiles fluorées, les alcools gras liquides, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les huiles de silicone, et leurs mélanges.

Il est rappelé que les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant 6 à 30, mieux de 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

En ce qui concerne, les hydrocarbures liquides en C_6 - C_{16} , ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques et de préférence sont des alcanes. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le cyclohexane, l'undécane, le dodécane, l'isododécane, le tridécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane, et leurs mélanges.

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

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

Les huiles triglycérides d'origine végétale ou synthétique, sont choisies de préférence parmi les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité, et leurs mélanges.

En ce qui concerne les huiles fluorées, celles-ci peuvent être choisies parmi le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC® PC1" et "FLUTEC® PC3" par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que

- le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050[®]" et "PF 5060[®]" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination "FORALKYL[®]" par la Société Atochem ; le nonafluorométhoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052[®]" par la Société 3M.

- Les alcools gras liquides convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, l'alcool linoléique, l'alcool ricinoléique, l'alcool undécylénique ou l'alcool linoléique, et leurs mélanges.

- En ce qui concerne les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés auparavant ; on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C₁-C₂₆ ou ramifiés en C₃-C₂₆ et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C₁-C₂₆ ou ramifiés en C₃-C₂₆, le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 10.

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

- Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate d'isostéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle de 2-octyldodécyle, le stéarate d'isobutyle ; le laurate de 2-hexyldécyle, et leurs mélanges.

- De préférence parmi les monoesters de monoacides et de monoalcools, on utilisera les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, les myristates d'alkyle tels que le myristate d'isopropyle ou d'éthyle, le stéarate d'isocétyle, l'isononanoate d'éthyl-2-

hexyle, le néopentanoate d'isodécyle, et le néopentanoate d'isostéaryle, et leurs mélanges.

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

- On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undécylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprâte de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ;
- 10
- 15 trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisanonate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol, et leurs mélanges.

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

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

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

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

Ces esters peuvent être par exemple des oléate, laurate, palmitate, myristate, béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linolénate, caprate, arachidonates, ou leurs

mélanges comme notamment les esters mixtes oléo-palmitate, oléo-stéarate, palmito-stéarate.

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

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

De préférence on utilisera un ester liquide de monoacide et de monoalcool.

10

Les silicones utilisables dans la composition colorante de la présente invention, sont des silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de $5 \cdot 10^{-6}$ à $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C et de préférence $1 \cdot 10^{-5}$ à $1 \text{ m}^2/\text{s}$.

15

Les silicones utilisables conformément à l'invention présentent sous forme d'huiles.

20

De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polyorganosiloxanes liquides comportant au moins un groupement aryle.

25

Ces silicones peuvent être aussi organomodifiées. Les silicones organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones liquides telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, par exemple choisi parmi les groupements aminés et les groupements alcoxy.

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

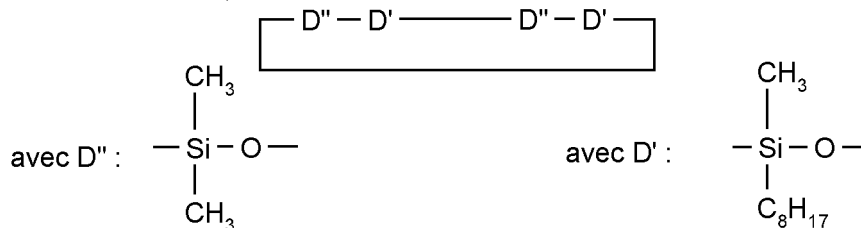
30

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

35

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

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



- 5 On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;
- 10 (ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C . Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and
- 15 Toiletries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

On utilise de préférence des polydialkylsiloxanes non volatiles, .

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

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

- les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
 - les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;
 - les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité $60\,000 \text{ mm}^2/\text{s}$;
 - les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF
- 30 (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

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

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

- 5 En ce qui concerne, les polyorganosiloxanes liquides comportant au moins un groupement aryle, elles peuvent notamment être des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkyl-arylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment.

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

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

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

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

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

- des groupements alcoylés.

- 30 Les corps gras liquides sont avantageusement choisis parmi les alcanes liquides en $\text{C}_6\text{-C}_{16}$, les hydrocarbures liquides à plus de 16 atomes de carbone, les huiles végétales de type triglycérides, les triglycérides synthétiques liquides,, les alcools gras liquides, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, et leurs mélanges.

- 35 De préférence, le corps gras liquide est choisi parmi l'huile de vaseline, les alcanes liquides en $\text{C}_6\text{-C}_{16}$, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les alcools gras liquides ou leurs mélanges et

encore plus préférentiellement parmi les l'huile de vaseline, les alcanes liquides en C₆-C₁₆, les polydécènes.

- 5 Bien évidemment, la composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs corps gras additionnels différents des corps gras liquides qui viennent d'être décrits, qui ne soient pas liquides à température ambiante et pression atmosphérique.

- 10 La composition selon l'invention comprend de préférence au moins 10 % en poids de corps gras liquide(s), et de préférence au moins 15 % en poids, encore plus avantageusement au moins 30 % en poids, et jusqu'à 70 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Gomme de guar non ionique

- 15 La composition selon l'invention comprend au moins une gomme de guar non ionique. Par gomme de guar non ionique on entend les gommes de guar non ioniques modifiées et les gommes de guar non ioniques non modifiées.

- 20 Les gommes de guar non ioniques non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination VIDOGLUM GH 175 par la société UNIPLECTINE, et sous les dénominations MEYPRO-GUAR 50 et JAGUAR C par la société RHODIA CHIMIE.

Les gommes de guar non-ioniques modifiées sont notamment modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C₁-C₆.

- 25 Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

- 30 Ces gommes de guar hydroxyalkylées sont bien connues de l'état de la technique et peuvent, par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxyalkyle, hydroxypropyle dans le cas de l'exemple.

Le taux d'hydroxyalkylation, qui correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommées par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar, varie de préférence de 0,4 à 1,2.

- 35 De telles gommes de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293

et JAGUAR HP 105 par la société RHODIA CHIMIE ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

5 Conviennent également les gommes de guar non-ioniques modifiées par des groupements hydroxyalkyle, plus spécialement hydroxypropyle, modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse en C_6 - C_{30} . A titre d'exemple de tels composés, on peut citer entre autres, le produit ESAFLOR HM 22® (chaîne alkyle en C_{22}) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18® (chaîne alkyle en C_{14}) et RE205-1® (chaîne alkyle en C_{20}) vendus par la société RHODIA CHIMIE.

10 Les gommes de guar peuvent éventuellement comporter au moins une chaîne grasse en C_6 - C_{30} .

Plus particulièrement, la teneur en gomme(s) de guar non ionique(s) varie de 0,001 à 10 % en poids, de préférence de 0,01 à 5% en poids, mieux de 0,1 à 5% en poids, encore plus particulièrement de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Tensioactifs anioniques alkylsulfates

20 Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention comprend au moins un tensioactif anionique alkylsulfate en C_6 - C_{40} , de préférence en C_6 - C_{24} , encore plus avantageusement en C_{12} - C_{20} . Le groupement alkyle peut être linéaire ou ramifié.

Les composés sous forme non salifiés peuvent également être employés dans la composition selon l'invention.

25 A noter également que les alkylsulfates ne comprennent pas de motif oxyéthyléné.

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

A titre d'exemple de sels d'aminoalcools, on peut citer notamment les sels de mono-, di- et triéthanolamine, les sels de mono-, di- ou triisopropanolamine, les sels de 2-amino-2-méthyl-1-propanol, 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol et tris(hydroxyméthyl)amino méthane.

35 On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.

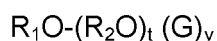
Parmi les agents tensioactifs anioniques alkylsulfates préférés, on utilise les alkyl(C_6 - C_{24})sulfates, et en particulier les lauryl et cétylsulfates, mieux encore les

laurylsulfates notamment de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.

- Conformément à un mode de réalisation avantageux de l'invention, la teneur en
- 5 tensioactif(s) anionique(s) alkylsulfate(s) varie de 0,1 à 30 % en poids, de préférence de 0,5 à 20 % en poids, et de manière plus préférée de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition de l'invention.

Tensioactifs non ioniques alkylpolyglycoside

- 10 Les tensioactifs non ioniques alkylpolyglycoside présents dans la composition selon l'invention sont des tensioactifs bien connus de l'état de la technique. Ces tensioactifs peuvent être plus particulièrement représentés par la formule générale suivante :



- 15 dans laquelle R_1 représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié comportant environ de 8 à 24 atomes de carbone, un radical alkylphényle dont le radical alkyle linéaire ou ramifié comporte de 8 à 24 atomes de carbone, R_2 représente un radical alkylène comportant environ de 2 à 4 atomes de carbone, G représente un motif sucre comportant de 5 à 6 atomes de carbone, t désigne une
- 20 valeur allant de 0 à 10, de préférence 0 à 4, de préférence 0 à 3 et v désigne une valeur allant de 1 à 15, de préférence de 1 à 4.

- Selon un mode de réalisation particulier, les tensio-actifs alkylpolyglycoside sont des composés de formule décrite ci-dessus dans laquelle R_1 désigne plus particulièrement un radical alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comportant de
- 25 8 à 18 atomes de carbone, t désigne une valeur allant de 0 à 3 et plus particulièrement encore égale à 0, G peut désigner le glucose, le fructose ou le galactose, de préférence le glucose. Le degré de polymérisation, i.e. la valeur de v dans la formule ci dessus, peut aller de 1 à 15, de préférence de 1 à 4. Le degré moyen de polymérisation est plus particulièrement compris entre 1 et 2.

- 30 Les liaisons glucosidiques entre les motifs sucre sont de type 1-6 ou 1-4 et de préférence 1-4.

- Des composés correspondant à la formule ci-dessus sont notamment représentés par les produits vendus par la société COGNIS sous les dénominations PLANTAREN® (600 CS/U, 1200 et 2000) ou PLANTACARE® (818, 1200 et 2000).
- 35 On peut également utiliser les produits vendus par la société SEPPIC sous les dénominations TRITON CG110 (ou ORAMIX CG 10) et TRITON CG312 (ou

ORAMIX® NS 10), les produits vendus par la société B.A.S.F. sous la dénomination LUTENSOL GD 70 ou encore ceux vendus par la société CHEM Y sous la dénomination AG10 LK.

5 On peut également citer l'Alkyl en C8/C16 polyglucoside 1,4 en solution aqueuse à 53% commercialisé par COGNIS sous la référence PLANTACARE® 818 UP.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur en tensioactif(s) non ionique(s) alkylpolyglycoside varie de 0,1 à 30 % en poids, de préférence de 1 à 20 % en poids, et de manière plus préférée de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

De préférence le rapport pondéral tensioactif(s) non ionique(s) alkylpolyglycoside(s) / tensioactif(s) anionique(s) alkylsulfate(s) varie de 0,1 à 10, mieux de 1 à 10.

15 Encore plus préférentiellement ce rapport est supérieur ou égal à 1,5 et encore mieux varie de 1,5 à 5.

20 Agent alcalin

La composition selon l'invention comprend, de manière avantageuse, au moins un agent alcalin.

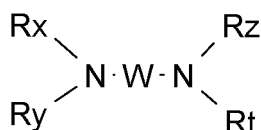
Cet agent peut être choisi parmi les agents alcalins minéraux ou organiques ou hybrides ou leurs mélanges.

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

30 Le ou les agents alcalins organiques sont de préférence choisis parmi les amines organiques dont le pK_b à 25°C est inférieur à 12, et de préférence inférieur à 10, encore plus avantageusement inférieur à 6. Il est à noter qu'il s'agit du pK_b correspondant à la fonction de basicité la plus élevée.

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

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



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

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

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

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

Parmi des composés de ce type, on peut citer la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N-diméthylaminoéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane.

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

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

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

De tels acides aminés basiques sont choisis par exemple parmi l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les amines organiques de type hétérocycliques On peut en particulier citer, outre l'histidine déjà mentionnée dans les

acides aminés, la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, le benzimidazole.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les dipeptides d'acides aminés. A titre de dipeptides d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut

5 notamment citer la carnosine, l'anserine et la balénine

L'amine organique est choisie parmi les composés comportant une fonction guanidine. A titre d'amines d'amines de ce type utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer outre l'arginine déjà mentionnée à titre d'acide aminé, la créatine, la créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la
 10 glycyamine, la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidinopropionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)ethane-1-sulfonique.

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

15 Plus particulièrement, la composition colorante mise en œuvre dans le procédé de l'invention contient à titre d'agent alcalin, de l'ammoniaque et/ou au moins une alcanolamine et/ou au moins un acide aminé basique, plus avantageusement, de l'ammoniaque et/ou au moins une alcanolamine. De préférence, l'agent alcalin est choisi parmi l'ammoniaque, la monoéthanolamine, ou leurs mélanges. Encore plus
 20 préférentiellement l'agent alcalin est une alcanolamine, mieux est la monoéthanolamine.

De manière avantageuse, la composition présente une teneur en agent(s) alcalin(s), de préférence en amine organique allant de 0,01 à 30 % en poids, de préférence de 0,1 à 20 % en poids, mieux de 1 à 10% en poids par rapport au poids
 25 de ladite composition colorante. A noter que cette teneur est exprimée en NH_3 dans le cas où l'agent alcalin est l'ammoniaque.

De préférence la composition de l'invention ne contient pas d'enzymes.

30

Additifs

La composition peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration ou l'éclaircissement des cheveux, tels que des polymères anioniques, cationiques, non ioniques différents des
 35 gommes de guar non ioniques, ou leurs mélanges ; des agents tensioactifs autres que ceux utiles dans la composition de l'invention et en particulier des agents tensioactifs cationiques ou amphotères ou des agents tensioactifs non ioniques différents des alkylpolyglycosides ou anioniques différents des alkylsulfates ; des agents

antioxydants ; des agents de pénétration ; des agents séquestrants ; des parfums ; des agents dispersants ; des agents filmogènes ; des céramides ; des agents conservateurs ; des agents opacifiants.

- 5 S'ils sont présents, 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.

La composition selon l'invention peut comprendre de l'eau et /ou un ou plusieurs solvants organiques.

- 10 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les monoalcools ou les diols, linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant 2 à 6 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl 2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol le butylèneglycol, le dipropylèneglycol et le propylèneglycol; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; les polyols à plus de deux fonctions hydroxyles
- 15 tels que le glycérol ; les éthers de polyol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol,; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C₁-C₄,
- 20 comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

- Les solvants organiques, quand ils sont présents, représentent généralement entre 1 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et de préférence entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition
- 25 tinctoriale.

De préférence, la composition est aqueuse. Dans ce cas elle comprend de préférence de 30 à 95% d'eau en poids, mieux de 40 à 90% d'eau en poids, encore mieux de 50 à 85% d'eau en poids par rapport au poids total de la composition.

- Le pH de la composition selon l'invention si elle est aqueuse varie
- 30 généralement de 6 à 12, préférentiellement de 8,5 à 11,5.

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

Procédé de coloration

- 35 Le procédé de coloration selon l'invention consiste à appliquer sur les fibres kératiniques humaines la composition de l'invention en présence d'au moins un agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air.

En particulier, la formulation appliquée résulte du mélange extemporané avant l'usage, de la composition selon l'invention, avec une composition oxydante comprenant au moins un agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air.

5 Composition oxydante

La composition oxydante comprend au moins un agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air.

- 10 Plus particulièrement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Avantagusement, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

De préférence l'agent oxydant n'est pas choisi parmi les enzymes.

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

20

Habituellement, le pH de la composition oxydante est inférieur à 7.

- Il peut être ajusté par ajout d'agents acidifiants tels que l'acide chlorhydrique, l'acide (ortho)phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide borique, ainsi que des acides carboxyliques comme par exemple l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide citrique, ou des acides sulfoniques. On peut également employer des agents alcalins tels que ceux mentionnés auparavant.
- 25

- La composition peut également comprendre de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants organiques tels que ceux listés auparavant dans le cadre de la description de la composition selon l'invention et à laquelle on pourra se référer.
- 30

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

- 35 Conformément à une variante particulière, la composition oxydante peut comprendre au moins un corps gras, de préférence liquide. On pourra se reporter à la description qui en a été faite auparavant pour la description de la composition selon l'invention.

De préférence, si la composition oxydante comprend au moins un corps gras, de préférence liquide, alors la teneur en corps gras est d'au moins 5 % en poids, et encore plus préférentiellement d'au moins 10 % en poids, mieux d'au moins 15 % de corps gras par rapport au poids de la composition oxydante.

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

S'ils sont présents, les additifs ci-dessus le sont en général en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

15

Dans une variante de l'invention, la composition de l'invention est appliquée sur les fibres, en présence d'au moins un agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air, sous la forme d'une mousse.

- 20 La composition sous forme de mousse est formée à partir d'un mélange d'air ou d'un gaz inerte avec la composition décrite précédemment.

Selon ce mode de réalisation, la composition peut être conditionnée dans un distributeur de mousse.

- 25 Il peut s'agir soit de produits dits « aérosols » distribués à partir d'un récipient pressurisé, à l'aide d'un gaz propulseur et formant ainsi une mousse au moment de leur distribution.

- 30 Le ou les gaz propulseurs, identiques ou non, utilisables peuvent être choisis parmi le dioxyde de carbone, l'azote, l'oxyde d'azote, le diméthyléther, les hydrocarbures volatiles tels que le butane, l'isobutane, le propane, le pentane, et leurs mélanges.

- 35 Il peut aussi s'agir de produits distribués à partir d'un récipient au moyen d'une pompe mécanique reliée à une tête de distribution, le passage de la composition dans la tête de distribution transformant en mousse au plus tard au niveau d'orifice de sortie d'une telle tête.

Enfin la mousse peut être générée par secouage de la composition selon l'invention dans un récipient fermé par un couvercle, tel qu'un shaker.

- 5 Dans une autre variante de l'invention la composition selon l'invention et le mélange issu de la composition de l'invention et d'une composition comprennent au moins un oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air, constituent une crème ou un gel crème.

- 10 Le procédé de coloration selon l'invention consiste donc à appliquer sur les fibres kératiniques humaines, sèches ou humides, le mélange obtenu juste avant l'application, à partir de la composition selon l'invention et d'une composition comprenant au moins un agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air.

La composition issue du mélange est laissée en place pendant un temps suffisant pour développer la coloration souhaitée.

- 15 Le procédé de coloration est généralement mis en œuvre à température ambiante (entre 15 à 25°C) et jusqu'à des températures pouvant atteindre 60°C à 80°C.

- 20 Après un temps de pause d'une minute à une heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes, les fibres kératiniques sont rincées à l'eau, subissent éventuellement un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau.

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

25 EXEMPLE

On prépare les compositions suivantes (les quantités sont exprimées en g% de matières actives)

30 Composition 1 :

Ingrédients	Teneur
Résorcinol	0,66
Ethanolamine	5.35
Caprylyl/capryl glucoside	3
Lauryl sulfate de sodium	1,24
Hydroxypropyl guar	1
Acide ascorbique	0,12
m-aminophénol	0,12
EDTA	0,2

2-méthylrésorcinol	0,038
Huile de ricin hydrogénée PEG-40	1
Chlorure de sodium	0,65
Métabisulfite de sodium	0,22
Huile minérale	60
Toluène-2,5-diamine	0,718
Eau	Qsp 100

Composition 2 :

Ingrédients	Teneur
Tocophérol	0,1
Stannate de sodium	0,04
Pentétate pentasodique	0,06
Polyquaternium-6	0,2
Alcool cétéarylique	6
Hexamethrine Chloride	0,15
Glycérine	0,5
Peroxyde d'hydrogène	6
Pyrophosphate tetrasodique	0,03
Huile minérale	20
Amide de colza 4 PEG	1,19
Stearéth-20	5
Acide phosphorique	Qs pH 2,2
Eau	Qsp

Mode d'application :

- 5 Les deux compositions sont mélangées au moment de l'emploi dans les proportions suivantes : 10 g de la composition 1 avec 15 g de la composition 2.

La composition ainsi obtenue est une crème présentant un caractère moussant . Elle s'applique aisément sur des mèches de cheveux gris à 90% de blancs à raison de 10g de mélange pour 1g de cheveux.

- 10 Elle est laissée pendant 30 minutes à température ambiante (20°C).

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

On obtient une coloration blond foncé puissante (bonne montée de la coloration) et homogène .

REVENDECATIONS

- 5 1. Composition de coloration des fibres kératiniques humaines, exempte d'agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air et comprenant :

 - (a) au moins un précurseur colorant d'oxydation ;
 - (b) au moins un corps gras liquide ;
 - (c) au moins une gomme de guar non ionique ;
 - (d) au moins un tensioactif anionique choisi parmi les alkylsulfates en C₆-C₄₀ ou leurs formes non salifiées ;
 - (e) au moins un tensioactif non ionique alkyl polyglycoside.
- 15 2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le ou les corps gras liquides sont choisis parmi les hydrocarbures liquides en C₆-C₁₆, les hydrocarbures liquides à plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les huiles végétales de type triglycérides, les triglycérides synthétiques liquides, les huiles fluorées, les alcools gras liquides, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les huiles de silicone.
- 20 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le ou les corps gras liquides sont choisis parmi l'huile de vaseline, les alcanes liquides en C₆-C₁₆, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les alcools gras liquides ou leurs mélanges et encore plus préférentiellement parmi les l'huile de vaseline, les alcanes liquides en C₆-C₁₆, les polydécènes, ou leurs mélanges..
- 25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la concentration en corps gras liquides est d'au moins 10 % en poids, et de préférence d'au moins 15 % en poids, encore plus avantageusement d'au moins 30 % en poids et jusqu'à 70 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 30 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la gomme de guar non ionique est non modifiée ou modifiée par des groupements hydroxyalkyle en C₁-C₆ et comprenant éventuellement des groupements comportant au moins une chaîne grasse en C₆-C₃₀.
- 35 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en gomme(s) de guar non ionique(s) varie de 0,001 à 10 % en poids, de préférence de 0,01 à 5% en poids, mieux de 0,1 à 5% en poids, encore mieux de 1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le précurseur de colorant est choisi parmi les bases d'oxydation et les coupleurs.
- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les tensioactifs anioniques alkylsulfates sont choisis parmi les alkyl(C₆-C₂₄)sulfates, et en particulier en C₁₂-C₂₀. notamment de métaux alcalins, d'ammonium, d'ainoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.
- 10 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la teneur en tensioactif(s) anionique(s) alkylsulfate(s) varie de 0,1 à 30 % en poids, de préférence de 0,5 à 20 % en poids, et de manière plus préférée de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 15 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le tensioactif non ionique alkyl polyglycoside est choisi parmi ceux de formule générale suivante :

$$R_1O-(R_2O)_t (G)_v$$
 dans laquelle R₁ représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié comportant environ de 8 à 24 atomes de carbone, un radical alkylphényle dont le radical alkyle linéaire ou ramifié comporte de 8 à 24 atomes de carbone, R₂
 20 représente un radical alkylène comportant environ de 2 à 4 atomes de carbone, G représente un motif sucre comportant de 5 à 6 atomes de carbone, t désigne une valeur allant de 0 à 10, de préférence 0 à 4, de préférence 0 à 3 et v désigne une valeur allant de 1 à 15.
- 25 11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle le ou les tensioactifs alkyl polyglucoside sont tels que R₁ désigne un radical alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comportant de 8 à 18 atomes de carbone, t désigne une valeur allant de 0 à 3 et plus particulièrement encore égale à 0, G peut désigner le glucose, le fructose ou le galactose, de préférence le glucose, v variant de 1 à 15, de préférence de 1 à 4, plus particulièrement de 1 à 2.
- 30 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la teneur en tensioactif(s) non ionique(s) alkylpolyglycoside varie de 0,1 à 30 % en poids, de préférence de 1 à 20 % en poids, et de manière plus préférée de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 35 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le rapport pondéral tensioactif(s) non ionique(s) alkylpolyglucoside(s) / tensioactif(s) anionique(s) alkylsulfate(s) est supérieur ou égal à 1,5, et varie de de préférence compris de 1,5 à 5.

14. Procédé de coloration des fibres kératiniques humaines dans lequel on applique sur les fibres une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 en présence d'au moins un agent oxydant chimique différent de l'oxygène de l'air.
- 5 15. Procédé de coloration selon la revendication 14 dans lequel l'agent oxydant chimique est le peroxyde d'hydrogène.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 777447
FR 1350184

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 4 804 385 A (GROLLIER JEAN F [FR] ET AL) 14 février 1989 (1989-02-14) * colonne 2, ligne 31-33; exemple 8 *	1-15	A61K8/92 A61Q5/10
A	DE 10 2011 017519 A1 (BEIERSDORF AG [DE]) 31 octobre 2012 (2012-10-31) * alinéa [0020] *	1-15	
A	EP 1 123 693 A2 (HENKEL KGAA [DE]) 16 août 2001 (2001-08-16) * tableau 1 *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 octobre 2013		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 1350184 FA 777447**

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 **17-10-2013**

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
US 4804385	A	14-02-1989	AU 602827 B2	25-10-1990
			AU 607880 B2	14-03-1991
			AU 6781187 A	23-07-1987
			AU 6781287 A	23-07-1987
			BE 1000073 A4	02-02-1988
			BE 1000074 A4	02-02-1988
			BR 8700188 A	01-12-1987
			BR 8700189 A	01-12-1987
			CA 1298443 C	07-04-1992
			CA 1298444 C	07-04-1992
			CH 671512 A5	15-09-1989
			CH 672728 A5	29-12-1989
			CN 87100806 A	28-10-1987
			CN 87100820 A	28-10-1987
			DE 3701026 A1	23-07-1987
			DE 3701044 A1	23-07-1987
			ES 2003660 A6	01-11-1988
			ES 2004060 A6	01-12-1988
			FR 2593061 A1	24-07-1987
			FR 2593062 A1	24-07-1987
			GB 2185498 A	22-07-1987
			GB 2186891 A	26-08-1987
			GR 870065 A1	19-05-1987
			IT 1206851 B	11-05-1989
			IT 1206852 B	11-05-1989
			JP H0374642 B2	27-11-1991
			JP H0663182 B2	17-08-1994
			JP S62238877 A	19-10-1987
			JP S62238878 A	19-10-1987
			LU 86256 A1	20-01-1988
			NL 8700115 A	17-08-1987
			NL 8700116 A	17-08-1987
			PT 84121 A	01-02-1987
			PT 84122 A	01-02-1987
			US 4804385 A	14-02-1989
			US 4808190 A	28-02-1989
			ZA 8700401 A	28-09-1988
			ZA 8700402 A	28-09-1988

DE 102011017519	A1	31-10-2012	AUCUN	

EP 1123693	A2	16-08-2001	DE 10005162 A1	09-08-2001
			EP 1123693 A2	16-08-2001
