

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 977 480**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **11 56065**
⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/34 (2013.01), A 61 Q 5/10**

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 **Date de dépôt** : 05.07.11.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 11.01.13 Bulletin 13/02.

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

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

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

⑦2 **Inventeur(s)** : CHARRIER DELPHINE, VACHERAND EVELYNE et AUDOUSSET MARIE-PASCALE.

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

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

⑤4 **COMPOSITION DE COLORATION COMPRENANT UN ETHER D'ALCOOL GRAS ALCOXYLE ET UN ALCOOL GRAS.**

⑤7 La présente invention a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques comprenant : au moins un éther non ionique d'alcool gras polyoxyalkyléné de formule (i)

- (i) R-(O-ALK)_n-OR' (i),
dans laquelle :
- R désigne un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₁₀-C₃₀;
 - R' désigne un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₁₀-C₃₀ pouvant être substitué par un radical hydroxyle,
 - n est un nombre entier compris inclusivement entre 1 et 100 ; et
 - Alk représente un groupe (C₁-C₆) alkylène, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire tel que éthylène ou propylène, de préférence éthylène ;
 - au moins un alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone ;
 - au moins un agent oxydant chimique.

La présente invention concerne également un procédé mettant en oeuvre cette composition, ainsi qu'un dispositif multicompartiments, approprié pour la mise en oeuvre de l'invention.

FR 2 977 480 - A1



La présente invention a pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques, comprenant au moins un colorant d'oxydation, au moins un composés non ioniques du type éther à longue chaîne d'un alcool gras polyoxyalkyléné, au moins un alcool gras particulier et au moins un agent oxydant chimique .

5 La présente invention concerne également un procédé de coloration mettant en œuvre cette composition, et un dispositif à plusieurs compartiments, approprié pour la mise en œuvre de cette composition.

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

L'un des modes de coloration est la coloration dite permanente ou d'oxydation qui met en œuvre des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent
15 donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

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

Il est également possible d'employer des colorants directs pour apporter notamment des reflets à la coloration obtenue. Ces colorants directs sont des molécules colorées et colorantes, ayant une affinité pour les fibres. On peut citer par exemple les
25 colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques.

Les procédés de coloration permanente consistent donc à employer avec la composition tinctoriale, une composition aqueuse comprenant au moins un agent oxydant. Cet agent oxydant a plusieurs rôles. Le premier est de provoquer une
30 condensation des colorants d'oxydation (bases, coupleurs) permettant l'apparition de la couleur. Le second est de dégrader partiellement la mélanine des cheveux, ce qui, en fonction de la nature de l'agent oxydant présent, conduit à un éclaircissement plus ou moins prononcé des fibres. L'agent oxydant employé est généralement le peroxyde d'hydrogène.

Ainsi, les compositions mises en œuvre dans ce type de procédés doivent pouvoir être facilement mélangées et la rhéologie du mélange résultant doit être telle qu'il puisse être étalé facilement sans couler hors des zones à colorer une fois en place, et cela pendant la durée du traitement.

5 Par ailleurs, les mélanges doivent aboutir à des colorations homogènes entre la pointe des cheveux et la racine (on dit aussi qu'elles sont peu sélectives), être chromatiques et puissantes.

10 Dans la demande de brevet européen EP 1106167, il est décrit des compositions de coloration d'oxydation comprenant, outre les colorants, un composé non ionique dérivé d'un éther à longue chaîne d'un alcool gras polyoxyéthyléné. Ces compositions représentaient une amélioration par rapport aux compositions existantes, non seulement en termes de viscosité et de stabilité de viscosité durant le temps de pose sur les cheveux, mais également en termes de résultats tinctoriaux.

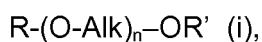
15 On est toujours cependant à la recherche de colorations plus performantes en termes de résultats, notamment une meilleure montée de la coloration et une meilleure homogénéité de la couleur. On est également à la recherche de compositions avec des qualités d'usage améliorées notamment en termes de facilité de répartition sur la chevelure et d'élimination lors du rinçage.

20

L'un des objectifs de la présente invention est de proposer des compositions de coloration des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux qui n'ont pas les inconvénients des compositions existantes.

25 Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet une composition de coloration des fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines tels que les cheveux, comprenant :

- au moins un colorant d'oxydation ;
- au moins un éther non ionique d'alcool gras polyoxyalkylénéde formule (i)



30

dans laquelle :

- R désigne un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₁₀-C₃₀,

- R' désigne un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₁₀-C₃₀ pouvant être substitué par un radical hydroxyle, ledit radical hydroxyle étant situé de préférence en position bêta de la fonction éther
- n est un nombre entier compris inclusivement entre 1 et 100 ; et
- 5 - Alk représente un groupe (C₁-C₆) alkylène, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire tel que éthylène ou propylène, de préférence éthylène ;
- au moins un alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone;
- au moins un agent oxydant chimique.

10 L'invention a également pour objet un procédé de coloration mettant en œuvre la composition précitée.

Elle concerne enfin des dispositifs à plusieurs compartiments permettant la mise en œuvre de la composition de l'invention.

15

Ainsi la mise en œuvre de la composition de coloration de l'invention conduit à des colorations homogènes et puissantes. Ces compositions se répartissent aisément sur la chevelure et s'éliminent facilement au rinçage.

20 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.

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

Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

- l'expression « *inclusivement* » pour une gamme de concentrations signifie que les bornes de la gamme font partie de l'intervalle défini.
- 30 ▪ Les fibres kératiniques humaines traitées par le procédé selon l'invention sont de préférence les cheveux.
- L'expression « *au moins un* » suivi d'un ingrédient est équivalente à l'expression « *un ou plusieurs* » ingrédients.
- par « *émulsion directe* » on entend un mélange, microscopiquement hétérogène,
- 35 et macroscopiquement homogène, de deux substances liquides non miscibles

entre elles de type huile dans eau (H/E ou O/W pour oil in water). L'émulsion est composée d'une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse ;

- 5
 - par « *émulsion* » au sens de la présente invention, on entend donc des émulsions vraies, à distinguer des microémulsions, qui sont des systèmes thermodynamiquement stables contrairement aux émulsions vraies. La taille des gouttelettes de la phase dispersée des émulsions de l'invention est de préférence comprise entre 10 nm et 100 µm et de préférence entre 200 nm et 50 µm. Il s'agit du diamètre moyen D(3,2) mesurable notamment à l'aide d'un granulomètre laser. L'émulsion directe peut être préparée par des procédés de préparation classique d'émulsions, bien connus de l'homme du métier.
- 10
 - Par « *agent oxydant* » ou « *agent oxydant chimique* » selon l'invention, on entend un agent oxydant autre que l'oxygène de l'air.

15 **Colorants d'oxydation**

La composition selon l'invention comprend un ou plusieurs colorants d'oxydation.

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

20 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.

25 Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, 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-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl
30 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) paraphénylènediamine, 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.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, 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 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.

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 d'oxydation 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-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 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 bases d'oxydation 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 bases d'oxydation pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels

d'addition. On peut aussi utiliser le 4-5-diamino 1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole et ses sels d'addition.

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

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

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

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

A titre d'exemple, on peut citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphтол, le 2 méthyl-1-naphтол, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, leurs sels d'addition, et leurs mélanges.

Le ou les coupleurs, s'ils sont présents, représentent chacun avantageusement de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition

avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

5 **Colorants additionnels :**

La composition de l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs colorants additionnels, choisis parmi les colorants directs.

Ces derniers sont plus particulièrement choisis parmi les espèces ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques. Ces colorants directs peuvent être synthétique ou d'origine naturelle.

A titre d'exemples de colorants directs convenables, on peut citer les colorants directs azoïques ; méthiniques ; carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri- (hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

Plus particulièrement, les colorants azoïques comprennent une fonction -N=N- dont les deux atomes d'azote ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il n'est toutefois pas exclu que l'un des deux atomes d'azote de l'enchaînement -N=N- soit engagé dans un cycle.

Les colorants de la famille des méthines sont plus particulièrement des composés comprenant au moins un enchaînement choisi parmi $>C=C<$ et $-N=C<$ dont les deux atomes ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il est toutefois précisé que l'un des atomes d'azote ou de carbone des enchaînements peut être engagé dans un cycle. Plus particulièrement, les colorants de cette famille sont issus de composés de type méthine, azométhine, mono- et di- arylméthane, indoamines (ou diphénylaminés), indophénols, indoanilines, carbocyanines, azacarbocyanines et leurs isomères, diazcarbocyanines et leurs isomères, tétraazcarbocyanines, hémicyanines

Concernant les colorants de la famille des carbonyles, on peut citer par exemple les colorants choisis parmi les acridone, benzoquinone, anthraquinone, naphtoquinone, benzanthrone, anthranthrone, pyranthrone, pyrazolanthrone, pyrimidinoanthrone, flavanthrone, idanthrone, flavone, (iso)violanthrone, isoindolinone, benzimidazolone, isoquinolinone, anthrapyridone, pyrazoloquinazolone, périnone, quinacridone, quinophthalone, indigoïde, thioindigo, naphthalimide, anthrapyrimidine, dicétopyrrolopyrrole, coumarine.

Concernant les colorants de la famille des azines cycliques, on peut citer notamment les azine, xanthène, thioxanthène, fluorindine, acridine, (di)oxazine, (di)thiazine, pyronine.

5 Les colorants nitrés (hétéro)aromatiques sont plus particulièrement des colorants directs nitrés benzéniques ou nitrés pyridiniques.

Concernant les colorants de type porphyrines ou phtalocyanines, on peut mettre en œuvre des composés cationiques ou non, comprenant éventuellement un ou plusieurs métaux ou ions métalliques, comme par exemple des métaux alcalins et alcalino-terreux, le zinc et le silicium.

10 A titre d'exemple de colorants directs particulièrement convenables, on peut citer les colorants nitrés de la série benzénique ; les colorants directs azoïques ; azométhiniques ; méthiniques ; les azacarbocyanines comme les tétraazacarbocyanines (tétraazapentaméthines) ; les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques ; les colorants directs
15 aziniques ; xanthéniques ; triarylméthaniques ; indoaminiques ; indigoïdes ; phtalocyanines, porphyrines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine,
20 l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

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, et de
25 préférence de 0,005 à 5% en poids.

Ether non ionique d'alcools gras polyoxyalkyléné de formule (i)

Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention comprend au moins un éther non ionique d'alcool gras polyoxyalkyléné de formule (i) suivante :

30
$$R-(O-Alk)_n-OR' \text{ (I),}$$

dans laquelle :

- R désigne un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₁₀-C₃₀,

De préférence, le ou les éthers non ioniques d'alcool gras polyoxyalkyléné (i) est ou sont présent(s) dans une teneur allant de 0,001 à 10 % en poids, et de préférence de 0,001 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

5 **Alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone :**

Le ou les alcools gras utiles dans la composition de la présente invention sont des alcools gras à chaîne longue comprenant au moins 20 atomes de carbone, par exemple de 20 à 30 atomes de carbone, mieux de 20 à 24 atomes de carbone. Ces alcools gras ne sont ni oxyalkylénés, ni glycérolés.

10 Les alcools gras utiles dans la présente invention comportent une chaîne hydrocarbonée comprenant au moins 20 atomes de carbone qui peut être linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée. De préférence, ce sont des alcools gras primaires qui présentent une chaîne linéaire et saturée. On peut notamment citer à titre d'exemples
15 l'alcool béhénylique, l'alcool arachidylique, l'alcool lignocérylique, l'alcool cérylique et l'alcool montanylique et leurs mélanges.

Comme mélange d'alcools gras particulièrement préféré dans la composition selon l'invention, on peut utiliser, par exemple, le mélange d'alcools gras constitué de 76% en poids d'alcool béhénylique, de 17% en poids d'alcool arachidylique, de 1,5% en poids d'alcool lignocérylique, de 5% en poids d'alcool stéarylique et de 0,5% en
20 poids d'alcool cétylique. Ce mélange est vendu sous la dénomination Nafol[®] 1822 C par la société CONDEA. Comme autres exemples, on peut également citer le mélange vendu sous la dénomination Nafol[®] 2298 par la société CONDEA, qui comprend 98% en poids d'alcool béhénylique ; le mélange vendu sous la dénomination Nafol[®] 20-22 par la société CONDEA, qui comprend 30 % en poids d'alcool béhénylique, 58% en
25 poids d'alcool arachidylique et 6 % en poids d'alcool lignocérylique ; ou encore le mélange vendu sous la dénomination Nafol[®] 20+ par la société CONDEA, qui comprend 50% en poids d'alcool arachidylique, 29% en poids d'alcool béhénylique, 14% en poids d'alcool lignocérylique et 6% en poids d'alcool stéarylique.

La quantité du mélange d'alcools gras à chaîne longue comprenant au moins 20
30 atomes de carbone dans la composition selon l'invention peut de préférence aller de 0,1 à 20% en poids, de préférence de 0,5 à 15%, mieux de 1 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

Corps gras :

La composition de l'invention peut éventuellement comprendre, outre l'alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone, un ou plusieurs corps gras dits additionnels différents de ces alcools gras particuliers.

5 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) (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
10 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.

De préférence les corps gras de l'invention ne contiennent pas de groupements acide carboxylique salifiés ou non (COOH ou COO⁻). Particulièrement les corps gras de
15 l'invention ne sont ni polyoxyalkylénés ni polyglycérolés.

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

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.

20 Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les alcanes en C₆-C₁₆, les huiles non siliconées d'origine animale, végétale minérale ou synthétique, les alcools gras différents des alcools gras comprenant au moins 20 atomes de carbone décrits plus haut, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les cires non siliconées, les silicones.

Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent
25 plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant 6 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.

30 En ce qui concerne les alcanes en C₆-C₁₆, ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le dodécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane.

Comme huiles d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

35 - les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène.

- 5 - les huiles triglycérides d'origine végétale ou synthétique, telles que 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 Stearineries 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.
- 10 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, de plus de 16 atomes de carbone, tels que les huiles de paraffine, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam[®].
- 15 - les huiles fluorées comme 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 nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la
20 dénomination "PF 5052[®]" par la Société 3M.

Les alcools gras convenant à la mise en œuvre de l'invention sont non oxyalkylénés et sont non glycérolés. Particulièrement, ils sont de formule R-OH avec R représentant un groupe alkyle, linéaire ou saturé, en C₆-C₁₉ ou un groupe alcényle, linéaire ou ramifié, en C₈-C₁₈. Plus particulièrement les alcools gras sont des alcools
25 insaturés ou ramifiés, comportant de 8 à 18 atomes de carbone.

On peut citer par exemple l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique.

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

35 Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en C₁₂-

C₁₅ ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, de mirystyle, de stéaryle le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C₄-C₂₂ et d'alcools en C₁-C₂₂ et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C₂-C₂₆.

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'undécyléate 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 triisostéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisononate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol.

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

La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C₆-C₃₀, de préférence en C₁₂-C₂₂. 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 monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

5 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.

10 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 C₆-C₃₀, de préférence en C₁₂-C₂₂, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

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

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

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

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.

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

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

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

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

La ou les cires non siliconées sont choisies notamment parmi la cire de Carnauba, la cire de Candelilla, et la cire d'Alfa, la cire de paraffine, l'ozokérite, les cires végétales
5 comme la cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée ou les cires absolues de fleurs telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la société BERTIN (France), les cires animales comme les cires d'abeilles, ou les cires d'abeilles modifiées (cerabellina) ; d'autres cires ou matières premières cireuses utilisables selon l'invention sont notamment les cires marines telles que celle vendue par la Société SOPHIM sous la
10 référence M82, les cires de polyéthylène ou de polyoléfines en général.

Les silicones utilisables dans les compositions cosmétiques 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 peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

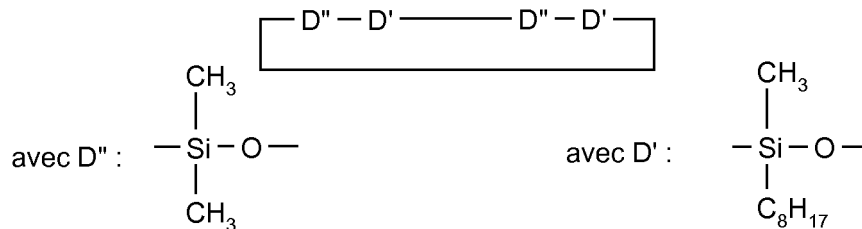
De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polysiloxanes organo-modifiés comportant au moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements poly(oxyalkylène), les
20 groupements aminés et les groupements alcoxy.

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

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

(i) les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7, de préférence de 4 à 5 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7207 par UNION
30 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
35 société UNION CARBIDE, de formule :



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

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

On utilise de préférence des polydialkylsiloxanes non volatiles, des gommés et des résines de polydialkylsiloxanes, des polyorganosiloxanes modifiés par les groupements organofonctionnels ci-dessus ainsi que leurs mélanges.

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

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 (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.

Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C₁-C₂₀) siloxanes.

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

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

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

15 - les mélanges d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;

20 - les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m²/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5.10⁻⁶m²/s. Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une huile SF 96.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention sont des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les motifs :

30 $R_2SiO_{2/2}$, $R_3SiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$ et $SiO_{4/2}$

dans lesquelles R représente un alkyl possédant 1 à 16 atomes de carbone. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un groupe alkyle inférieur en C₁-C₄, plus particulièrement méthyle.

35 On peut citer parmi ces résines le produit commercialisé sous la dénomination "DOW CORNING 593" ou ceux commercialisés sous les dénominations "SILICONE

FLUID SS 4230 et SS 4267" par la société GENERAL ELECTRIC et qui sont des silicones de structure diméthyl/triméthyl siloxane.

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

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

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

Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les
15 polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de 1.10^{-5} à $5.10^{-2}m^2/s$ à 25°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;
- 20 . 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;
- . certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF
25 1154, SF 1250, SF 1265.

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

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en C₆-C₂₄ tels que les produits dénommés
30 diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C₁₂)-méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

- des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés
35 sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les

produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C₁-C₄ ;

5 - des groupements alcoylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX® 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT.

De préférence, les corps gras ne comprennent pas de motif oxyalkyléné en C₂-C₃ ni de motif glycérolé.

10 Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les composés liquides ou pâteux à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique.

De préférence, le corps gras est un composé liquide à la température de 25°C et à la pression atmosphérique.

15 Le ou les corps gras sont avantageusement choisis parmi les alcanes en C₆-C₁₆, les huiles non siliconées d'origine végétale, minérale ou synthétique, les alcools gras comprenant moins de 20 atomes de carbone, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les silicones, ou leurs mélanges.

De préférence, le ou les corps gras sont choisis parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les alcools gras liquides comprenant moins de 20 atomes de carbone ou leurs mélanges.

20 Mieux encore le ou les corps gras sont choisis parmi l'huile de vaseline et les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes.

La composition selon l'invention comprend de préférence au moins 25 % en poids, de préférence au moins 30%, mieux au moins 35% en poids et encore mieux au moins 40% en poids de corps gras.

25 La composition selon l'invention présente plus particulièrement une teneur en corps gras allant de 25 à 80 % en poids, de préférence de 30 à 70 % en poids, encore plus avantageusement de 40 à 70 % en poids, de préférence encore de 40 à 60 % en poids par rapport au poids de la composition.

30 Ces quantités n'incluent pas le ou les alcools gras comprenant au moins 20 atomes de carbone .

Tensioactifs :

La composition de l'invention peut comprendre également un ou plusieurs tensioactifs, dits additionnels, différents des composés (i).

Particulièrement, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs anioniques, amphotères, zwitterioniques, cationiques ou nonioniques, et préférentiellement non ioniques.

On entend par «*agent tensioactif anionique*», un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements $-C(O)OH$, $-C(O)O^-$, $-SO_3H$, $-S(O)_2O^-$, $-OS(O)_2OH$, $-OS(O)_2O^-$, $-P(O)OH_2$, $-P(O)_2O^-$, $-P(O)O_2^-$, $-P(OH)_2$, $=P(O)OH$, $-P(OH)O^-$, $=P(O)O^-$, $=POH$, $=PO^-$, les parties anioniques comprenant un contre ion cationique tel que un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou un ammonium.

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

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

Les sels de monoesters d'alkyle en C_6-C_{24} et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques peuvent être choisis parmi les polyglycoside-citrates d'alkyle en C_6-C_{24} , les polyglycosides-tartrates d'alkyle en C_6-C_{24} et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle en C_6-C_{24} .

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(hydroxy-méthyl)amino méthane.

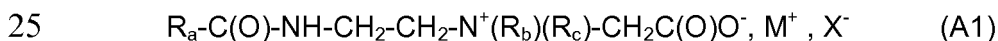
On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.

5 Parmi les agents tensioactifs anioniques cités, on préfère utiliser les alkyl(C₆-C₂₄)sulfates, les alkyl(C₆-C₂₄)éthersulfates comprenant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.

10 En particulier, on préfère utiliser les alkyl(C₁₂-C₂₀)sulfates, les alkyl(C₁₂-C₂₀)éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés. Mieux encore, on préfère utiliser le lauryl éther sulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène.

15 Le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, de préférence non siliconés, utilisables dans la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éventuellement quaternisées, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate.
20 On peut citer en particulier les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les sulfobétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines et les alkyl(C₈-C₂₀)-amidalkyl(C₆-C₈)sulfobétaines.

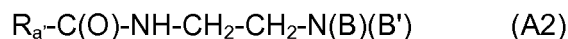
Parmi les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, éventuellement quaternisées utilisables, tels que définis ci-dessus, on peut également citer les composés de structures respectives (A1) et (A2) suivantes :



Formule (A1) dans laquelle :

- R_a représente un groupe alkyle ou alcényle en C₁₀-C₃₀ dérivé d'un acide R_aCOOH, de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle ;
- 30 ▪ R_b représente un groupe bêta-hydroxyéthyle ; et
- R_c représente un groupe carboxyméthyle ;
- M⁺ représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin, alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique, et
- X⁻, représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui
- 35 choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C₁-

C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate ; ou alors M⁺ et X⁻ sont absents ;



Formule (A2) dans laquelle :

- 5
- B représente le groupe -CH₂-CH₂-O-X' ;
 - B' représente le groupe -(CH₂)_zY', avec z = 1 ou 2 ;
 - X' représente le groupe -CH₂-C(O)OH, -CH₂-C(O)OZ', -CH₂-CH₂-C(O)OH, -CH₂-CH₂-C(O)OZ', ou un atome d'hydrogène ;
 - Y' représente le groupe -C(O)OH, -C(O)OZ', -CH₂-CH(OH)-SO₃H ou le groupe
- 10
- CH₂-CH(OH)-SO₃-Z' ;
 - Z' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
 - R_a' représente un groupe alkyle ou alcényle en C₁₀-C₃₀ d'un acide R_a-C(O)OH de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin
- 15
- hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C₁₇ et sa forme iso, un groupe en C₁₇ insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, 20 cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

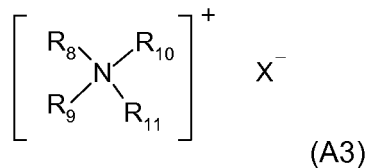
A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacétate commercialisé par la société RHODIA sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré.

25 Parmi les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes tel que la cocobétaïne, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaïnes tel que la cocamidopropylbétaïne, et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi la cocamidopropylbétaïne et la cocobétaïne.

30 Le ou les agents tensioactifs cationiques utilisables dans la composition selon l'invention comprennent par exemple les sels d'amines grasses primaire, secondaire ou tertiaire, éventuellement polyoxyalkylénées, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

A titre de sels d'ammonium quaternaire, on peut notamment citer, par exemple:

35 - ceux répondant à la formule générale (A3) suivante :



Formule (A3) dans laquelle :

- 5 ▪ R₈ à R₁₁, identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel que aryle ou alkylaryle, étant entendu qu'au moins un des groupes R₈ à R₁₁ comportent de 8 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 24 atomes de carbone ; et
- 10 ▪ X⁻, représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate.

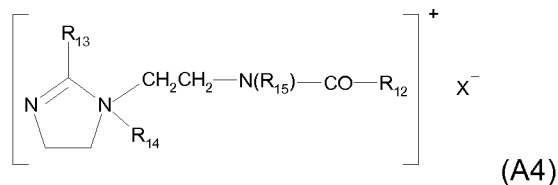
Les groupes aliphatiques de R₈ à R₁₁ peuvent en outre comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes.

15 Les groupes aliphatiques de R₈ à R₁₁ sont par exemple choisis parmi les groupes alkyle en C₁-C₃₀, alcoxy en C₁-C₃₀, polyoxyalkylène (C₂-C₆), alkylamide en C₁-C₃₀, alkyl(C₁₂-C₂₂)amidoalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁₂-C₂₂)acétate, et hydroxyalkyle en C₁-C₃₀, X⁻ est un contre ion anionique choisi parmi les halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates.

20 Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (A4), on préfère d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényl triméthylammonium, de distéaryldiméthyl-ammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium ou le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylammonium, ou encore, enfin, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyl diméthyl-(myristyl acétate)-ammonium commercialisé sous la

25 dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK ;

30 _les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline, comme par exemple ceux de formule (A4) suivante :

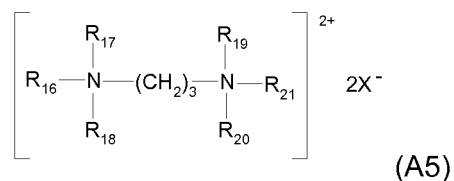


Formule (A4) dans laquelle :

- R₁₂ représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif ;
- 5 ▪ R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone ;
- R₁₄ représente un groupe alkyle en C₁-C₄ ;
- R₁₅ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ;
- 10 ▪ X⁻ représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates.

De préférence, R₁₂ et R₁₃ désignent un mélange de groupes alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R₁₄ désigne un groupe méthyle, R₁₅ désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT® W 75 par la société REWO ;

les sels de di- ou de triammonium quaternaire en particulier de formule (A5) suivante :

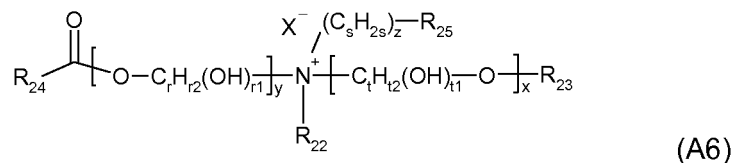


Formule (A5) dans laquelle :

- 20 ▪ R₁₆ désigne un groupe alkyle comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, éventuellement hydroxylé et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène ;
- R₁₇ est choisi parmi l'hydrogène, un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---} \text{N}^+(\text{R}_{16a})(\text{R}_{17a})(\text{R}_{18a})$, X⁻ ;
- R_{16a}, R_{17a}, R_{18a}, R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et
- 25 ▪ X⁻, identiques ou différents, représentent un contre ion anionique organique ou inorganique, tels que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate.

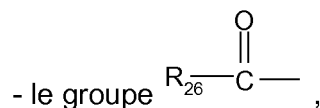
De tels composés sont par exemple le Finquat CT-P proposé par la société FINETEX (Quaternium 89), le Finquat CT proposé par la société FINETEX (Quaternium 75) ;

- 5 les sels d'ammonium quaternaire contenant une ou plusieurs fonctions esters, tels que ceux de formule (A6) suivante :



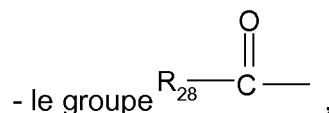
Formule (A6) dans laquelle :

- 10
- R₂₂ est choisi parmi les groupes alkyles en C₁-C₆ et les groupes hydroxyalkyle ou dihydroxyalkyle en C₁-C₆,
 - R₂₃ est choisi parmi :



- les groupes R₂₇ hydrocarbonés en C₁-C₂₂, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,

- 15
- R₂₅ est choisi parmi :



- les groupes R₂₉ hydrocarbonés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,

- 20
- R₂₄, R₂₆ et R₂₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C₇-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
 - r, s et t, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6,
 - r₁ et t₁ identiques ou différents, valant 0 ou 1 avec r₂+r₁=2r et t₁+t₂=2t
 - y est un entier valant de 1 à 10,
- 25
- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10,
 - X⁻ représente un contre ion anionique, organique ou inorganique,

sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R₂₃ désigne R₂₇ et que lorsque z vaut 0 alors R₂₅ désigne R₂₉.

Les groupes alkyles R_{22} peuvent être linéaires ou ramifiés, et plus particulièrement linéaires.

De préférence, R_{22} désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.

5 Avantageusement, la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 10.

Lorsque R_{23} est un groupe R_{27} hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone, ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque R_{25} est un groupe R_{29} hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

10 Avantageusement, R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

De préférence, x et z , identiques ou différents, valent 0 ou 1.

15 Avantageusement, y est égal à 1.

De préférence, r , s et t , identiques ou différents, valent 2 ou 3, et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

20 Le contre ion anionique X^- est de préférence un halogénure, tel que chlorure, bromure ou iodure ; un alkyl(C_1 - C_4)sulfate ; alkyl(C_1 - C_4)- ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

Le contre ion anionique X^- est encore plus particulièrement le chlorure, le méthylsulfate ou l'éthylsulfate.

25 On utilise plus particulièrement dans la composition selon l'invention, les sels d'ammonium de formule (A6) dans laquelle :

- R_{22} désigne un groupe méthyle ou éthyle,

- x et y sont égaux à 1,

- z est égal à 0 ou 1,

30 - r , s et t sont égaux à 2,

- R_{23} est choisi parmi :

- le groupe $R_{26}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
- les groupes méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C_{14} - C_{22} ,

- l'atome d'hydrogène,
- R₂₅ est choisi parmi :

- le groupe $\text{R}_{28}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
- l'atome d'hydrogène,

- 5 - R₂₄, R₂₆ et R₂₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyle et alcényle en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

- 10 On peut citer par exemple parmi les composés de formule (A6) les sels, notamment le chlorure ou le méthylsulfate, de diacyloxyéthyl diméthylammonium, de diacyloxyéthylhydroxyéthylméthylammonium, de monoacyloxyéthyl dihydroxyéthylméthylammonium, de triacyloxyéthylméthylammonium, de monoacyloxy éthylhydroxyéthyl diméthylammonium, et leurs mélanges. Les groupes acyles ont de préférence 14 à
- 15 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs groupes acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

- Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiiso
- 20 propanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle, de préférence de méthyle ou d'éthyle, un sulfate de dialkyle, de préférence de méthyle ou d'éthyle, le méthanesulfonate de
- 25 méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART® par la société HENKEL, STEPANQUAT® par la société STEPAN, NOXAMIUM® par la société CECA, REWOQUAT® WE 18 par la société REWO-WITCO.

- La composition selon l'invention peut contenir, par exemple, un mélange de sels de
- 30 mono-, di- et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

On peut utiliser le chlorure de behenoylhydroxypropyltriméthylammonium proposé par KAO sous la dénomination Quatarmin BTC 131.

De préférence les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester contiennent deux fonctions esters.

5 Parmi les agents tensioactifs cationiques pouvant être présents dans la composition selon l'invention, on préfère plus particulièrement choisir les sels de cétyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, et leurs mélanges, et plus particulièrement le chlorure de béhényltriméthylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le méthosulfate de
10 dipalmitoyléthylhydroxyéthylammonium, et leurs mélanges.

Des exemples d'agents tensioactifs non-ioniques additionnels utilisables dans la composition utilisée selon l'invention sont décrits par exemple dans "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178. Ils sont choisis notamment parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C₁-
15 C₂₀)phénols, ces composés étant polyéthoxylés, polypropoxylés et/ou polyglycérolés, et ayant au moins une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller
notamment de 2 à 30, ces dits composés étant différents des composés (i) de l'invention.

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

Les tensioactifs non ioniques additionnels sont plus particulièrement choisis parmi les tensioactifs non ioniques mono ou poly- oxyalkylénés, mono- ou poly- glycérolés. Les motifs oxyalkylénés sont plus particulièrement des motifs oxyéthylénés, oxypropylénés, ou leur combinaison, de préférence oxyéthylénés.

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

- les alkyl(C₈-C₂₄)phénols oxyalkylénés ;
- les alcools en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés différents des composés (i) de l'invention ;
- les amides, en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;

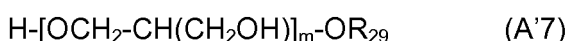
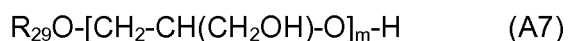
- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols ;
- les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés ;
- 5 • les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non ;
- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, entre autres, seuls ou en mélanges.
- Les silicones oxyéthylénées et/ou oxypropylénées.

Les tensioactifs présentant un nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 50, de préférence entre 2 et 10 30. De manière avantageuse, les tensioactifs non ioniques ne comprennent pas de motifs oxypropylénés.

Conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés sont choisis parmi les alcools en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires 15 ou ramifiés, oxyalkylénés comprenant entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 50, de préférence entre 2 et 30 mole d'oxyde d'éthylène différents des composés (i) de l'invention ; les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène.

A titre d'exemple de tensioactifs non ioniques mono- ou poly- glycérolés, on utilise 20 de préférence les alcools en C₈-C₄₀, mono- ou poly- glycérolés.

En particulier, les alcools en C₈-C₄₀ mono- ou poly- glycérolés correspondent à la formuleformule (A7) et (A'7) suivantes :



25 Formule (A7) et (A'7) dans laquelle :

- R₂₉ représente un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C₈-C₄₀, de préférence en C₈-C₃₀ ; et
- m représente un nombre allant de 1 à 30 et de préférence de 1 à 10.

A titre d'exemple de composés de formule (A7) ou (A'7) convenables dans le cadre 30 de l'invention, on peut citer, l'alcool laurique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), l'alcool laurique à 1,5 moles de glycérol, l'alcool oléique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), l'alcool oléique à 2 moles de glycérol (Nom INCI : POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), l'alcool cétéarylique à 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique à 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique à 6 moles de glycérol, et l'octadécanol à 6 moles de glycérol. 35

L'alcool de formule (A7) ou (A'7) peut représenter un mélange d'alcools au même titre que la valeur de m représente une valeur statistique, ce qui signifie que dans un produit commercial peuvent coexister plusieurs espèces d'alcools gras polyglycérolés sous forme d'un mélange.

5 Parmi les alcools mono- ou poly-glycérolés, on préfère plus particulièrement utiliser l'alcool en C₈-C₁₀ à une mole de glycérol, l'alcool en C₁₀-C₁₂ à 1 mole de glycérol et l'alcool en C₁₂ à 1,5 mole de glycérol.

10 De préférence, le ou les agents tensioactifs additionnels sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques différents des éthers non ioniques d'alcools gras polyoxyalkylénés de formule (i) ou parmi les tensioactifs anioniques. Plus particulièrement, le ou les agents tensioactifs présents dans la composition sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques différents des éthers non ioniques d'alcools gras polyoxyalkylénés de formule (i).

15 De préférence, le ou les agents tensioactifs non ioniques sont des agents tensioactifs non ioniques mono ou poly- oxyalkylénés, particulièrement mono ou poly- oxyéthylénés, mono ou poly- oxypropylénés, ou leur combinaison, plus particulièrement mono ou poly- oxyéthylénés différents des éthers non ioniques d'alcools gras polyoxyalkylénés de formule (i).

20 Encore plus préférentiellement les agents tensioactifs non ioniques sont choisis parmi les esters de sorbitol polyoxyéthylénés les alcools en C₈-C₃₀, oxyéthylénés comprenant de 1 à 100, de préférence entre 2 et 50, encore plus particulièrement entre 2 et 30, moles d'oxyde d'éthylène, différents des éthers non ioniques d'alcools gras polyoxyalkylénés de formule (i) et leurs mélanges. Et encore plus préférentiellement, les agents tensioactifs non ioniques sont choisis parmi les alcools en C₈-C₃₀, oxyéthylénés
25 précités.

De préférence, le tensioactif additionnel mis en œuvre dans le procédé de l'invention dans la composition est un tensioactif non ionique mono ou poly- oxyalkyléné, particulièrement mono ou poly- oxyéthylénés, mono ou poly- oxypropylénés, ou leur combinaison, plus particulièrement mono ou poly- oxyéthylénés.

30 Encore plus préférentiellement les tensioactifs non ioniques sont choisis parmi les esters d'acides en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés, les alcools en C₈-C₃₀, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés comprenant entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 50, de préférence entre 2 et 30 mole d'oxyde d'éthylène, différents des composés (i) de l'invention et leurs
35 mélanges.

Dans la composition de l'invention la quantité du ou des agents tensioactifs additionnels dans la composition varie de préférence de 0,1 à 50 % en poids, mieux encore de 0,5 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition

5 Les agents alcalinisants :

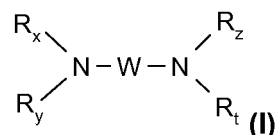
La composition selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs agents alcalinisants.

Le ou les agents alcalinisants peuvent être minéraux ou organiques ou hybrides.

10 Le ou les agents alcalinisants minéraux sont de préférence choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins tels que les carbonates ou bicarbonates de sodium ou de potassium, les hydroxydes de sodium ou de potassium ou leurs mélanges.

15 Le ou les agents alcalinisants 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. En outre, les amines organiques ne comprennent pas de chaîne grasse, alkyle ou alcényle, comprenant plus de dix atomes de carbone.

20 Le ou les agents alcalinisants organiques sont par exemple choisis parmi les alcanolamines, les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule **(I)** suivante :



25 Formule **(I)** dans laquelle W est un radical divalent alkylène en C₁-C₆ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR_u; R_x, R_y, R_z, R_t, R_u et 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 d'amines de formule **(I)**, le 1,3 diaminopropane, le 1,3 diamino 2 propanol, la spermine, la spermidine.

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

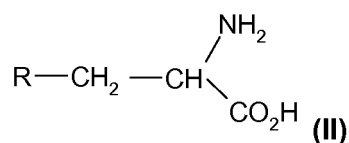
5 Parmi des composés de ce type, on peut citer la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N,N-diméthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanol-amine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane.

10 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.

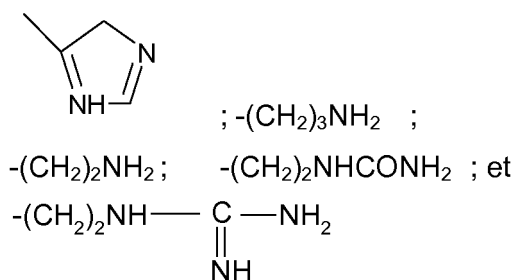
15 A titre d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la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

20 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 de préférence parmi ceux répondant à la formule (II) suivante, ainsi que leurs sels :



25 Formule (II) dans laquelle **R** représente un groupe choisi parmi :



30 Les composés correspondants à la formule (II) sont 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.

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

10 L'amine organique peut être aussi 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 glycoyamine, la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidino-propionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)-éthane-1-sulfonique.

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

On peut en particulier utiliser le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine.

20 De préférence le ou les agents alcalinisants présents dans la composition de l'invention sont choisis parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, les acides aminés sous forme neutre ou ionique, en particulier les acides aminés basiques, et de préférence correspondants à ceux de formule (II).

Encore plus préférentiellement le ou les agents alcalinisants sont choisis parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, tout particulièrement la monoéthanolamine (MEA).

25 Mieux encore le ou les agents alcalinisants sont choisis parmi les alcanolamines, tout particulièrement la monoéthanolamine (MEA).

De manière avantageuse, la composition selon l'invention présente une teneur en agent(s) alcalinisant(s) allant de 0,01 à 30 % en poids, de préférence de 0,1 à 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

30 **Agent oxydant chimique :**

La composition de l'invention comprend en outre un ou plusieurs agents oxydants chimiques.

Par agent oxydant chimique on entend un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

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

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

De préférence la composition de l'invention ne contient pas de sels peroxygénés.

10

Solvant :

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques.

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

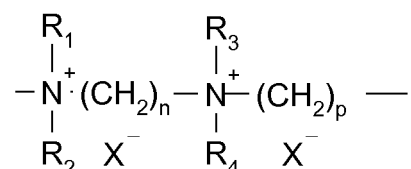
20 Le ou les solvants, s'ils sont présents, représentent une teneur allant habituellement de 1 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition et de préférence de 5 à 30 % en poids

Autres additifs :

25 La composition selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration des cheveux, tels que des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges ; des agents épaississants minéraux, et en particulier des charges telles que des silices organophiles, des silices pyrogénées, des argiles, notamment organophiles,
30 le talc ; des agents épaississants organiques, avec en particulier les épaississants associatifs polymériques anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères; des agents antioxydants ; des agents de pénétration ; des agents séquestrants ; des parfums ; des agents dispersants ; des agents filmogènes ; des céramides ; des agents conservateurs ; des agents opacifiants.

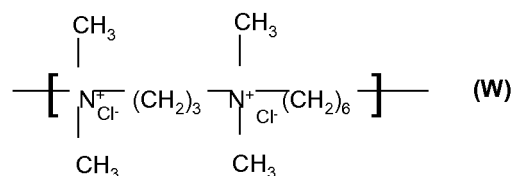
Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition

La composition selon l'invention comprend de préférence au moins un polymère cationique, choisi plus particulièrement parmi les polymères substantifs du type des homopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium (comme par exemple le polyquaternium-6, le "Merquat 100" qui est un homopolymère de chlorure de dialkyl diallyl ammonium, commercialisé par la société NALCO), ainsi que les copolymères de ces monomères et d'acrylamide (par exemple les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide notamment commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550", polyquaternium-7). Conviennent également les polymères de formule :

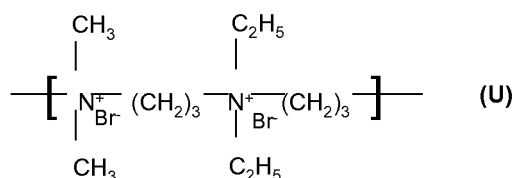


dans laquelle R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C1-C4, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Selon un mode particulier de l'invention, on utilise les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 ;



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

La concentration en polymères cationiques dans la composition, quand ils sont présents, varie de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids de la composition, de

préférence de 0,1 à 5 %, mieux de 0,2 à 3 % en poids par rapport au poids de la composition.

5 La composition peut notamment comprendre un ou plusieurs agents épaississants minéraux choisis parmi les argiles organophiles, les silices pyrogénées, ou leurs mélanges.

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

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

15 Comme argiles organophiles, on peut citer les quaternium-18 bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone 3, Bentone 38, Bentone 38V par la société Rhéox, Tixogel VP par la société United catalyst, Claytone 34, Claytone 40, Claytone XL par la société Southern Clay; les stéaralkonium bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone 27 par la société Rheox, Tixogel LG par la société United Catalyst, Claytone AF, Claytone APA par la société Southern Clay ; les quaternium-18/benzalkonium bentonite telles que celles vendues sous les dénominations
20 Claytone HT, Claytone PS par la société Southern Clay.

Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par pyrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui présentent un nombre important de groupements silanol à leur surface. De telles silices
25 hydrophiles sont par exemple commercialisées sous les dénominations "AEROSIL 130®", "AEROSIL 200®", "AEROSIL 255®", "AEROSIL 300®", "AEROSIL 380®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL HS-5®", "CAB-O-SIL EH-5®", "CAB-O-SIL LM-130®", "CAB-O-SIL MS-55®", "CAB-O-SIL M-5®" par la société Cabot.

30 Il est possible de modifier chimiquement la surface de la silice par réaction chimique en vue de diminuer le nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe.

Les groupements hydrophobes peuvent être :

35 - des groupements triméthylsiloxyl, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont

dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6ème édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R812®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-530®" par la société Cabot.

5 - des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénomées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6ème édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R972®", "AEROSIL R974®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-610®", "CAB-O-SIL TS-720®" par la société Cabot.

10 La silice pyrogénée présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

De préférence, la composition comprend une hectorite, une bentonite organomodifiée ou une silice pyrogénée éventuellement modifiée.

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

La composition peut également comprendre un ou plusieurs agents épaississants organiques.

20 Ces agents épaississants peuvent être choisis parmi les amides d'acides gras (diéthanol- ou monoéthanol-amide de coprah, monoéthanolamide d'acide alkyl éther carboxylique oxyéthyléné), les épaississants polymériques tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane), les homopolymères réticulés d'acide acrylique dont le nom INCI est Carbomer, comme par exemple les polymères vendus par
25 la société Lubrizol sous les dénominations Carbopol 980, 981, Carbopol Ultrez 10, les copolymères acrylate/C₁₀-C₃₀-alkylacrylate (nom INCI Acrylates/C10-30 Alkyl acrylate Crosspolymer) tels que les produits commercialisés par la société Lubrizol sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, CARBOPOL EDT 2020, les homo ou copolymères d'acide acrylamidopropanesulfonique,
30 éventuellement réticulés, et les polymères associatifs (polymères comprenant des zones hydrophiles, et des zones hydrophobes à chaîne grasse (alkyle, alcényle comprenant au moins 10 atomes de carbone) capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules).

35 Selon un mode de réalisation particulier, l'épaississant organique est choisi parmi les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose,

carboxyméthylcellulose), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane), les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique, et de préférence parmi les épaississants cellulosiques avec en particulier l'hydroxyéthylcellulose.

La teneur en agent(s) épaississant(s) organique(s) additionnels, s'ils sont présents, varie habituellement de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,1 à 5 % en poids.

La composition de l'invention peut se présenter sous diverses formes, comme par exemple une solution, une émulsion (lait ou crème) ou un gel.

Procédés de l'invention :

La composition décrite précédemment est appliquée sur les fibres kératiniques sèches ou humides.

Elle est habituellement laissée en place sur les fibres pour une durée, en général, de 1 minute à 1 heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

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

A l'issue du traitement, les fibres kératiniques humaines sont de manière avantageuse rincées à l'eau. Elles peuvent éventuellement faire l'objet d'un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

La composition appliquée dans le procédé selon l'invention est en général préparée extemporanément avant l'application, par mélange d'au moins deux formulations de préférence de deux ou trois compositions encore plus préférentiellement de deux formulations.

En particulier, on mélange une formulation **(A)** dépourvue d'agent oxydant chimique et comprenant au moins un colorant d'oxydation, au moins un éther non ionique d'alcools gras polyoxyalkylénede formule (i) et d'une formulation **(B)** comprenant au moins un agent oxydant chimique ; au moins l'une des deux formulations **(A)** et **(B)**, de préférence la formulation **(A)**, comprenant au moins un alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone.

Avantageusement, les formulations **(A)** et **(B)** sont aqueuses.

Par formulation aqueuse, on entend une composition comprenant au moins 5 % en poids d'eau, par rapport au poids de cette formulation.

De préférence, une formulation aqueuse comprend plus de 10 % en poids d'eau, et de manière encore plus avantageuse plus de 20 % en poids d'eau.

5 De préférence, la formulation **(A)** comprend au moins 50 % en poids de corps gras, distinct de l'alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement au moins 50 % en poids de corps gras liquides à la température ambiante (25°C), par rapport au poids de cette formulation **(A)**.

10 De manière avantageuse, la formulation **(A)** est une émulsion, directe (huile dans eau ; H/E) ou inverse (eau dans huile ; E/H), et de préférence directe (H/E).

Plus particulièrement, la formulation **(A)** comprend au moins un agent alcalinisant.

Dans cette variante les formulations **(A)** et **(B)** sont de préférence mélangées dans un rapport pondéral (A)/(B) allant de 0,2 à 10 mieux de 0,5 à 2.

15 Selon un mode préféré, la composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention, c'est-à-dire la composition issue du mélange des deux compositions **(A)** et **(B)**, présente préférentiellement une teneur en corps gras d'au moins 25 % en poids de corps gras, par rapport au poids de la composition issue du mélange des deux formulations précitées.

20

Tout ce qui a été décrit précédemment concernant les ingrédients de la composition selon l'invention, reste valable dans le cas des formulations (A) et (B), les teneurs prenant en compte le taux de dilution lors du mélange.

25 Dans une seconde variante de l'invention, la composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention (donc en présence d'au moins un oxydant chimique) est issue du mélange de trois formulations. En particulier, les trois formulations sont aqueuses ou bien encore au moins l'une d'entre elles est anhydre.

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

De préférence, on met en œuvre deux formulations aqueuses (**B'**) et (**C'**) et une formulation anhydre (**A'**).

La formulation anhydre (**A'**) (exempte d'agent oxydant chimique) comprend alors de préférence au moins un corps gras, distinct de l'alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone, et plus préférentiellement au moins un corps gras de préférence liquide.

La formulation (**B'**) (exempte d'agent oxydant chimique) comprend alors de préférence au moins un colorant d'oxydation et au moins un éther non ionique d'alcools gras polyoxyalkylénéde formule (i).

La formulation (**C'**) comprend alors de préférence au moins un agent oxydant chimique.

Au moins l'une des trois formulations (**A'**), (**B'**) et (**C'**) comprend au moins alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone..

Selon ce mode préféré de la seconde variante, un ou plusieurs agents alcalinisants peuvent être compris dans les formulations (**A'**) et/ou (**B'**) et de préférence uniquement dans la formulation (**B'**).

En ce qui concerne le ou les agents tensioactifs éventuellement présents, ces derniers sont de préférence compris dans au moins l'une des formulations (**A'**), (**B'**) et (**C'**).

Selon cun mode préféré, la composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention, c'est-à-dire la composition issue du mélange des trois formulations (**A'**), (**B'**) et (**C'**), présente préférentiellement une teneur en corps gras d'au moins 25 % en poids de corps gras, par rapport au poids de la formulation issue du mélange des trois formulations précitées.

Dans cette variante les formultions (**A'**), (**B'**) et (**C'**) sont de préférence mélangées dans un rapport pondéral $[(A')+(B')]/(C')$ allant de 0,2 à 10, plus particulièrement de 0,5 à 2 et dans un rapport pondéral $(A')/(B')$ allant de 0,5 à 10, de préférence de 1 à 5 .

Tout ce qui a été décrit précédemment concernant les ingrédients de la composition selon l'invention, reste valable dans le cas des formulations (**A'**), (**B'**) et (**C'**), les teneurs prenant en compte le taux de dilution lors du mélange.

Dispositif :

Enfin, l'invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments approprié pour la mise en œuvre de la composition et du procédé selon l'invention, et comprenant un premier compartiment renfermant la formulation **(A)** telle que décrite ci-dessus et un deuxième compartiment renfermant la formulation **(B)** telle que décrite ci-dessus.

5 L'invention concerne aussi concerne un second dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant la formulation **(A')** telle que décrite ci dessus et un deuxième compartiment renfermant une formulation cosmétique **(B')** telle que décrite ci dessus et au moins un troisième compartiment comprenant la formulation **(C')** telle que décrite ci dessus

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

EXEMPLE

15

On prépare les compositions suivantes dans lesquelles les quantités sont exprimées en grammes de matières actives) :

Composition 1 :

20

Huile minérale (paraffinum liquidum)	60
Alcools gras saturés C20-22 (NAFOL 2022 EN de Sasol)	4,6
Cetyl palmitate	2
Glycérine	5
Deceth-5	1,08
Oleth-10	1
Oleth-20	4
Ceteareth-60 myristyl glycol (Elfacos GT 282 S de AKZO)	0,01
Carbomer (Carbopol 980 de Lubrizol)	0,098
Toluène-2,5-diamine	0,691
m-aminophénol	0,11
2,4-diaminophénoxyéthanol, HCl	0,018

Résorcinol	0,607
Ethanolamine	4,465
3,4-dihydro-1,4-Benzoxazine -6-ol	0,03
Métabisulfite de sodium	0,45
Acide ascorbique	0,25
EDTA	0,2
Eau	Qsp 100

Composition 2 :

Alcool cétéarylique	6
Huile minérale (paraffinum liquidum)	20
Glycérine	0,5
Peroxyde d'hydrogène	6
Chlorure d'hexadimethrine	0,15
Polyquaternium-6 (Merquat 100 de Nalco)	0,2
Amide d'acides de colza oxyethylene (4 OE)	1.2
Steareth-20	5
Tocophérol	0,1
Tetrasodium pyrophosphate	0,03
Stannate de sodium	0,04
BHT	0,001
Pentasodium pentetate	0,06
Acide phosphorique	qs pH 2.2
Eau	Qsp 100

5 **Mode d'application :**

Les deux compositions sont mélangées au moment de l'emploi dans les proportions suivantes :

- 10g de la composition 1
- 10g de la composition 2

5 Le mélange résultant s'applique et se répartit facilement sur une chevelure châtain foncé présentant des cheveux blancs. On laisse poser pendant 30 minutes à température ambiante. L'élimination à l'eau est facile

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

10

La coloration capillaire obtenue est un châtain clair uniforme avec une bonne couverture des cheveux blancs..

REVENDICATIONS

1. Composition de coloration des fibres kératiniques, en particulier de fibres
5 kératiniques humaines, comprenant :
- au moins un colorant d'oxydation ;
 - au moins un éther non ionique d'alcool gras polyoxyalkyléné de formule (i) R-
(OCH₂CH₂)_n-OR', pour laquelle, R désigne un radical hydrocarboné, linéaire ou
10 ramifié, saturé ou insaturé, en C₁₀-C₃₀, R' désigne un radical hydrocarboné,
linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₁₀-C₃₀ pouvant être substitué par un
radical hydroxyle, ledit radical hydroxyle étant situé de préférence en position
bêta de la fonction éther et n est un nombre entier allant de 1 et 100 ;
 - au moins un alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone;
 - au moins un agent oxydant chimique.
- 15
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'éther
non ionique d'alcool gras polyoxyalkyléné est tel que les radicaux R et R',
indépendamment l'un de l'autre, désignent un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié,
de préférence linéaire, saturé ou insaturé, de préférence saturé ; en C₁₂-C₂₀, de
20 préférence en C₁₄-C₁₈ ; R' pouvant être substitué par au moins un radical hydroxyle, et n
désigne un nombre entier supérieur ou égal à 20, allant par exemple de 20 à 100, de
préférence de 40 à 80.
3. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'éther
25 non ionique d'alcool gras polyoxyalkyléné est tel que les radicaux R et R' désignent un
radical alkyle.
4. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que
l'éther non ionique d'alcool gras polyoxyalkyléné est tel que R désigne un radical alkyle,
30 de préférence linéaire, en C₁₆-C₁₈, et R' désigne un radical alkyle, de préférence linéaire,
en C₁₄ substitué par un groupement OH, et n est égal à 60.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée en ce que le ou les éthers non ioniques d'alcool gras polyoxyalkyléné (i) est

ou sont présent(s) dans une teneur allant de 0,001 à 10 % en poids, et de préférence de 0,001 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'alcool gras comprend de 20 à 30 atomes de carbone, mieux de 20 à 24 atomes de carbone.

10 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'alcool gras est choisi parmi les alcools gras à chaîne linéaire et saturée.

15 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone est choisi parmi l'alcool béhénylique, l'alcool arachidylique, l'alcool lignocérylique, l'alcool cérylique et l'alcool montanylique et leurs mélanges.

20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les alcools gras comprenant au moins 20 atomes de carbone représentent de 0,1 à 20% en poids, de préférence de 0,5 à 15%, mieux de 1 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un corps gras additionnel différent des alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone.

30 11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les corps gras sont choisis parmi les alcanes en C₆-C₁₆, les huiles non siliconées d'origine minérale, végétale, animale ou synthétique, les esters d'acide gras, les esters d'alcool gras, les cires non siliconées et les silicones.

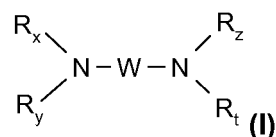
35 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que le ou les corps gras sont choisis parmi l'huile de vaseline, les alcanes en C₆-C₁₆, les polydécènes, les alcools gras liquides comprenant moins de 20 atomes de carbone, les esters d'acides gras ou d'alcools gras liquides, ou leurs mélanges.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que la concentration en corps gras est d'au moins 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence au moins 30%, mieux au moins 35% en poids et encore mieux au moins 40% en poids de corps gras.

5

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend au moins un agent alcalinisant.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisé en ce que le ou les agents
10 alcalinisants sont minéraux, organiques ou hybrides et de préférence choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins tels que les carbonates ou bicarbonates de sodium ou de potassium, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les amines organiques choisis parmi les alcanolamines, les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule **(I)**
15 ou leurs mélanges :



formule **(I)** dans laquelle W est un radical divalent alkylène en C₁-C₆ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR_u; R_x, R_y,
20 R_z, R_t, R_u et identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆, aminoalkyle en C₁-C₆.

25

16. Composition selon la revendication 14 ou 15, dans laquelle le ou les agents alcalinisants sont choisis parmi l'ammoniaque, les alcanolamines, ou leurs mélanges.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend au moins un agent tensioactif additionnel.

30

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent oxydant chimique est le peroxyde d'hydrogène.

19. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines consistant à appliquer sur lesdites fibres une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel la composition appliquée dans le procédé selon l'invention est préparée extemporanément avant l'application, par mélange d'au moins deux formulations de préférence d'une formulation (A) dépourvue
5 d'agent oxydant chimique et comprenant au moins un colorant d'oxydation, au moins un éther non ionique d'alcool gras polyoxyalkyléné de formule (i) et d'une formulation (B) comprenant au moins un agent oxydant chimique ; au moins l'une des deux formulations (A) et (B), de préférence la formulation (A), comprenant au moins un alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone.

10

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la composition est issue du mélange de trois formulations ; de préférence d'une formulation (A') anhydre dépourvue d'agent oxydant chimique et comprenant au moins un corps gras ; d'une
15 formulation (B') renfermant au moins un colorant d'oxydation, au moins un éther non ionique d'alcool gras polyoxyalkyléné de formule (i) selon l'une des revendications 1 à 5, et d'une formulation (C') renfermant au moins un agent oxydant chimique ; au moins l'une des trois formulations (A'), (B') et (C') comprenant au moins un alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone selon l'une des revendications 1 ou 6 à 9.

20

22. Procédé selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisé en ce qu'au moins une des formulations (A) et (B), ou (A') et éventuellement (B') ou (C') comprend au moins un corps gras ; la teneur en corps gras de la composition résultant du mélange des formulations (A) et (B), ou des formulations (A'), (B') et (C'), étant d'au moins 25% en poids de corps gras, par rapport au poids total de la composition.

25

23. Dispositif à plusieurs compartiments, comprenant un premier compartiment renfermant la formulation (A) selon l'une quelconque des revendications 20 ou 22 et un deuxième compartiment renfermant la formulation (B) selon l'une quelconque des revendications 20 ou 22; au moins l'une des deux formulations (A) ou (B) comprenant au
30 moins un alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone selon l'une des revendications 1 ou 6 à 9.

24. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant une formulation (A') selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22 ; un
35 deuxième compartiment renfermant une formulation (B') selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22 ; et au moins un troisième compartiment comprenant une

formulation (C') renfermant au moins un agent oxydant chimique ; au moins l'une des trois formulations (A'), (B') et (C') comprenant au moins un alcool gras comprenant au moins 20 atomes de carbone selon l'une des revendications 1 ou 6 à 9.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 753022
FR 1156065

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y,D	EP 1 106 167 A2 (OREAL [FR]) 13 juin 2001 (2001-06-13) * revendications 1, 8, 31 * * exemples * * alinéa [0022] * * alinéa [0005] - alinéa [0011] * -----	1-24	A61K8/34 A61Q5/10
A	ADAM W: "NEUES VERDICKUNGSMITTEL FÜR TENSIDPRÄPARATE", SEIFEN, ÖLE, FETTE, WACHSE, vol. 110, no. 20, 20 décembre 1984 (1984-12-20), pages 599-602, XP001091295, Augsburg ISSN: 0037-0983 * le document en entier * -----	1-24	
Y	FR 2 803 196 A1 (OREAL [FR]) 6 juillet 2001 (2001-07-06) * revendications * * exemples * * page 2, ligne 5 - page 3, ligne 6 * * page 4, ligne 16 - ligne 28 * -----	1-24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	FR 2 803 197 A1 (OREAL [FR]) 6 juillet 2001 (2001-07-06) * revendications * * exemple * * page 1, ligne 33 - page 2, ligne 31 * -----	1-24	
Y	DE 101 29 034 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 19 décembre 2002 (2002-12-19) * revendications 1, 2,4 * * alinéa [0011] * -----	1-24	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 mars 2012		Hauss, Regina	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</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 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 753022
FR 1156065

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2005/074873 A1 (WELLA AG [DE]; JAVET MANUELA [CH]; LE CRUER DOMINIQUE [CH]; MUELLER CA) 18 août 2005 (2005-08-18) * revendications 1, 4 * * exemples 1-5 * * page 3, alinéa 3 * -----	1-24	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		29 mars 2012	Hauss, Regina
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1156065 FA 753022**

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 29-03-2012

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1106167	A2	13-06-2001	CA 2327277 A1	03-06-2001
			EP 1106167 A2	13-06-2001
			US 2001032368 A1	25-10-2001

FR 2803196	A1	06-07-2001	AR 027910 A1	16-04-2003
			AT 410205 T	15-10-2008
			AU 749404 B2	27-06-2002
			AU 7228600 A	05-07-2001
			BR 0006584 A	31-07-2001
			CA 2330335 A1	30-06-2001
			CN 1308931 A	22-08-2001
			EP 1142557 A1	10-10-2001
			ES 2313876 T3	16-03-2009
			FR 2803196 A1	06-07-2001
			JP 2001206829 A	31-07-2001
			KR 20010062854 A	07-07-2001
			PL 344850 A1	02-07-2001
			PT 1142557 E	14-01-2009
			RU 2207839 C2	10-07-2003
			US 2002010970 A1	31-01-2002

FR 2803197	A1	06-07-2001	AR 027109 A1	12-03-2003
			AT 353240 T	15-02-2007
			AU 749655 B2	27-06-2002
			AU 7228400 A	05-07-2001
			BR 0006551 A	31-07-2001
			CA 2330342 A1	30-06-2001
			CN 1303665 A	18-07-2001
			DE 60033277 T2	12-07-2007
			DK 1142555 T3	04-06-2007
			EP 1142555 A1	10-10-2001
			ES 2281334 T3	01-10-2007
			FR 2803197 A1	06-07-2001
			JP 2001220330 A	14-08-2001
			KR 20010062853 A	07-07-2001
			PL 344852 A1	02-07-2001
			PT 1142555 E	30-04-2007
			RU 2204989 C2	27-05-2003
			US 2001023515 A1	27-09-2001

DE 10129034	A1	19-12-2002	DE 10129034 A1	19-12-2002
			EP 1395229 A2	10-03-2004
			JP 2004536145 A	02-12-2004
			US 2004234471 A1	25-11-2004
			WO 03011236 A2	13-02-2003

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1156065 FA 753022**

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 **29-03-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005074873 A1	18-08-2005	BR PI0418501 A	22-05-2007
		DE 102004005767 A1	01-09-2005
		EP 1744814 A1	24-01-2007
		JP 2007520499 A	26-07-2007
		US 2007101513 A1	10-05-2007
		WO 2005074873 A1	18-08-2005
