

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.12.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.06.98 Bulletin 98/26.

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 SOCIETE ANONYME —
FR.

72 Inventeur(s) : RONDEAU CHRISTINE, COTTERET
JEAN et DE LA METTRIE ROLAND.

73 Titulaire(s) : .

74 Mandataire : L'OREAL.

54 COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE
METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION.

57 L'invention a pour objet une composition prête à l'em-
ploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en
particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux, comprenant au moins une base d'oxydation choi-
sie parmi les paraphénylènediamines et les bis-
phénylalkylènediamines, en association avec au moins un
coupleur choisi parmi les méta-diphénols, au moins un co-
lorant direct cationique sélectionné et au moins un agent
oxydant, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre
cette composition.

FR 2 757 384 - A1



COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

La présente invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la
5 teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques
humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la
teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines
et les bis-phénylalkylènediamines, en association avec au moins un coupleur
choisi parmi les méta-diphénols, au moins un colorant direct cationique
10 sélectionné et au moins un agent oxydant, ainsi que le procédé de teinture
mettant en oeuvre cette composition. Elle concerne également un kit de coloration
pour la préparation d'une telle composition prête à l'emploi.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
15 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
ortho ou paraaminophénols, appelés généralement bases d'oxydation. Les
précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés
incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent
20 donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés
colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases
d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
25 derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

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.

30

Il est également connu que pour faire encore varier les nuances obtenues et leur
donner des reflets, on peut utiliser, en association avec les précurseurs de

colorants d'oxydation et les coupleurs, des colorants directs, c'est à dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

5 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

10 Les colorants directs appartiennent pour leur très grande majorité à la famille des composés nitrés de la série benzénique et ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampooings.

15 La présente invention vise à proposer de nouvelles compositions pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux qui permettent d'aboutir à des colorations lumineuses présentant de bonnes propriétés de ténacité.

20 Ainsi, la demanderesse vient en effet de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures à la fois lumineuses et tenaces en associant :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,
- 25 - au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide,
- au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) ci-après, et
- au moins un agent oxydant.

30

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques

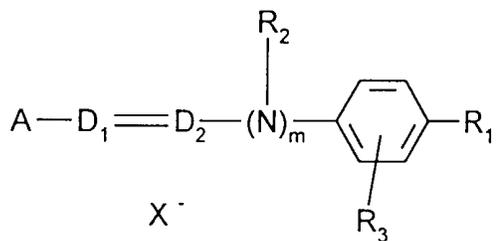
humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,

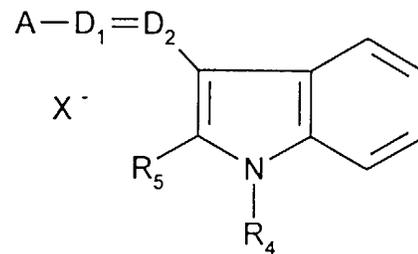
- au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide,

- au moins un colorant direct cationique choisi parmi :

a) les composés de formules (I) et (I') suivantes :



(I)



(I')

15

dans lesquelles :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1-C_4 , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

20

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_4 ,

25

R_3 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ,

- 5 D_1 et D_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

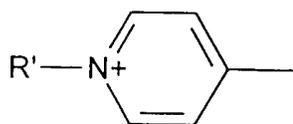
$m = 0$ ou 1 ,

- 10 étant entendu que lorsque R_1 représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement -CH et $m = 0$,

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

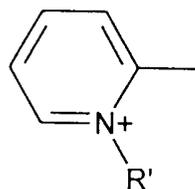
15

A représente un groupement choisi par les structures A1 à A8 suivantes :



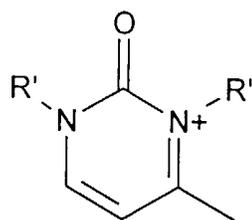
A1

;



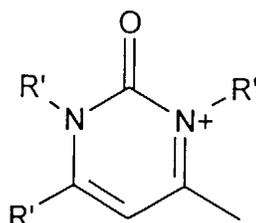
A2

;



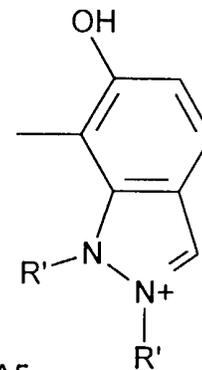
A3

;



A4

;



A5

;

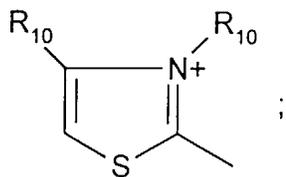
avec R_6 un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_4 ,

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

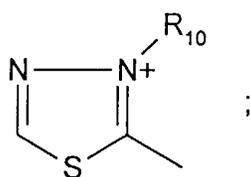
X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et
l'acétate,

10

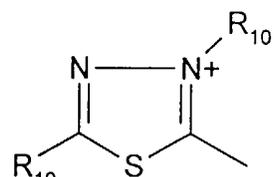
B représente un groupement choisi par les structures B1 à B11 suivantes :



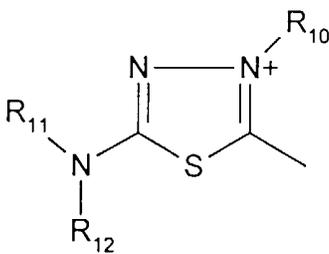
B1



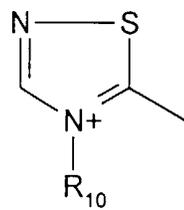
B2



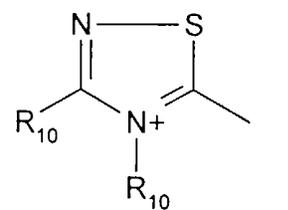
B3



B4

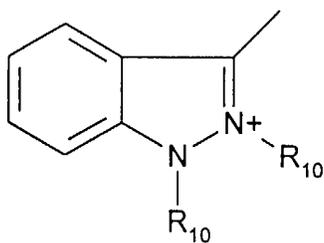


B5

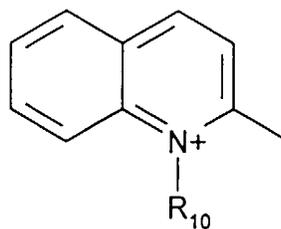


B6

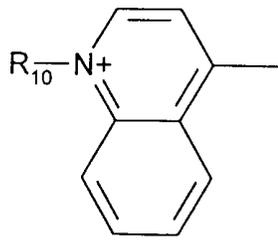
15



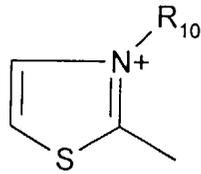
B7



B8

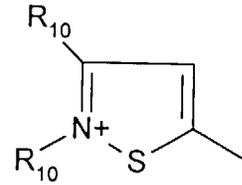


B9



B10

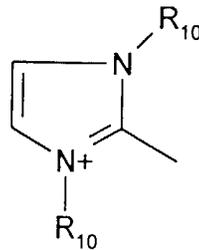
et



B11

dans lesquelles R_{10} représente un radical alkyle en C_1-C_4 , R_{11} et R_{12} , identiques ou
 5 différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
 lorsque R_6 et R_7 forment un hétérocycle azoté, ou lorsque R_8 et R_9 représentent
 simultanément un radical alcoxy en C_1-C_4 , ou lorsque R_7 représente un radical
 4'-aminophényle, alors B peut également représenter un groupement de structure
 B12 suivante :

10



B12

dans laquelle R_{10} a la même signification que celle indiquée ci-dessus pour les
 structures B1 à B11 ; et

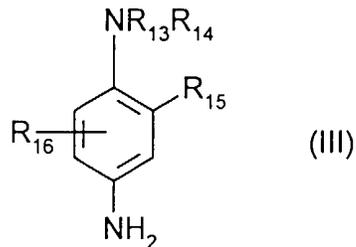
15

- au moins un agent oxydant.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention permettent
 d'aboutir à des colorations dans des nuances naturelles dorées, cendrées ou
 20 nacrées présentant une bonne résistance aux différents traitements que peuvent
 subir les cheveux et en particulier vis-à-vis des shampoings.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

Les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leur sels d'addition avec un acide :



10 dans laquelle :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4 ,

R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ,

R_{15} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 , carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 ,

20 R_{16} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)

paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la

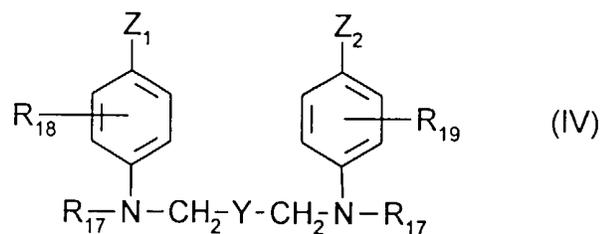
5 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy

10 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la

15 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, 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, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



25

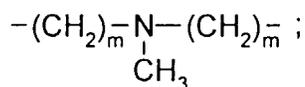
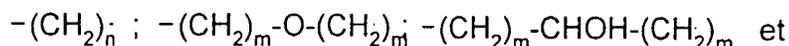
dans laquelle :

Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{20} dans lequel R_{20} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

R₁₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ou aminoalkyle en C₁-C₄ dont le reste amino peut être substitué,

R₁₈ et R₁₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

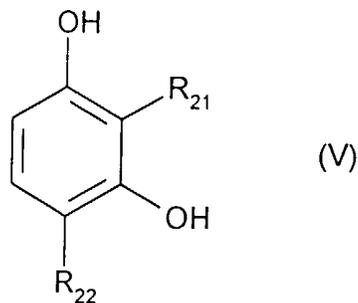


dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer 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-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (IV), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Les méta-diphénols utilisables à titre de coupleur dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont de préférence choisis parmi les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



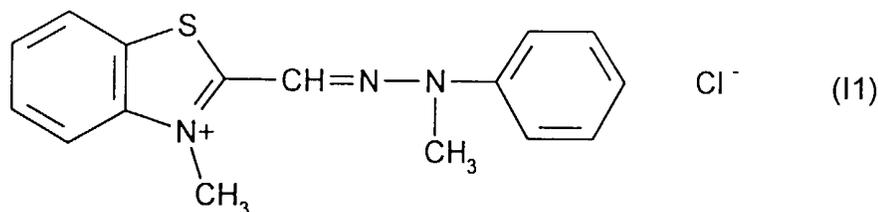
dans laquelle :

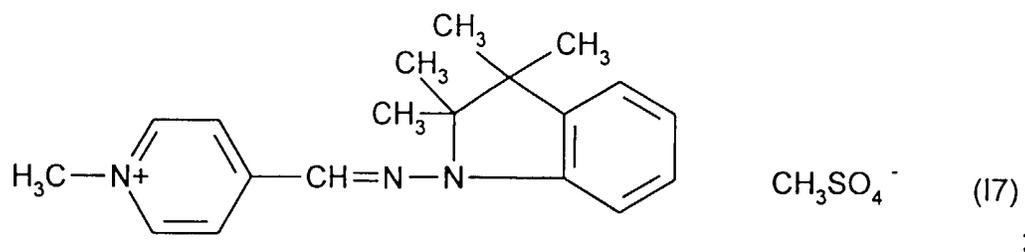
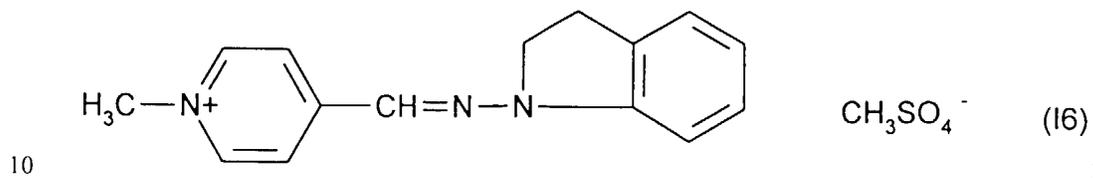
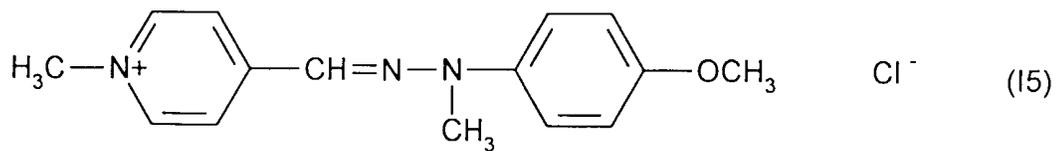
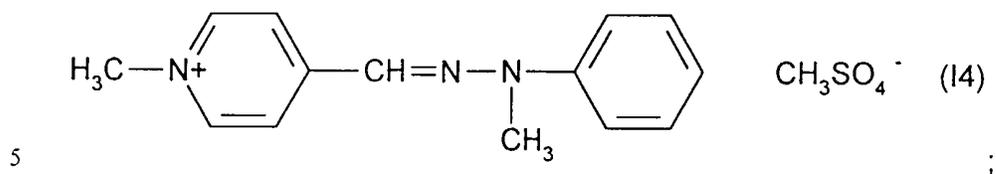
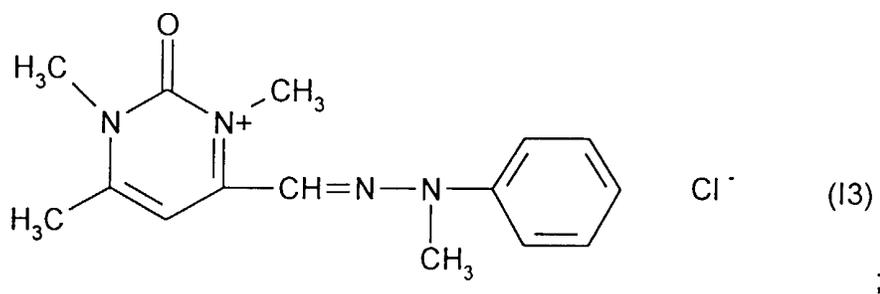
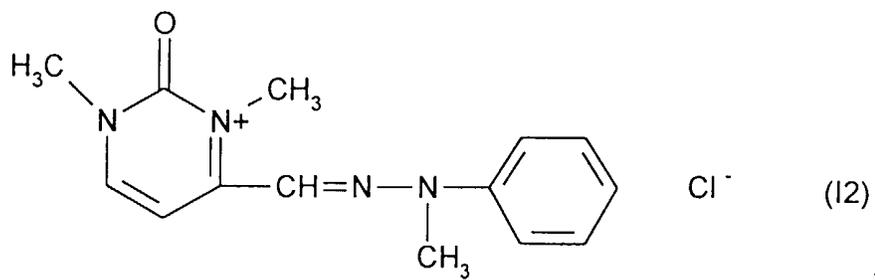
- R_{21} et R_{22} , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.

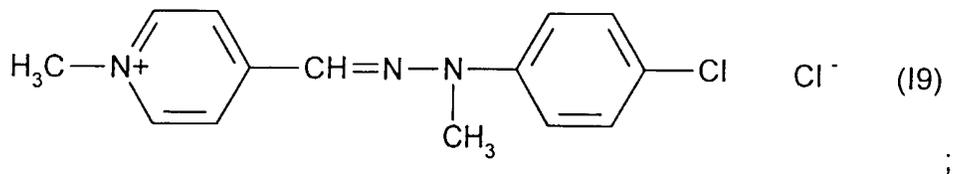
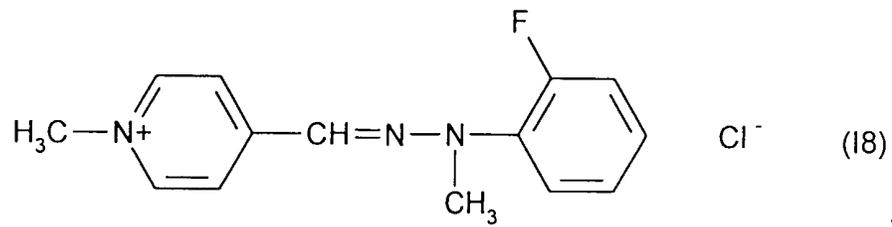
Parmi les méta-diphénols de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 2-méthyl 1,3-dihydroxy benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-chloro 1,3-dihydroxybenzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

Les colorants directs cationiques de formule (I), (I') et (II) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954.

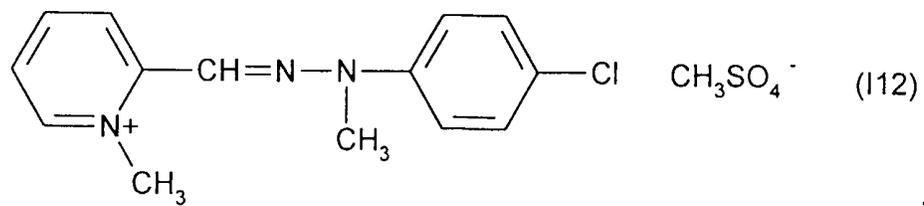
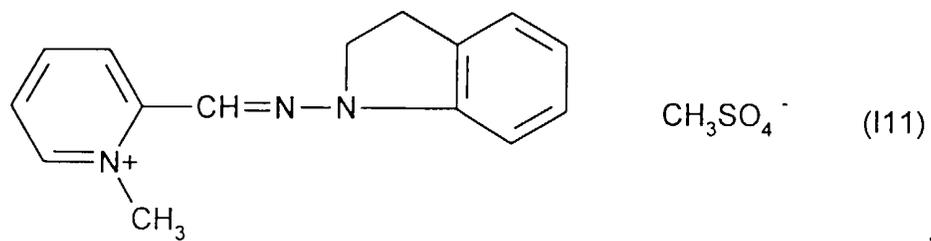
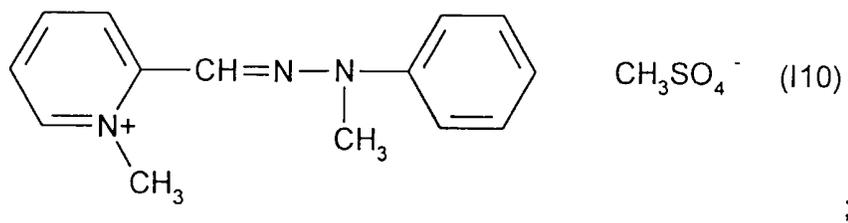
Parmi les colorants directs cationiques de formule (I), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à (I18) suivantes :



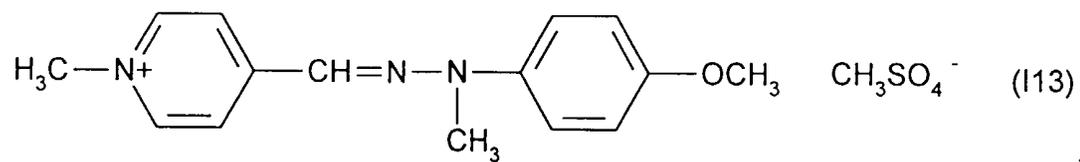


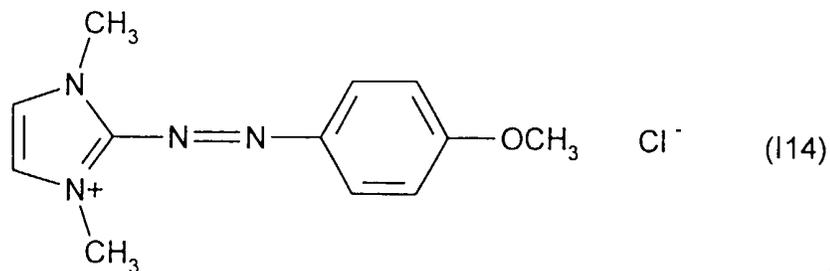


5

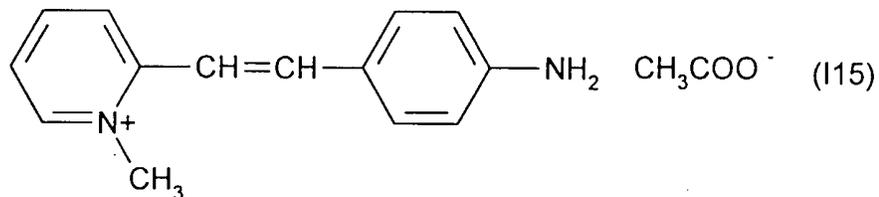


10

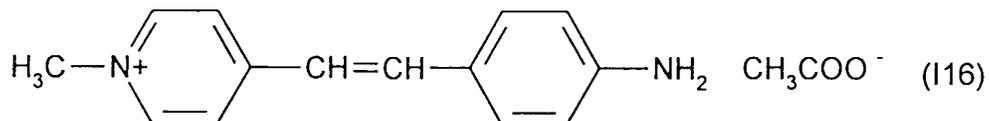




;

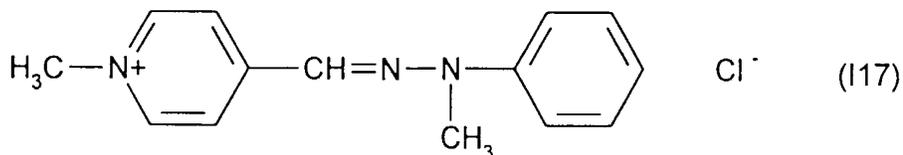


;

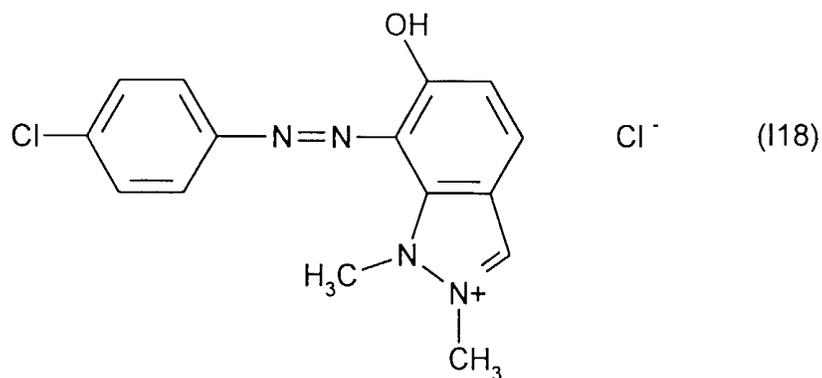


5

;

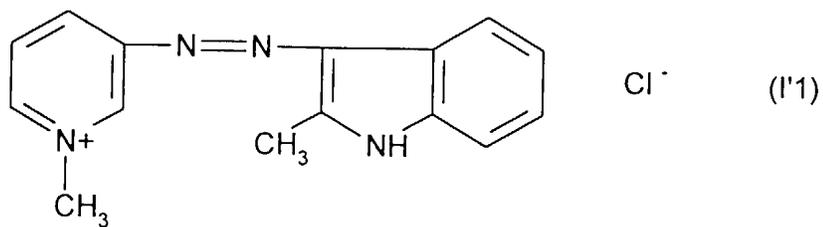


; et

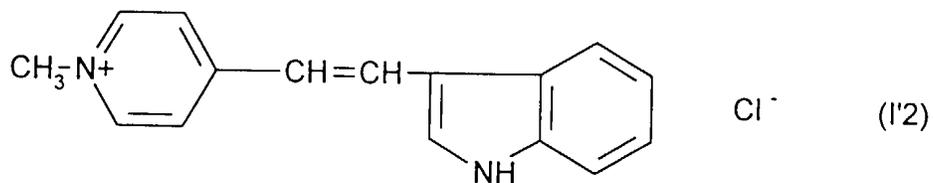


10

Parmi les colorants directs cationiques de formule (I'), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I'1) à (I'3) suivantes :

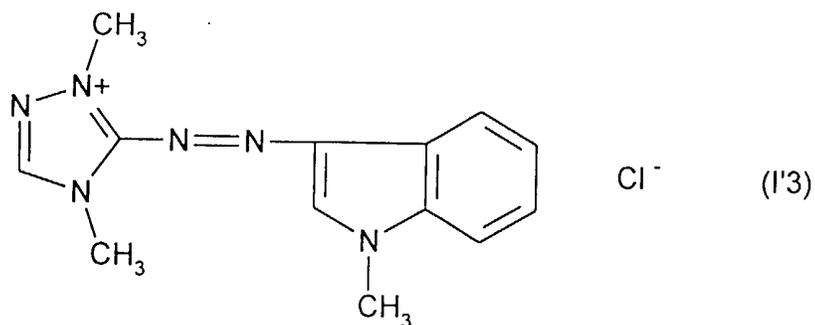


;

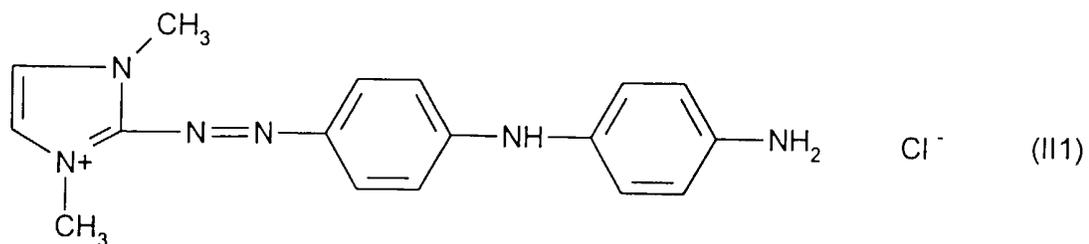


; et

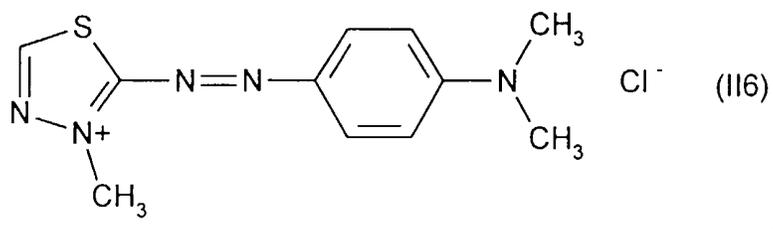
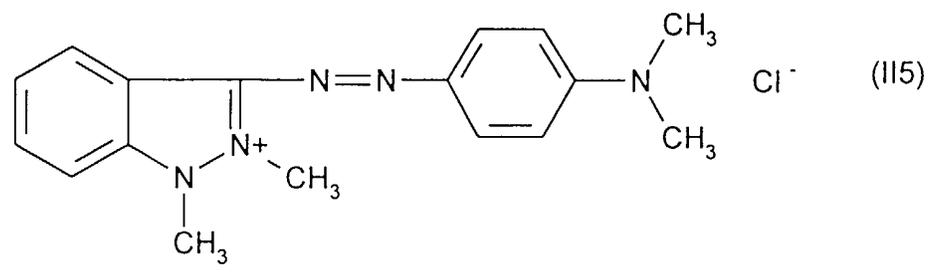
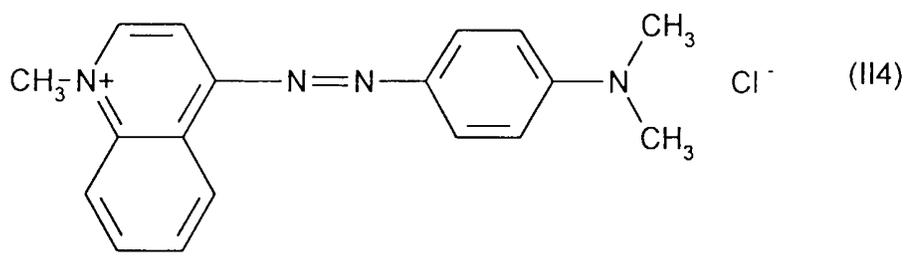
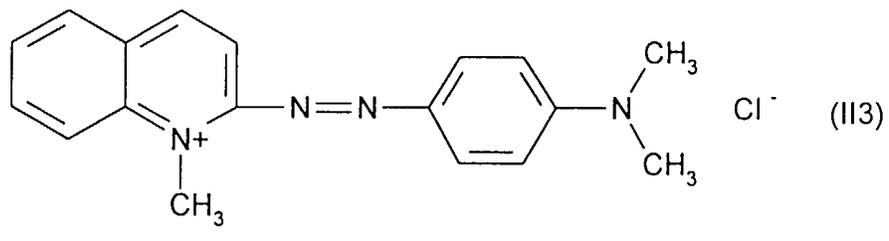
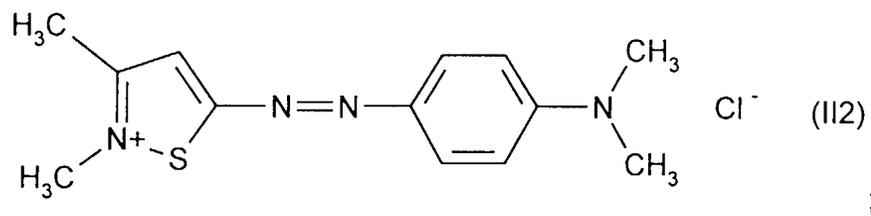
5

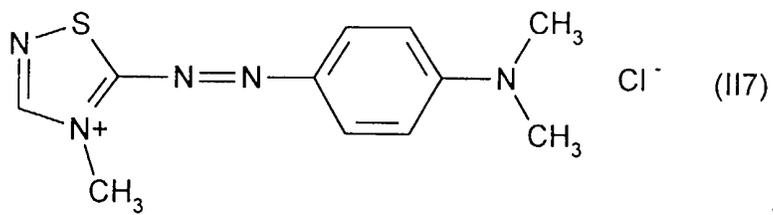


Parmi les colorants directs cationiques de formule (II), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (II1) à (II26) suivantes :

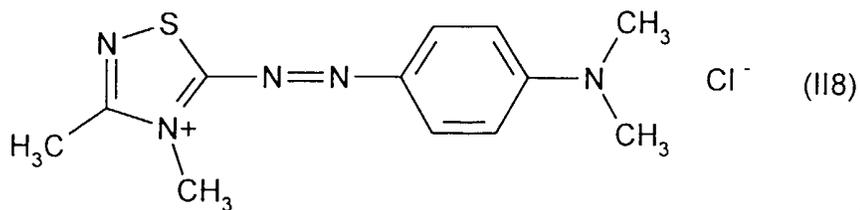


;

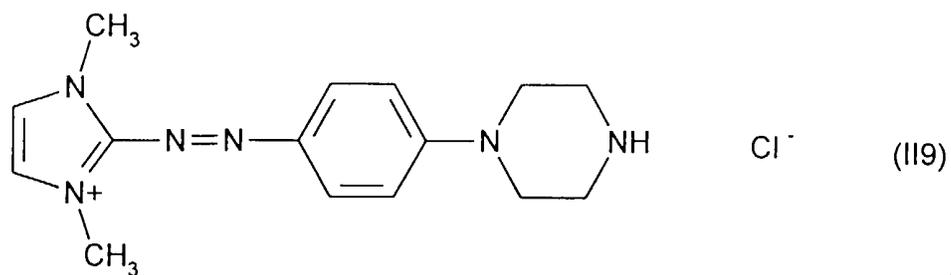




;

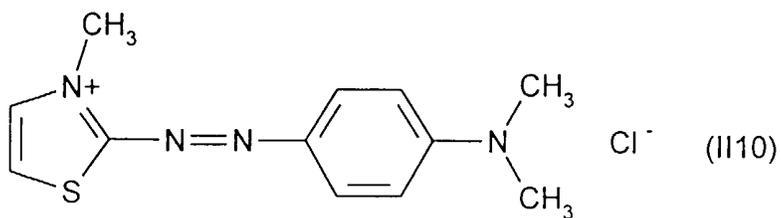


;

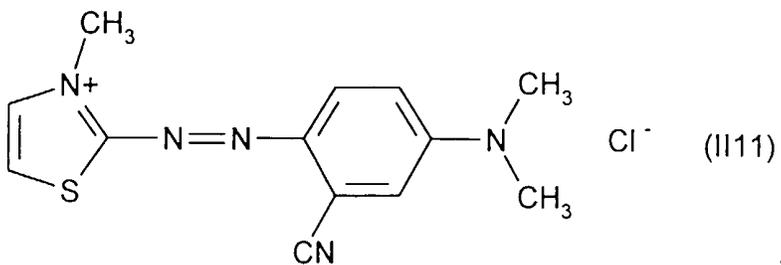


5

;

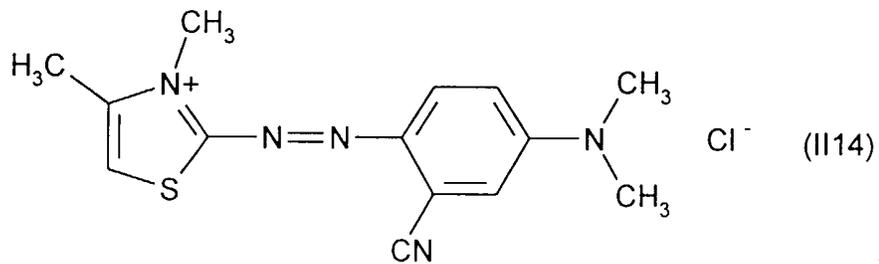
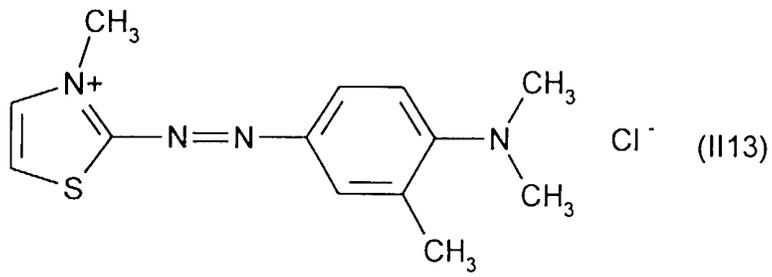
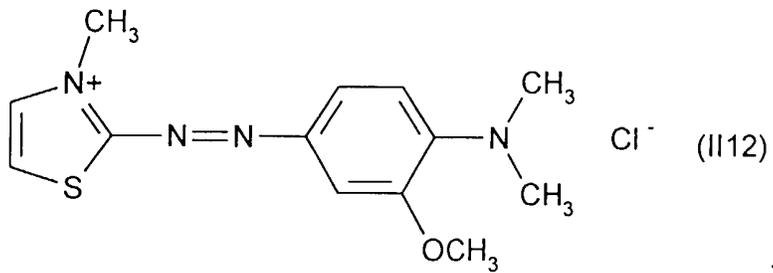


;

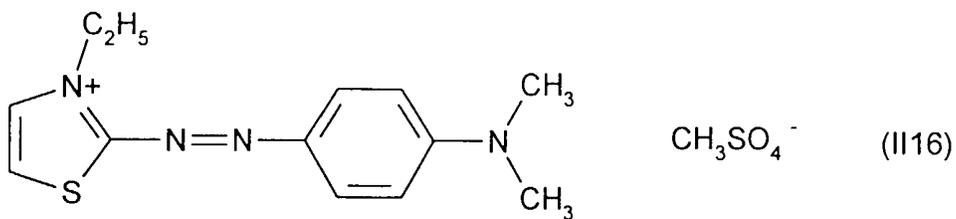
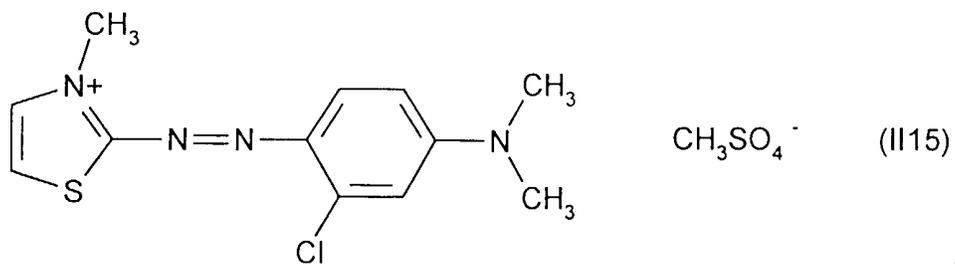


;

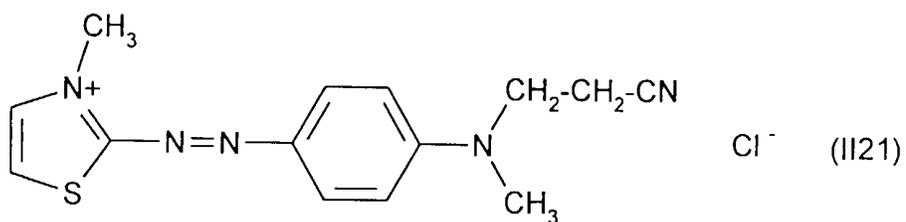
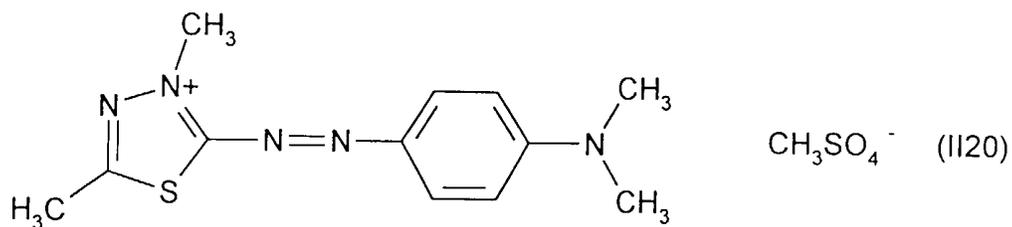
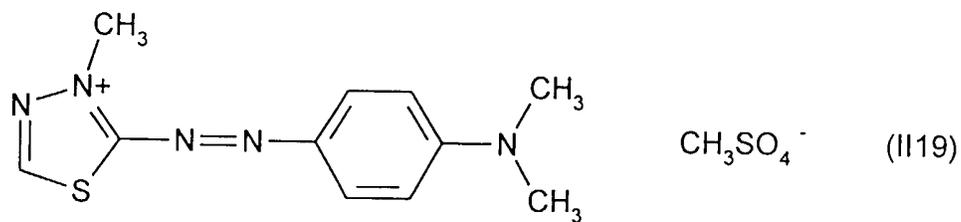
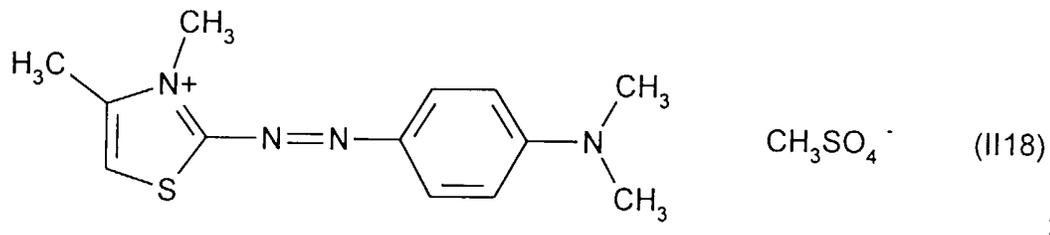
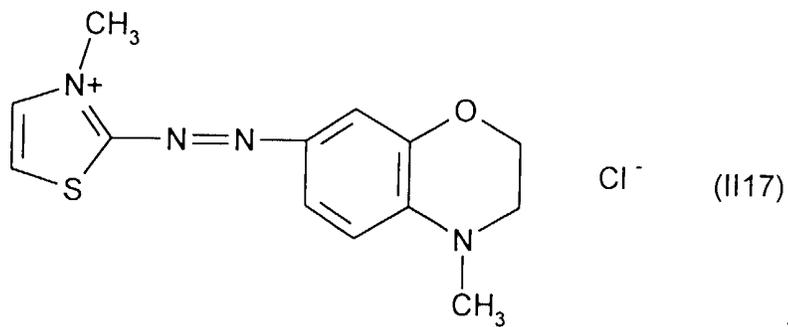
10

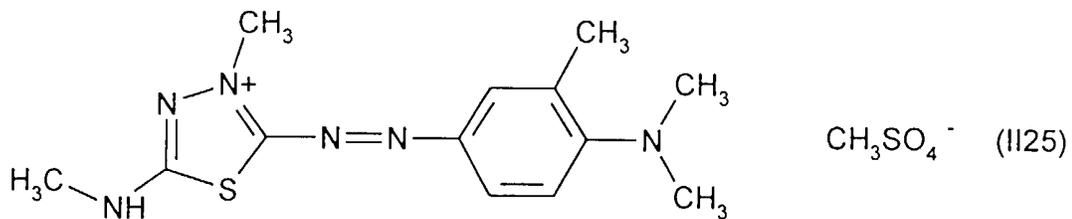
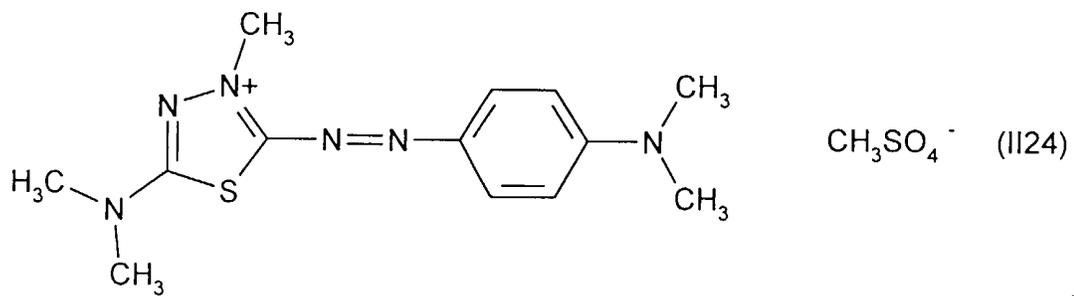
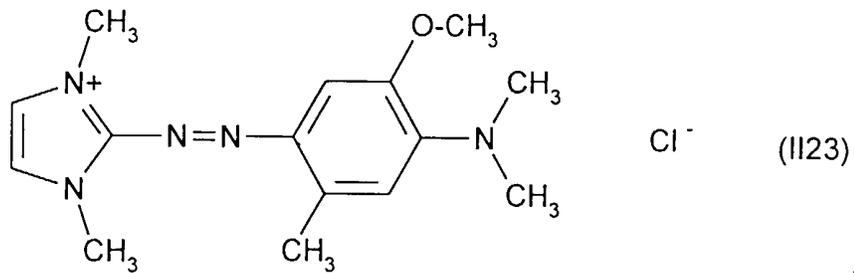
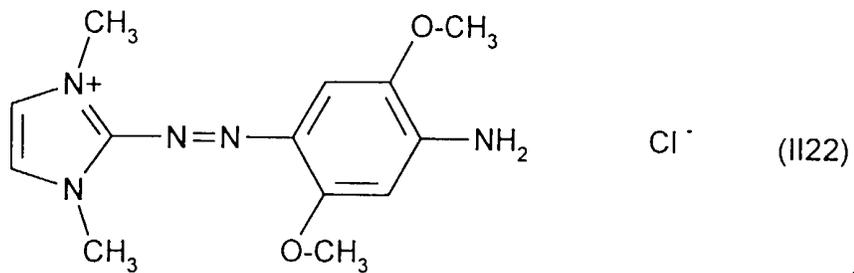


5

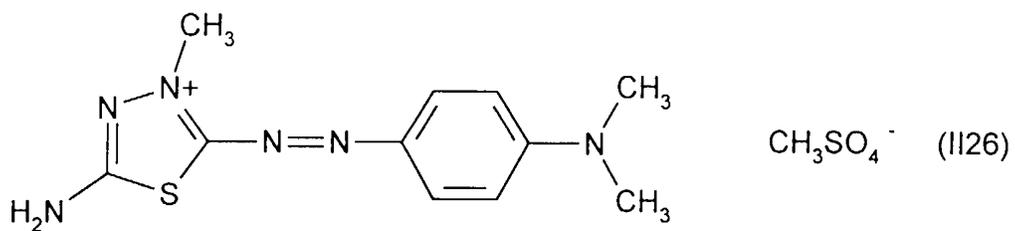


10





; et



Parmi les composés particuliers de structures (I1) à (I18) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (I4), (I5) et (I13).

- 5 Parmi les composés particuliers de structures (II1) à (II26) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement le composé répondant à la structure (II1).

Les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les
10 carbonates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

L'agent oxydant présent dans la composition tinctoriale est choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés en coloration d'oxydation et de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les
15 persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (I') et/ou (II) conformes à l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids
20 environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,05 à 2 % en poids environ de ce poids.

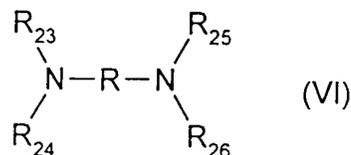
La ou les bases d'oxydation conformes à l'invention, c'est à dire la ou les paraphénylènediamines de formule (III) et/ou la ou les bis-phénylalkylènediamines
25 de formule (IV) représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,001 à 5 % en poids environ de ce poids.

Le ou les méta-diphénols de formule (V) conformes à l'invention représentent de
30 préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

Le pH de la composition tinctoriale telle que définie précédemment est généralement compris entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture
 5 des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemples, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides
 10 sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemples, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de
 15 potassium et les composés de formule (VI) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un
 20 groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₂₃, R₂₄, R₂₅ et R₂₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des
 25 colorants définis ci-dessus, d'autres coupleurs et/ou des colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un
 30 mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés

qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le
5 monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises
10 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 compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les
15 compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des
20 agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant de manière telle que les propriétés
25 avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent se
30 présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie
5 précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, et on laisse poser pendant 3 à 40 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on
10 lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Selon une première forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base
15 d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) telles que définies précédemment et, d'autre part, une composition (B)
20 renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Selon une deuxième forme de réalisation préférée, le procédé comporte une
25 étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide ;
30 d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) telles que définies précédemment ; et enfin, une

composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

- 5 La composition (A') utilisée selon cette deuxième variante du procédé conforme à l'invention, peut éventuellement se présenter sous forme de poudre, le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (I') et/ou (II) conformes à l'invention constituant alors à lui (eux) seul(s) la totalité de ladite composition (A') ou étant éventuellement dispersé(s) dans un excipient pulvérulent organique et/ou
10 minéral.

Lorsqu'il est présent dans la composition A', l'excipient organique peut être d'origine synthétique ou végétale et est choisi notamment parmi les polymères synthétiques réticulés et non réticulés, les polysaccharides comme les celluloses
15 et les amidons modifiés ou non ainsi que les produits naturels les renfermant tels que la sciure de bois et les gommés végétales (guar, caroube, xanthane, etc...).

Lorsqu'il est présent dans la composition (A'), l'excipient minéral peut être constitué par des oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, les oxydes
20 d'aluminium, le kaolin, le talc, les silicates, le mica et les silices.

Un excipient avantageusement préféré selon l'invention est la sciure de bois.

La composition (A') en poudre peut encore renfermer des liants ou des produits d'enrobage dans une quantité ne dépassant pas de préférence 3% en poids
25 environ du poids total de ladite composition (A').

Ces liants sont de préférence choisis parmi les huiles et les corps gras liquides d'origine minérale, synthétique, animale ou végétale.

- 30 La composition (A') peut éventuellement encore contenir d'autres adjuvants, à l'état de poudre, en particulier des tensio-actifs de toute nature, des agents de conditionnement du cheveu comme par exemple des polymères cationiques, etc...

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus, un second compartiment éventuel renferme la composition (A') telle que définie ci-dessus lorsqu'elle est présente et un troisième compartiment renferme la composition oxydante (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLES 1 et 2

On a préparé les compositions 1 (A) et 2 (A), conformes à l'invention, suivantes
 5 (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1 (A)	2 (A)
Paraphénylènediamine	1,0	0,70
10 1,3-dihydroxy benzène	0,5	0,5
Colorant cationique de structure (I11)	0,25	-
Colorant cationique de structure (I4)	0,20	-
Colorant cationique de structure (I13)	-	0,10
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)
Eau q.s.p.	100 g	100 g

(*) support de teinture commun :

15	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0	g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.)	5,69	g M.A.
	- Acide oléique	3,0	g
	- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la 20 dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO	7,0	g
	- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A.	3,0	g M.A.
	- Alcool oléique	5,0	g
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
25	- Propylèneglycol	3,5	g

	- Alcool éthylique	7,0 g
	- Dipropylèneglycol	0,5 g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455 g M.A.
5	- Acétate d'ammonium	0,8 g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.
	- Parfum, conservateur	q.s.
	- Ammoniaque à 20 % de NH ₃	10,0 g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune de ces compositions 1 (A) à 2 (A) avec une quantité égale d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

15 Chaque composition résultante (composition prête à l'emploi conforme à l'invention) a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard puis séchées.

20 Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE [COMPOSITION]	NUANCE OBTENUE
1 [1 (A)]	Châtain foncé
2 [2 (A)]	Châtain

25 Les nuances obtenues ont présenté une très bonne ténacité aux shampooings ultérieurs.

Selon une variante de l'invention, les colorants directs cationiques peuvent être incorporés dans les compositions colorantes¹ (A) ou 2 (A) au moment de l'emploi.

EXEMPLE 3

5

On a préparé la composition 3 (A) suivante :

	- Sulfate de paratoluylènediamine	1,25	g
	- 2-méthyl 1,3-dihydroxybenzène	0,50	g
10	- Support de teinture commun tel que décrit précédemment pour les exemples 1 à 2	(*)	
	- Eau déminéralisée q.s.p.	100	g

On a préparé la composition 3 (A') suivante :

15

	- Colorant cationique de structure (II1)	1	g
	- Polyammonium quaternaire vendu sous la dénomination commerciale CELQUAT SC-240 par la société National Starch	10	g
	- Sciure de bois q.s.p.	100	g

20

Au moment de l'emploi, on a mélangé une partie en poids de la composition 3 (A) ci-dessus avec 0,1 partie en poids de la composition 3 (A') et avec une partie en poids d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

25

La composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard puis séchés.

30

Les cheveux ont été teints dans une nuance châtain cendré nacré résistant très bien aux shampooings ultérieurs.

REVENDICATIONS

1. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux
 5 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,

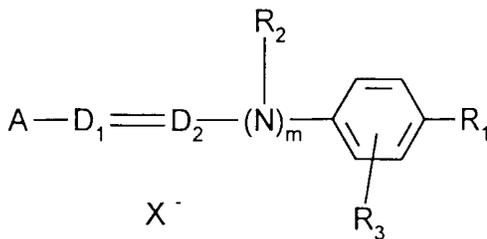
10

- au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide,

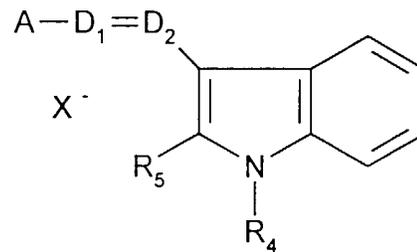
- au moins un colorant direct cationique choisi parmi :

15

a) les composés de formules (I) et (I') suivantes :



(I)



(I')

20 dans lesquelles :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1-C_4 , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

25 R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_4 ,

R_3 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

- 5 R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ,

D_1 et D_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

10

$m = 0$ ou 1 ,

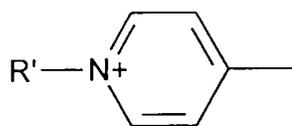
étant entendu que lorsque R_1 représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement -CH et $m = 0$,

15

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

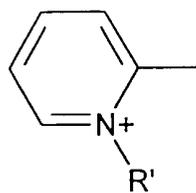
A représente un groupement choisi par les structures A1 à A8 suivantes :

20



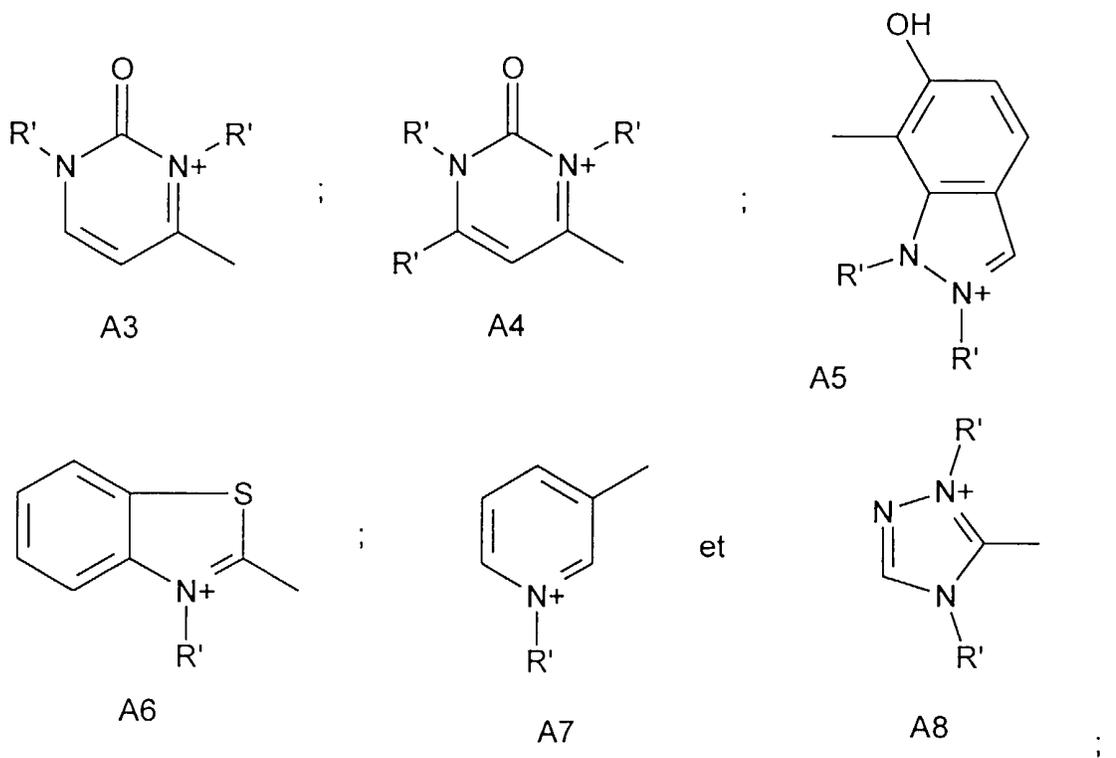
A1

;



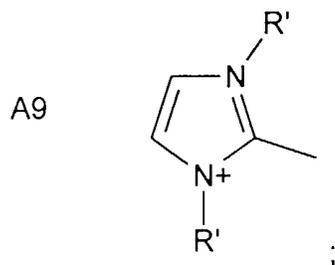
A2

;



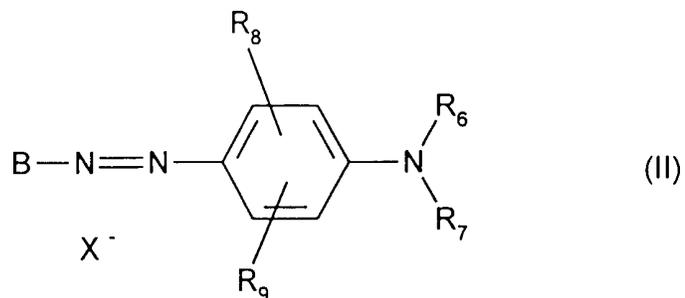
dans lesquels R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;

- 5 lorsque m = 0 et que D₁ représente un atome d'azote, alors A peut également désigner un groupement de structure A9 suivante :



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

- 10 b) les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

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

5

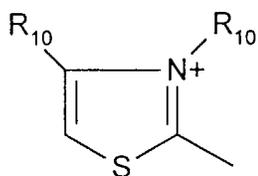
R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical $-CN$ ou un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec R_6 un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_4 ,

10

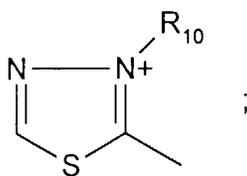
R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un radical $-CN$,

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

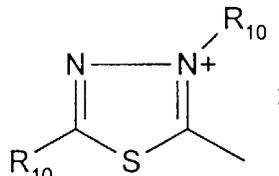
B représente un groupement choisi par les structures B1 à B11 suivantes :



B1

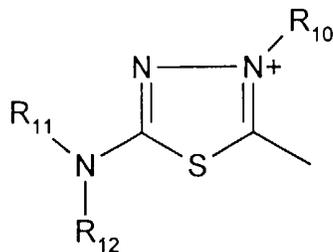


B2

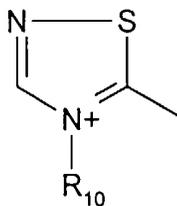


B3

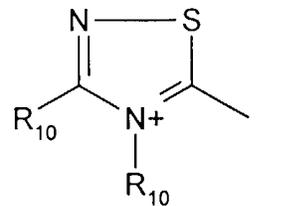
20



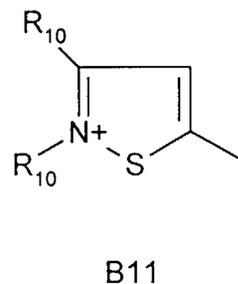
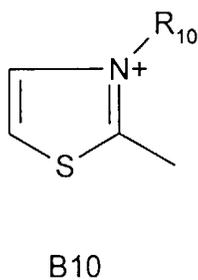
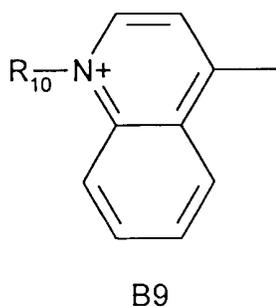
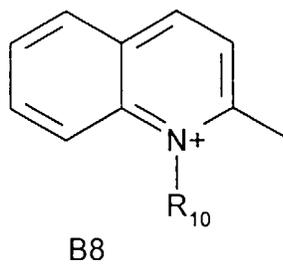
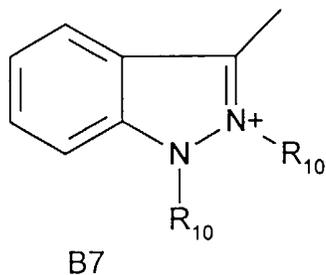
B4



B5



B6

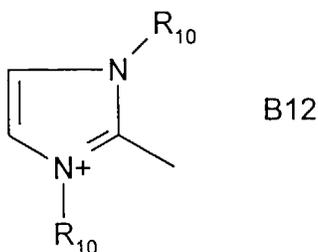


5

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

lorsque R_6 et R_7 forment un hétérocycle azoté, ou lorsque R_8 et R_9 représentent simultanément un radical alcoxy en C_1-C_4 , ou lorsque R_7 représente un radical 4'-

10 aminophényle, alors B peut également représenter un groupement de structure B12 suivante :

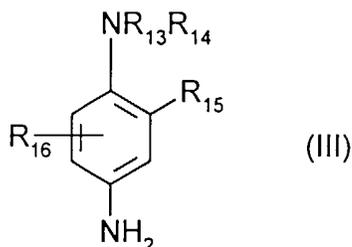


15 dans laquelle R_{10} a la même signification que celle indiquée ci-dessus pour les structures B1 à B11 ; et

- au moins un agent oxydant.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leur sels d'addition avec un acide :

5



dans laquelle :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle en C_1-C_4 ,

R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ,

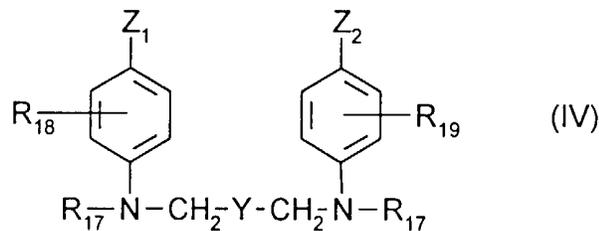
R_{15} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 , carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 ,

R_{16} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (III) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 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, et leurs sels d'addition avec un acide.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

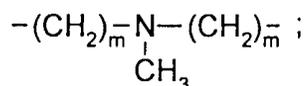
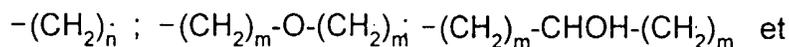
Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{20} dans lequel R_{20} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

R_{17} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$ ou aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$

dont le reste amino peut être substitué,

R_{18} et R_{19} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

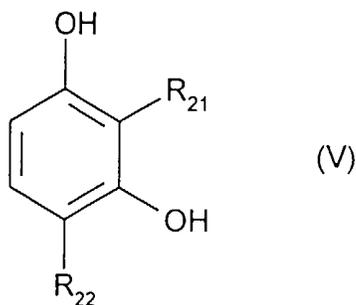


25

dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) sont choisies parmi le
 5 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-
 10 aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les méta-diphénols sont choisis parmi les composés de
 15 formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

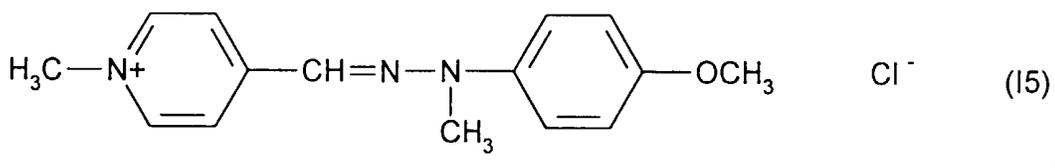
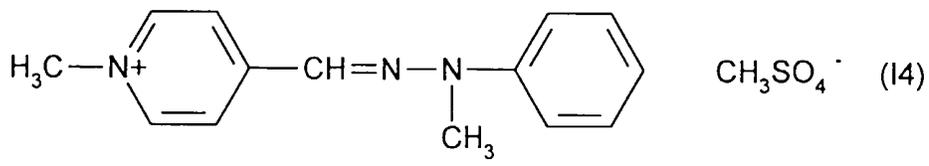
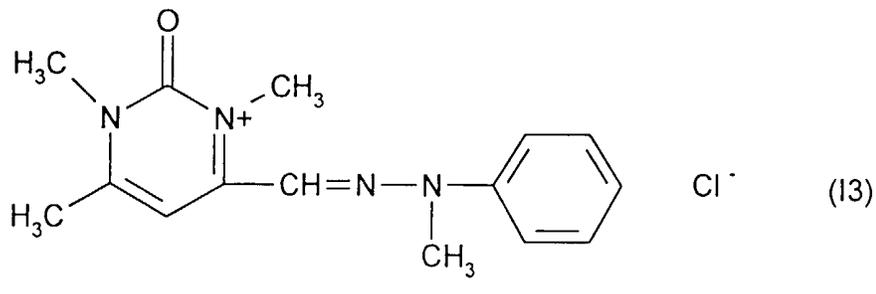
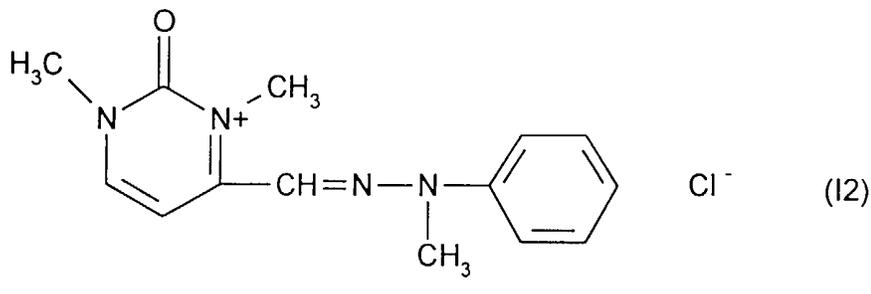
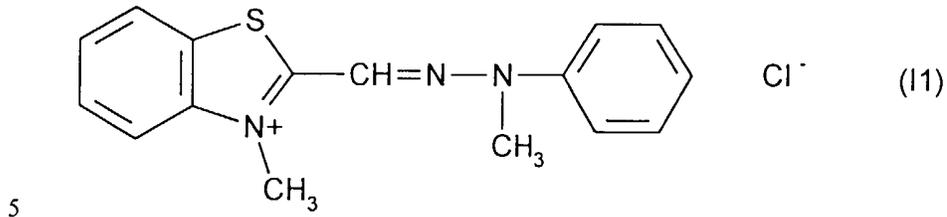


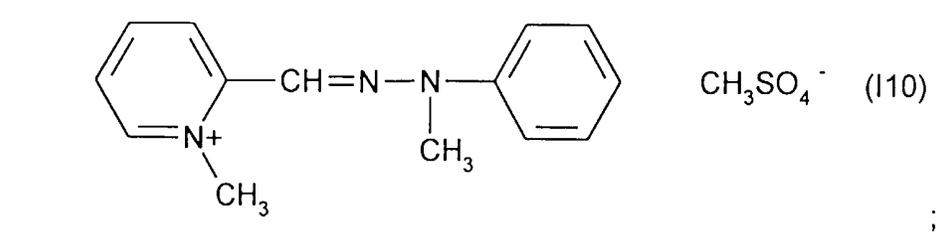
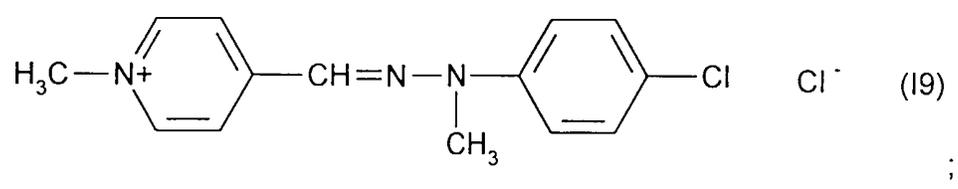
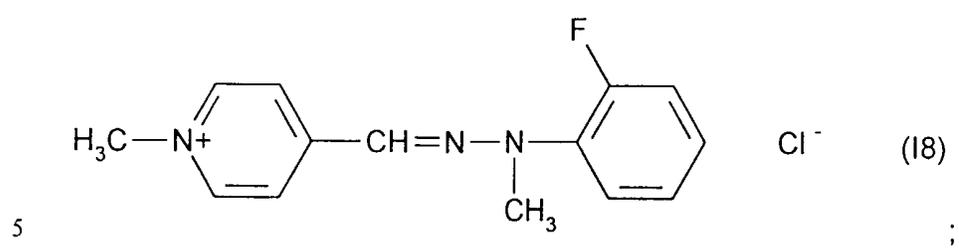
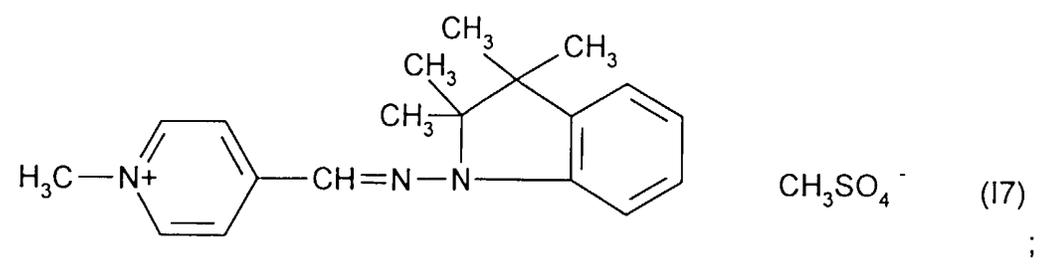
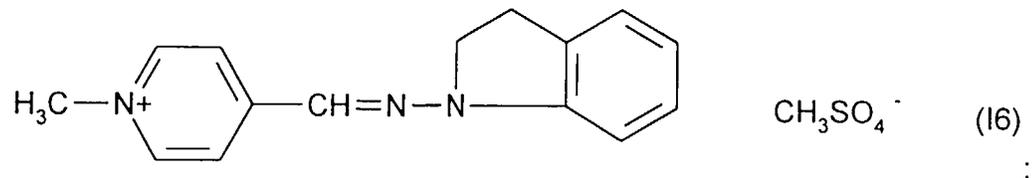
dans laquelle :

- R_{21} et R_{22} , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, un radical
 20 alkyle en C_1 - C_4 ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor.

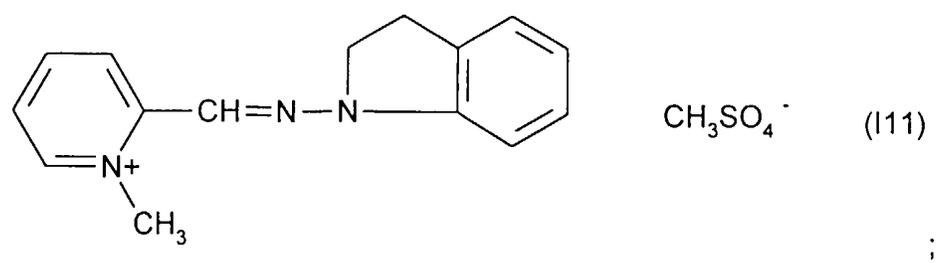
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les méta-diphénols de formule (V) sont choisis parmi le 1,3-dihydroxy benzène, le 2-méthyl
 25 1,3-dihydroxy benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-chloro 1,3-dihydroxybenzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

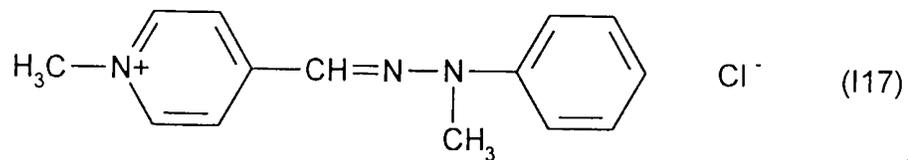
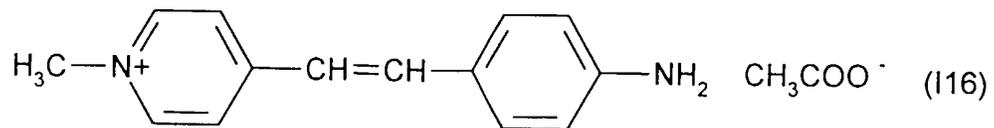
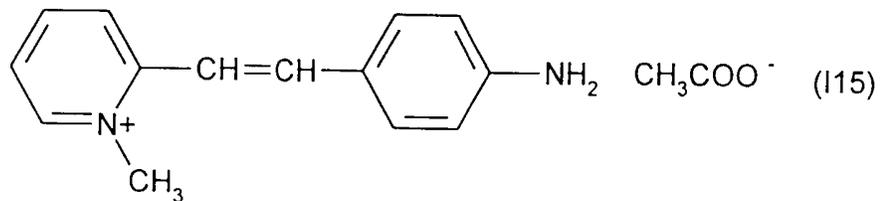
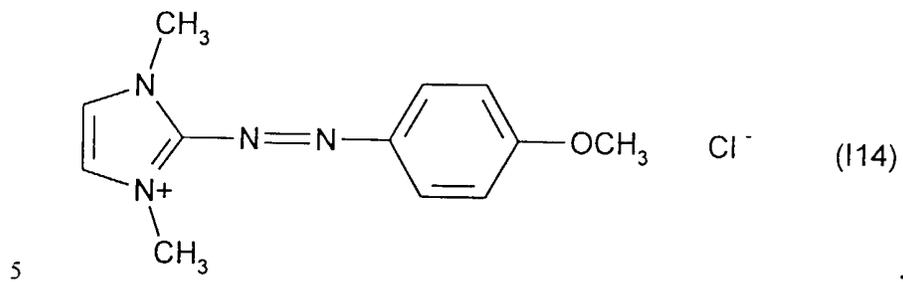
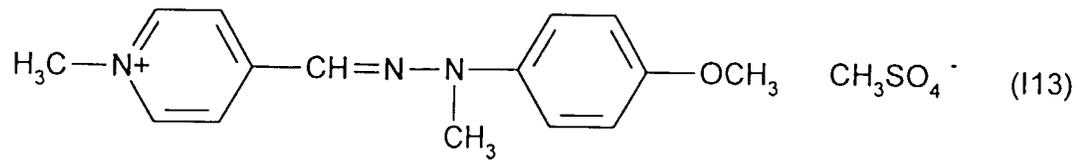
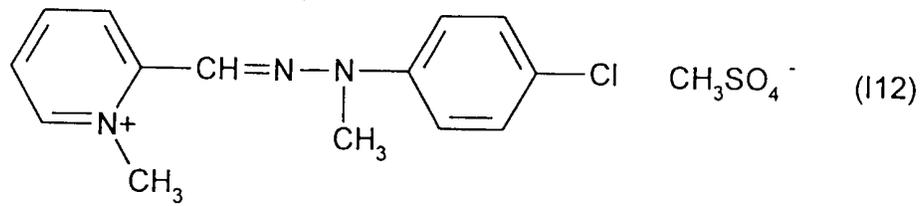
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (I1) à (I18) suivantes :

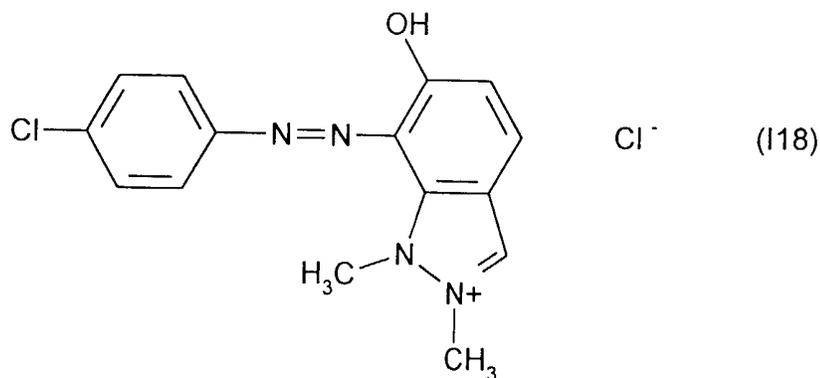




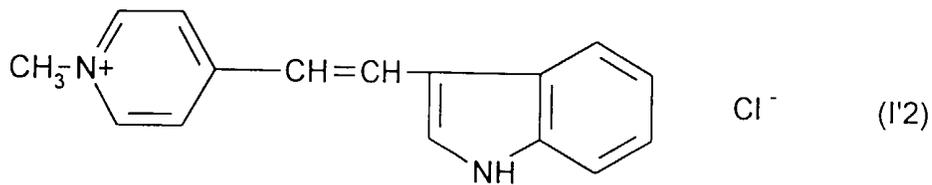
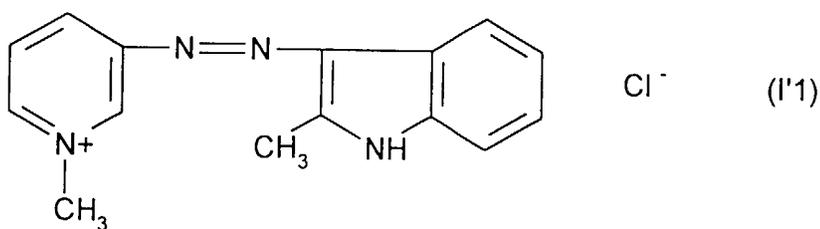
10





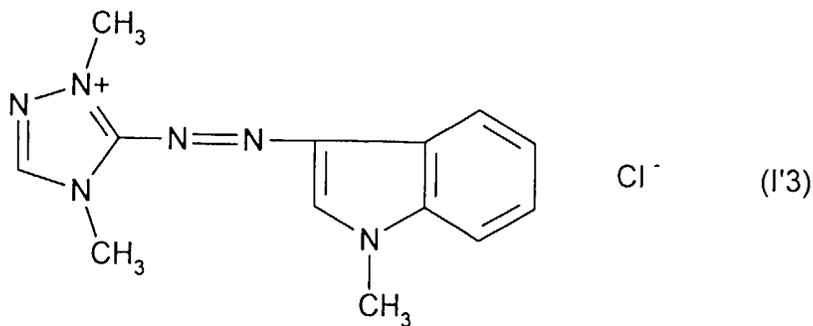


9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I') sont choisis parmi les composés répondant aux structures (I'1) à (I'3) suivantes :

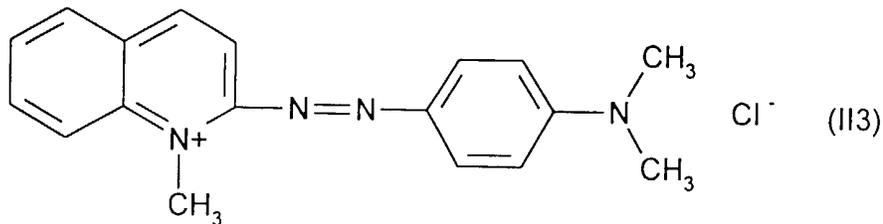
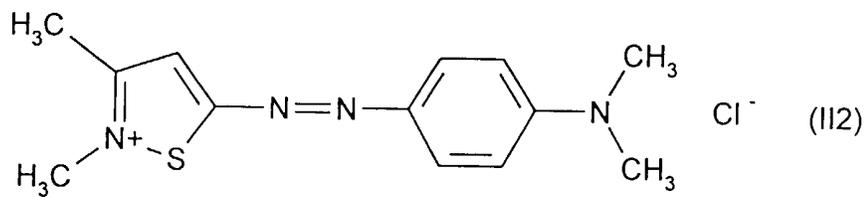
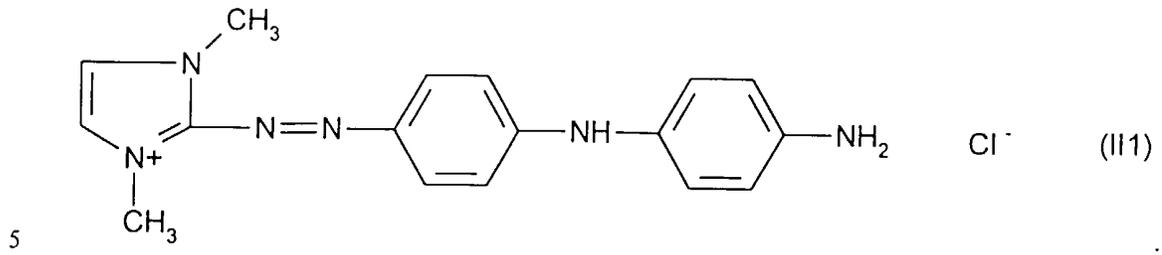


; et

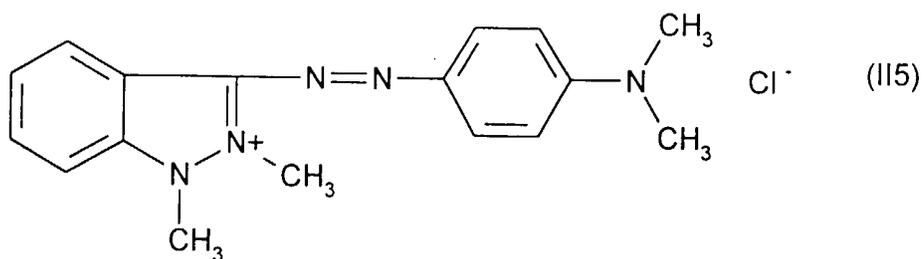
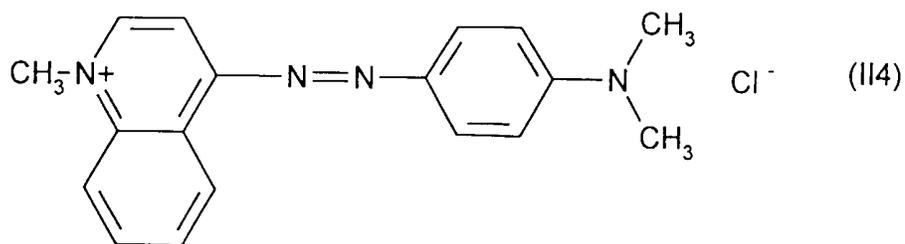
10

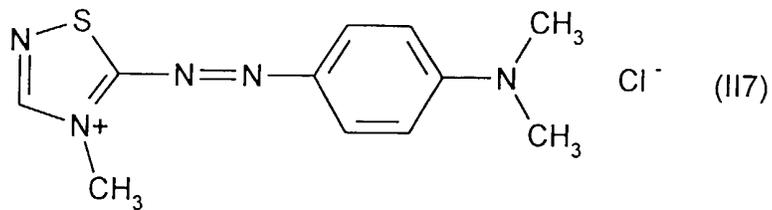
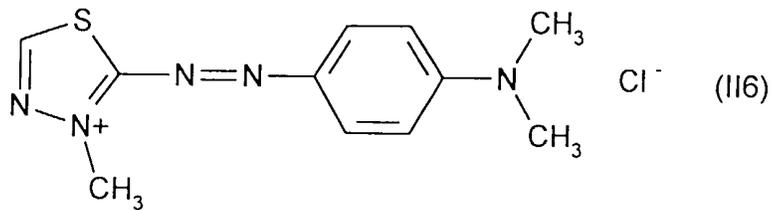


10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (II) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (II1) à (II26) suivantes :

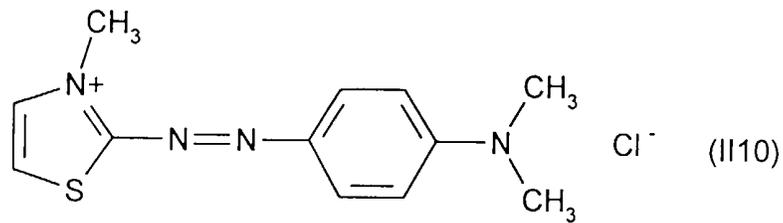
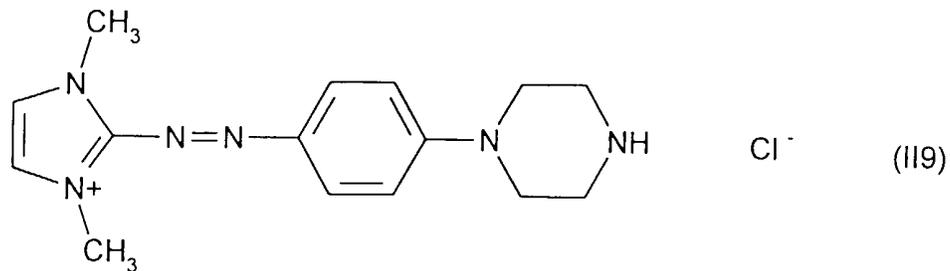
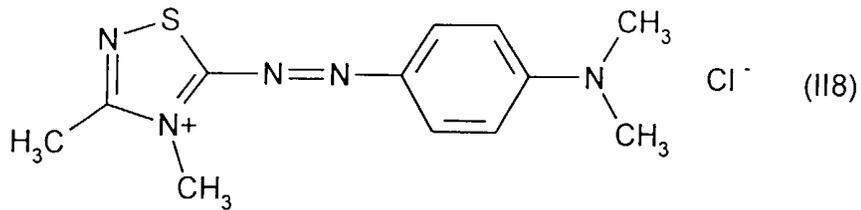


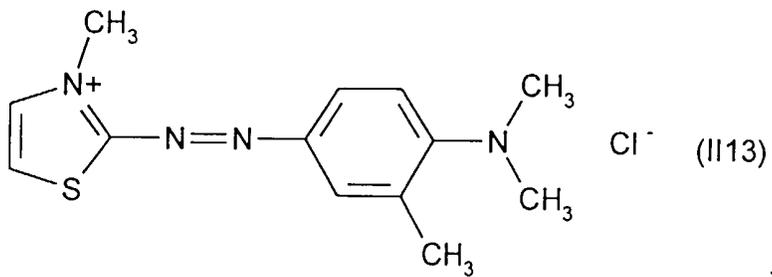
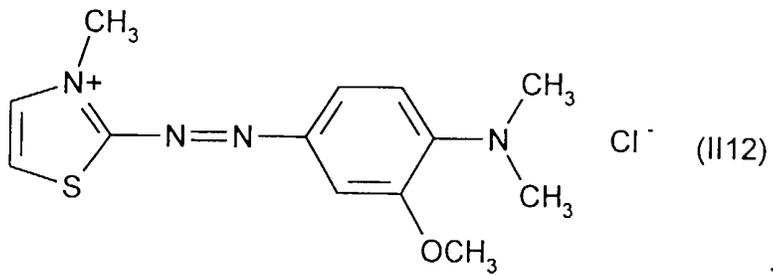
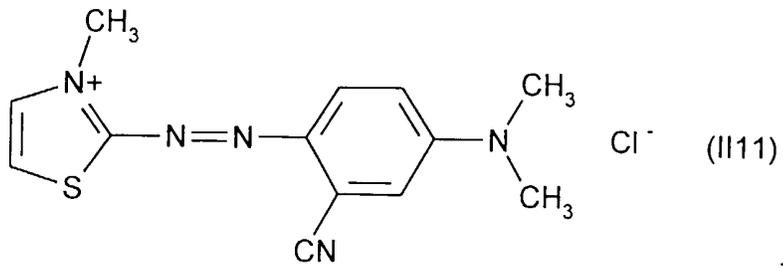
10



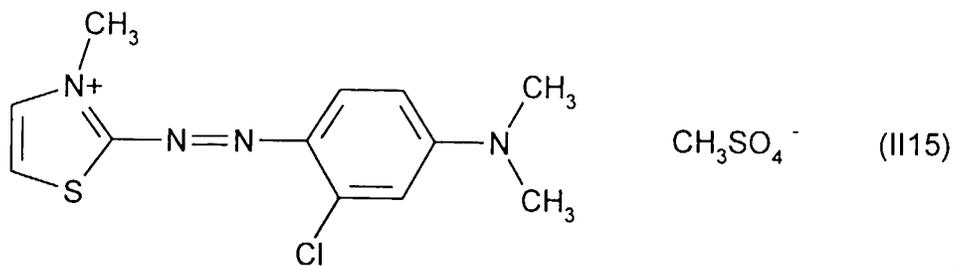
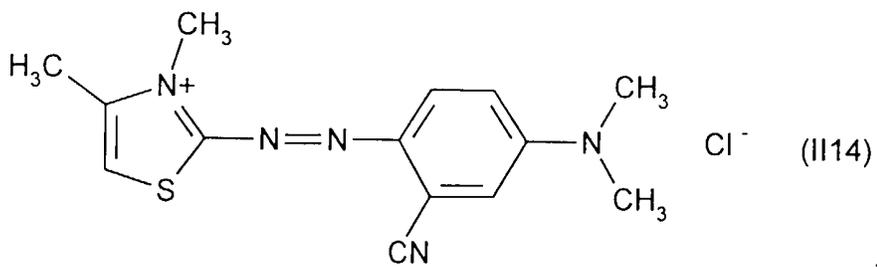


5

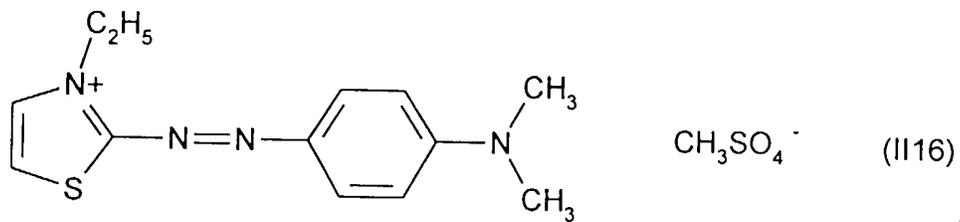




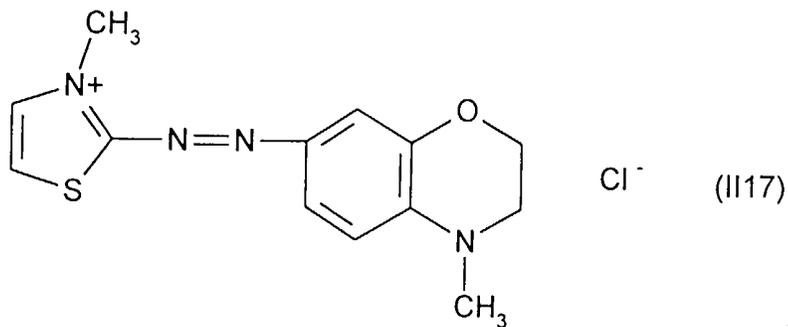
5



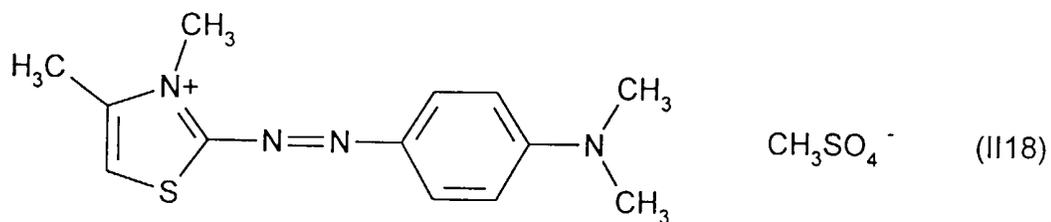
10



;

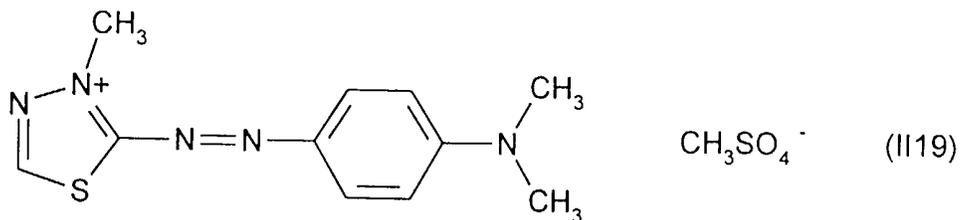


;

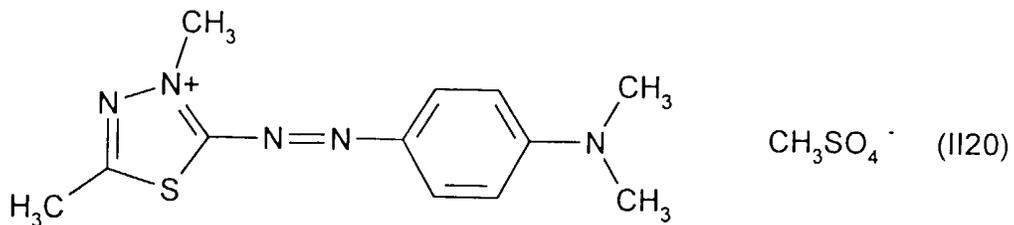


5

;

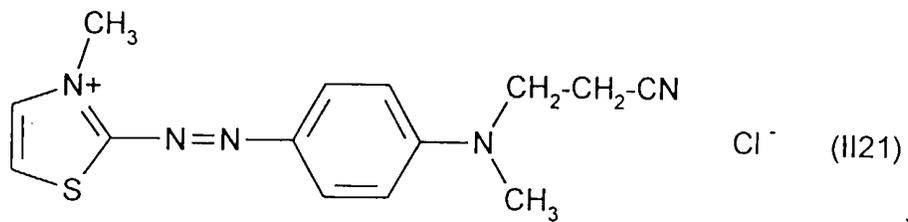


;

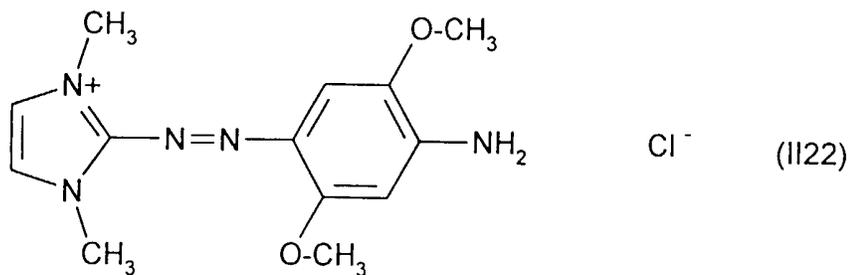


;

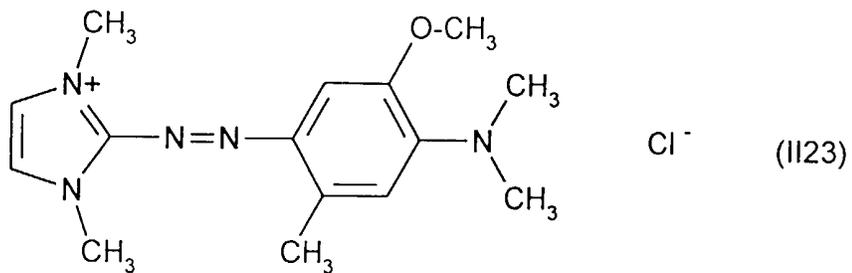
10



;

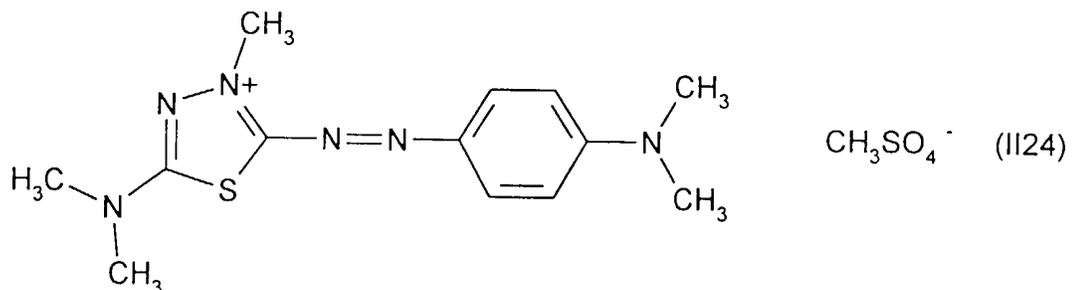


;

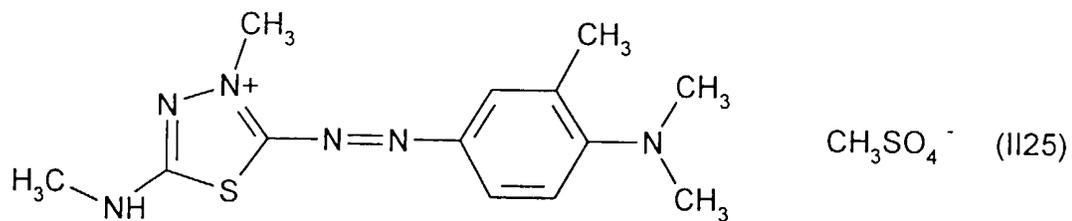


5

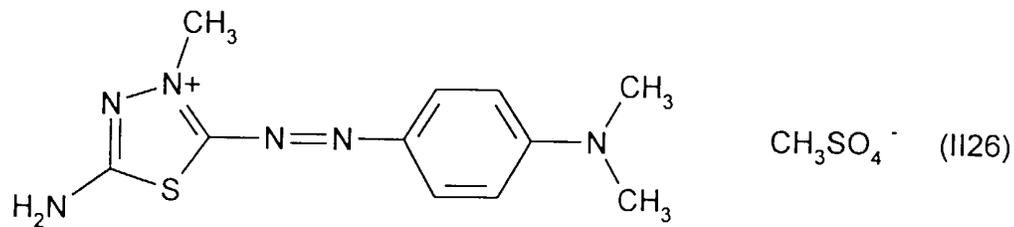
;



;



; et



11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydriques, les carbonates, les bromhydriques, les sulfates et les tartrates.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (I') et/ou (II) représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les paraphénylènediamines de formule (III) et/ou la ou les bis-phénylalkylènediamines de formule (IV) représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les méta-diphénols de formule (V) représentent de 0,0001 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 5 et 12.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

5

18. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17.

10

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) tels que définis dans la revendication 1 et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

15

20

20. Procédé de teinture selon la revendication 18, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-diphénols, et leurs sels d'addition avec un acide ; d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (I') et (II) telles que définies dans la revendication 1 ; et enfin, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins

25

30

un agent oxydant et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que la composition
5 (A') se présente sous forme de poudre.

22. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie à la revendication 19 et un second compartiment renferme une composition oxydante
10 (B).

23. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition (A) telle que définie à la revendication 20, un second compartiment renferme une composition (A)' telle que
15 définie à la revendication 20 ou 21 et un troisième compartiment renferme une composition oxydante (B).

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 537241
FR 9615891

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 4 025 301 A (G.LANG) 24 mai 1977 * revendications 1,12-14 * * colonne 3, ligne 43-54 * * exemples Q,AK * ---	1-3,6,7, 11-18
X	EP 0 739 622 A (WELLA) 30 octobre 1996 * revendications 1,4,12,13 * * page 3, ligne 20-34 * * page 4, ligne 17-21 * -----	1-3,6,7, 12-18
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 septembre 1997		Peeters, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)