

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 852 832

21) N° d'enregistrement national : 03 50061

51) Int Cl⁷ : A 61 K 7/13

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 25.03.03.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.10.04 Bulletin 04/40.

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) : DESENNE PATRICIA et MILLEQUANT JEAN MARIE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : L'OREAL.

54) COMPOSITION DE COLORATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN ACIDE HYDROXYCARBOXILIQUE OU UN SEL, COMPOSITION PRETE A L'EMPLOI LA COMPRENANT, PROCEDE DE MISE EN OEUVRE ET DISPOSITIF.

57) La présente invention a pour objet une composition, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture a) au moins une base d'oxydation et/ou au moins un colorant direct et b) au moins un acide hydroxycarboxylique particulier ou un de ses sels.

Elle a de même pour objet une composition prête à l'emploi comprenant la composition précitée et un oxydant.

L'invention concerne de plus un procédé de coloration de fibres kératiniques, dans lequel on applique sur lesdites fibres, une composition selon l'invention et éventuellement une composition oxydante, celles-ci étant mélangées extemporanément avant l'emploi ou appliquées successivement; on laisse reposer pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée; on rince les fibres pour en éliminer la composition selon l'invention et éventuellement la composition oxydante; on lave éventuellement les fibres, on les rince après chaque lavage et éventuellement, on les sèche.

Elle a enfin pour objet un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.

FR 2 852 832 - A1



**COMPOSITION DE COLORATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN
ACIDE HYDROXYCARBOXYLIQUE OU UN SEL, COMPOSITION PRETE A L'EMPLOI
LA COMPRENANT, PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE ET DISPOSITIF**

5

La présente invention a pour objet une composition destinée à la coloration des fibres
kératiniques, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture a) au moins une base
d'oxydation et/ou au moins un colorant direct et b) au moins un acide hydroxycarboxylique
10 particulier ou un de ses sels. Elle concerne de plus une composition prête à l'emploi la
comprenant ainsi qu'un procédé de mise en œuvre et un dispositif.

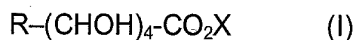
Pour colorer les fibres kératiniques, plus particulièrement les fibres kératiniques
humaines, telles que les cheveux notamment, il est connu d'utiliser des compositions
15 tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement
bases d'oxydation, des colorants directs ou encore leurs associations. Les bases
d'oxydation sont des précurseurs incolores ou faiblement colorés qui, associés à des
produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation
oxydative à des composés colorés et colorants. On peut faire varier les nuances obtenues
20 avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
coloration. Les colorants directs sont, quant à eux, des molécules colorées et colorantes
ayant une affinité pour les fibres. Lorsque les colorants directs sont appliqués en
présence d'un agent oxydant, on parle de coloration éclaircissante.

Habituellement, les compositions tinctoriales comprennent au moins un agent séquestrant
choisi parmi l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) et ses dérivés comme l'acide
diéthylènetriamine pentaacétique (DPTA). Le rôle de ces agents est de complexer les
cations métalliques susceptibles de se trouver à l'état de traces dans les compositions,
ainsi que ceux pouvant être présents sur les cheveux et provenant de l'air ambiant, de
30 l'eau avec laquelle ces derniers ont été lavés ou encore des shampoings ou autres
produits capillaires avec lesquels ils ont été traités. Il est, en effet, très important de
neutraliser ces cations métalliques, dans la mesure où ils sont susceptibles de catalyser
les réactions d'oxydation au niveau des fibres capillaires et ce, de façon non contrôlée, ce
qui peut se traduire par des effets indésirables sévères tels qu'une cassure des cheveux
35 ou une brûlure du cuir chevelu.

Les compositions tinctoriales comprenant de tels agents séquestrants donnent de bonnes
propriétés en coloration mais qui peuvent toutefois être encore améliorées.

40 Ainsi, la présente invention a pour objet une composition destinée à la coloration des
fibres kératiniques, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture :

- a) au moins une base d'oxydation et/ou au moins un colorant direct ;
- b) au moins un composé de formule générale (I) suivante :



5 dans laquelle R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent choisi parmi ceux issus des métaux alcalins, alcalino-terreux, des métaux de transition, des amines organiques ou d'ions ammonium.

10 L'invention a de même pour objet une composition prête à l'emploi comprenant la composition précitée et au moins un agent oxydant.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de coloration de fibres kératiniques, comprenant successivement les étapes suivantes :

- 15 a) on applique sur les fibres kératiniques une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation et/ou au moins un colorant direct et au moins un composé de formule générale (I) précité, et éventuellement une composition oxydante, celles-ci étant mélangées extemporanément avant l'emploi ou appliquées successivement ;
- 20 b) on laisse reposer pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée
- c) on rince les fibres kératiniques pour en éliminer la composition selon l'invention et éventuellement la composition oxydante ;
- d) on lave éventuellement les fibres kératiniques, on les rince ;
- 25 e) on sèche éventuellement lesdites fibres.

25 Enfin, l'invention a pour objet un dispositif pour la coloration de fibres kératiniques, comprenant au moins deux compartiments, l'un d'eux comprenant une composition selon l'invention, l'autre comprenant une composition oxydante comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant.

30 On a en effet constaté que la présence de composé(s) correspondant(s) à ceux de formule (I) et utilisés comme séquestrants dans des compositions tinctoriales, permettait d'améliorer la montée du colorant dans le cheveu et/ou de diminuer les écarts de coloration (diminution de la sélectivité) entre les cheveux ou portions de cheveux différemment sensibilisés. Rappelons que les cheveux sont sensibilisés lorsqu'ils ont subi des traitements de coloration, de décoloration, de mise en forme permanente.

40 Par ailleurs, les nuances obtenues présentent une bonne ténacité vis-à-vis des agressions extérieures (shampooing, lumière, permanentes, etc.).

En outre, le composé de formule (I) utilisé en tant qu'agent complexant dans la composition de coloration selon l'invention présente l'avantage d'être d'une innocuité totale pour la peau et notamment d'être dénué de tout caractère allergène.

Par ailleurs, il possède une bonne biodégradabilité, et son coût de production ou d'achat autorise son utilisation dans des compositions destinées à être vendues, non seulement à des professionnels, mais également dans la distribution grand public (super- et hypermarchés notamment).

Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Comme cela a été indiqué précédemment, la composition selon l'invention comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation et/ou au moins un colorant direct.

Bases d'oxydation/coupleurs

La base d'oxydation peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées pour les colorations d'oxydation, comme par exemple les paraphénylène-diamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les orthoamino-phénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin, seules ou en mélanges.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl para-phénylènediamine, 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 para phénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl para phénylènediamine, la N-(β -hydroxy- propyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) para-phénylène diamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) para phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl para phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine et la 4'aminophényl 1-(3-hydroxy) pyrrolidine, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement 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-amino phényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylamino phényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthyl phényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

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

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer par 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 avec un acide ou avec un agent alcalin.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Habituellement, lorsque la composition comprend une ou plusieurs bases d'oxydation, la teneur en ces composés varie entre 0,0005 et 12 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 et 6 % en poids par rapport à la même référence.

Si l'on souhaite faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation, il est souvent avantageux de les associer à au moins un coupleur.

Les coupleurs peuvent notamment être choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

Conviennent plus particulièrement les coupleurs choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyl)oxy benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl

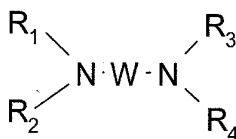
pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.

5

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent par exemple 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 à la même référence.

10 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les lactates et les acétates.

Les sels d'addition avec un agent alcalin utilisables dans le cadre de l'invention sont
15 notamment choisis parmi les sels d'addition avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux, avec l'ammoniaque, avec les amines organiques dont les alcanolamines et les composés suivants de formule :



20 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ éventuellement porteur d'au moins un radical hydroxyle.

Colorants directs

25 La composition selon l'invention peut comprendre, à la place ou en association avec la ou les bases d'oxydation éventuellement associée(s) à un ou plusieurs coupleurs, au moins un colorant direct.

30 Les colorants directs sont plus particulièrement des composés absorbant les radiations lumineuses dans le domaine visible (400-750 nm).

Ils peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique.

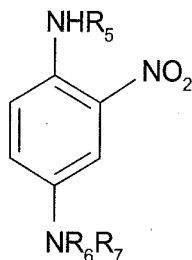
Généralement, ces colorants directs sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, anthraquinoniques, naphtoquinoniques, benzoquinoniques,
35 phénotiaziniques, indigoïdes, xanthéniques, phénanthridiniques, phtalocyanines, ceux dérivés du triarylméthane, seuls ou en mélanges.

Parmi les colorants benzéniques nitrés, on peut citer les composés rouges ou orangés suivants : le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(γ-hydroxypropyl)amino benzène, le N-(β-hydroxy

éthyl)amino-3-nitro-4-amino benzène, le 1-amino-3-méthyl-4-N-(β -hydroxyéthyl)amino-6-nitro benzène, le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β -hydroxyéthyl)-amino benzène, le 1,4-diamino-2-nitrobenzène, le 1-amino-2-nitro-4-méthylamino benzène, la N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine, le 1-amino-2-nitro-4-(β -hydroxy éthyl)amino-5-chloro benzène, la
 5 2-nitro-4-amino-diphénylamine, le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène, le 1-(β -amino éthyl)amino-2-nitro-4-(β -hydroxy éthoxy) benzène, le 1-(β , γ -dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino benzène, le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène, le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène, le 1-méthoxy-3-nitro-4-(β -hydroxyéthyl)amino benzène, la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine, le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène, seuls ou
 10 en mélanges.

En ce qui concerne les colorants directs benzéniques nitrés, on peut mettre en œuvre des colorants de ce type jaunes et jaune-verts, comme par exemple le 1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène, le 1-méthylamino-2-nitro-5-(β , γ -dihydroxypropyl)oxy
 15 benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthoxy-4-nitrobenzène, le 1-(β -amino éthyl)amino-2-nitro-5-méthoxy-benzène, le 1,3-di(β -hydroxyéthyl)amino-4-nitro-6-chloro benzène, le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxy-4-nitrobenzène, la N-(β -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline, l'acide 4-(β -hydroxy éthyl)amino-3-nitro-benzènesulfonique, l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque, le 4-(β -
 20 hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthyl benzène, le 4-(β , γ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène, le 1-(β -uréido éthyl)amino-4-nitrobenzène, le 1,3-diamino-4-nitrobenzène, le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène, le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène, le 4-(β -hydroxyéthyl)amino-3-nitrobenzamide.

25 Il est de même envisageable d'utiliser des colorants benzéniques nitrés bleus ou violets, comme entre autres le 1-(β -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(γ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, le 1-(β , γ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- β -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène, les 2-nitroparaphénylènediamines de formule suivante :



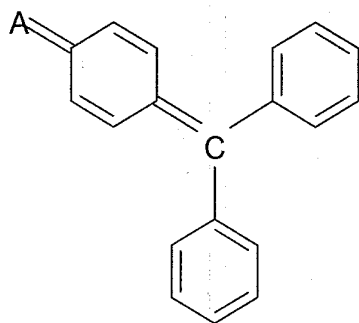
dans laquelle :

- 35 - R_6 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical β -hydroxyéthyle ou β -hydroxypropyle ou γ -hydroxypropyle ;
- R_5 et R_7 , identiques ou différents, représentent un radical β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, γ -hydroxypropyle, ou β , γ -dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux

R_6 , R_7 ou R_5 représentant un radical γ -hydroxypropyle et R_6 et R_7 ne pouvant désigner simultanément un radical β -hydroxyéthyle lorsque R_6 est un radical γ -hydroxypropyle, telles que celles décrits dans le brevet français FR 2 692 572.

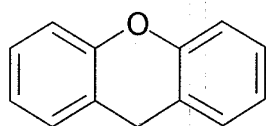
- 5 Il est rappelé que les colorants azoïques sont des composés comportant dans leur structure au moins un enchaînement $-N=N-$ non inclus dans un cycle ; les colorants méthiniques sont des composés comportant dans leur structure au moins un enchaînement $-C=C-$ non inclus dans un cycle ; les colorants azométhinique sont des composés comportant dans leur structure au moins un enchaînement
- 10 $-C=N-$ non inclus dans un cycle.

Les colorants dérivés de triarylméthane comportent dans leur structure au moins un enchaînement suivant :

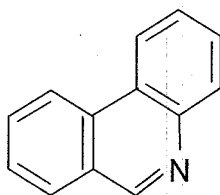


A désignant un atome d'oxygène ou d'azote

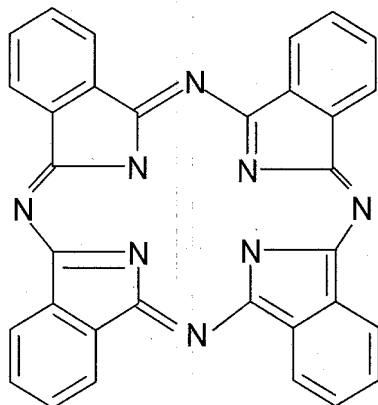
- 15 Les colorants xanthoniques comportent dans leur structure au moins un enchaînement de formule :



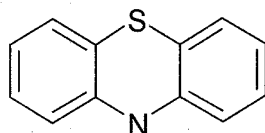
Les colorants phénanthridiniques comportent dans leur structure au moins un enchaînement de formule



- 20 Les colorants phtalocyanines comportent dans leur structure au moins un enchaînement de formule :



Les colorants phénothiaziniques comportent dans leur structure au moins un enchaînement suivant :



- 5 Les colorants directs peuvent de plus être choisis parmi les colorants basiques comme ceux listés dans le Color Index, 3ème édition, notamment sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76", "Basic Violet 10", "Basic Blue 26" et "Basic Blue 99" ; ou parmi les colorants directs acides, listés le Color Index, 3ème édition, sous les dénominations "Acid Orange 7", "Acide Orange 24", "Acid Yellow 36", "Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43", et "Acid Blue 62", ou encore les colorants directs cationiques tels que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 95/01772, WO 95/15144 et EP 714954 et dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.
- 10
- 15 Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Composé complexant

- 20 La composition comprend de plus, au moins un composé de formule (I) suivante :
- $$R-(\text{CHOH})_4-\text{CO}_2\text{X} \quad (\text{I})$$

dans laquelle R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent choisi parmi ceux issus des métaux alcalins, alcalino-terreux, des métaux de transition, des amines organiques ou d'ions ammonium.

25

La formule (I) comprenant 4 groupes d'atomes H-C-OH chiraux, et même 5 lorsque R représente un groupe CH₂OH, il va de soi que cette formule englobe tous les énantiomères et tous les diastéréoisomères des composés susceptibles de répondre à cette formule.

5

A titre d'exemples de cations de métaux alcalins, on peut notamment citer le sodium (Na⁺) et le potassium (K⁺), et à titre d'exemples de cations de métaux alcalino-terreux, on peut notamment citer le calcium (Ca²⁺) et le magnésium (Mg²⁺).

- 10 Au sens de la présente invention, on entend par "métal de transition", un métal comportant une sous-couche *d* incomplète, plus particulièrement à l'état d'oxydation II, tel que le cobalt (Co²⁺), le fer (Fe²⁺), le manganèse (Mn²⁺), le zinc (Zn²⁺) et le cuivre (Cu²⁺).

- 15 En ce qui concerne les sels d'amines organiques, on peut citer les sels d'amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou encore d'alcanolamine.

Lesdites amines présentent un ou plusieurs radicaux, identiques ou non, de type alkyle, linéaire ou ramifié en C1 à C20, comprenant éventuellement un hétéroatome comme l'oxygène.

- 20 Pour ce qui a trait aux sels d'ammonium quaternaires, ces derniers comprenant trois radicaux, identiques ou non, choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1 à C20, comprenant éventuellement un hétéroatome comme l'oxygène.

- 25 Lorsque R représente un groupe CH₂OH, alors le ou les composés de formule (I) sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique (C₆H₁₂O₇), ses sels de métaux alcalins, ses sels de métaux alcalino-terreux, ses sels de métaux de transition, les sels d'amines organiques, les sels d'ammonium et leurs mélanges comme, par exemple, des mélanges d'acide gluconique et de gluconate de sodium.

- 30 Plus particulièrement, le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, le gluconate de sodium (C₆H₁₁O₇Na), le gluconate de potassium (C₆H₁₁O₇K), le gluconate de calcium anhydre (C₁₂H₂₂O₁₄Ca), le gluconate de calcium monohydraté (C₁₂H₂₂O₁₄Ca.H₂O), le boro-gluconate de calcium (C₁₂H₂₂O₁₄Ca.H₂O+H₅BO₅), le gluconate de magnésium (C₁₂H₂₂O₁₄Mg), le gluconate de
 35 fer (C₁₂H₂₂O₁₄Fe), le gluconate de manganèse (C₁₂H₂₂O₁₄Mn), le gluconate de zinc (C₁₂H₂₂O₁₄Zn) et le gluconate de cuivre (C₁₂H₂₂O₁₄Cu).

Lorsque R représente un groupe CO_2X , alors le ou les composés de formule (I) sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par l'acide mucique ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$) - encore connu sous le nom d'acide galactarique -, l'acide glucarique ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$), l'acide mannarique ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$), leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition, et leurs mélanges comme, par exemple, des mélanges d'acide mucique et de mucate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{Na}_2$).

Plus particulièrement, le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'acide gluconique et l'acide mucique. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé de formule (I) est l'acide mucique.

La teneur en composé de formule (I) est plus particulièrement comprise entre 0,001 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,001 et 5 % en poids par rapport à la même référence.

15

Milieu

Le milieu de la composition, approprié pour la teinture, est plus particulièrement un milieu aqueux, c'est-à-dire comprenant de l'eau et éventuellement un ou plusieurs solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique.

20

A titre d'exemples, lesdits solvants peuvent être en particulier choisis parmi les monoalcools ou les diols, linéaire ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl 2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol ; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; les glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylrique, monoéthylrique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C1-C4, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

30

Le ou les solvants organiques, lorsqu'ils sont présents dans la composition selon l'invention, représentent généralement de 0,5 à 20% en poids par rapport au poids total de cette composition et de préférence de 2 à 10% en poids par rapport à la même référence.

35

La composition peut de plus comprendre les additifs classiques dans le domaine.

Polymères conditionneurs

La composition selon l'invention peut notamment comprendre au moins un polymère conditionneur cationique ou amphotère, ou leurs mélanges.

5 Rappelons que, au sens de la présente invention, l'expression "polymère conditionneur cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques et qui permet d'améliorer les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques, en particulier le démêlage, la douceur, la brillance, le volume.

10 Les polymères cationiques ou amphotères convenables sont de manière avantageuse, choisis parmi ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans les brevets et demandes de brevet EP 337 354, FR 2 270 846, FR 2 383 660, FR 2 598 611, FR 2 470 596, FR 2 519 863, FR 2 788 974, FR 2 788 976 pour avoir une liste de ces composés.

15 Cependant, à titre d'exemples plus précis de polymères cationiques, on peut notamment citer les polymères cationiques comprenant au moins des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

20 A titre d'exemples plus précis de ces polymères, on peut citer :

(1) les copolymères d'acrylamide et de diméthyl-amino-éthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle (Hercofloc de Hercules) ; les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (Bina Quat P 100 de Ciba Geigy) ; le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (Reten de Hercules) ; les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non (gamme Gafquat d'ISP ; Copolymer 845, 958 et 937 d'ISP) ; les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone (Gaffix VC 713 d'ISP) ; les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine (Styleze CC 10 d'ISP) ; les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthyl-amino-propyle quaternisés (Gafquat HS 100 d'ISP).

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire tels que décrits dans FR 1 492 597. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropylcelluloses greffées notamment avec un

sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl-triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578, US 4 031 307, tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel, comme le chlorure notamment, de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2 162 025, FR 2 280 361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine, éventuellement réticulés, éventuellement alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. Ces polymères sont notamment décrits dans FR 2 252 840 et FR 2 368 508.

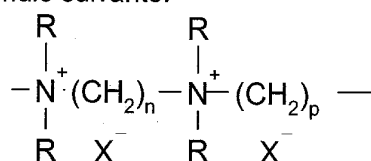
(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalkylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialkylamino hydroxyalkyldialkylène triamine dans lesquels le radical alkyle est en C1-C4. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 1 583 363.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés en C3-C8, puis avec l'épichlorhydrine. De tels polymères sont notamment décrits dans US 3 227 615, US 2 961 347.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, sous forme d'homopolymère ou de copolymère, tels que décrits dans FR 2 080 759 et dans son certificat d'addition n°2 190 406.

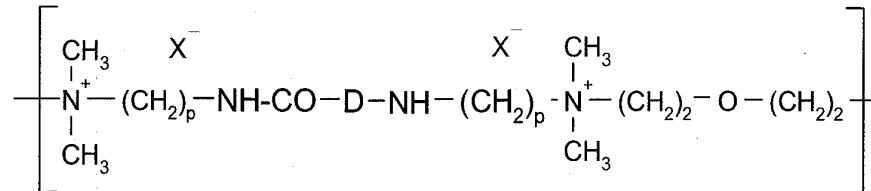
(10) Les polymères de diammonium quaternaire tels que décrits dans FR 2 320 330, FR 2 270 846, FR 2 316 271, FR 2 336 434, FR 2 413 907, US 2 273 780, US 2 375 853, US 2 388 614, US 2 454 547, US 3 206 462, US 2 261 002, US 2 271 378, US 3 874 870, US 4 001 432, US 3 929 990, US 3 966 904, US 4 005 193, US 4 025 617, US 4 025 627, US 4 025 653, US 4 026 945, US 4 027 020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule suivante:



dans laquelle les radicaux R, identiques ou non, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C1-C4, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

- 5 (11) Les polymères de poly(ammonium quaternaire) constitués de motifs récurrents de formule :



- dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X⁻ est un anion. De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans US 4 157 388, US 4 702 906, US 4 719 282, EP 122 324.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.

(13) Les polyamines du type Polyéthylenglycol (15) Tallow Polyamine(dénomination du dictionnaire CTFA).

- (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale (Salcare[®] SC 92 de Ciba). On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide (Salcare[®] SC 95, SC 96 de Ciba).

- D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

- En ce qui concerne les polymères amphotères, on peut utiliser des polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements

carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaines ou de sulfobétaines;

K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins
5 l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a réagi avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

10

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés, sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide
15 (méth)acrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, ou encore un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkyl-amino-alkyl-méthacrylate et acrylate, les dialkyl-amino-alkyl-méthacrylamide et acrylamide, comme décrits dans US 3 836 537. On peut
20 citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl trimethyl ammonium (Polyquart KE 3033 de Cognis), le copolymère acide acrylique/ chlorure de diméthyldiallylammonium (Merquat 280, 295, Plus 3330, de Nalco).

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant a) d'au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylamides N-substitués par un radical alkyle, notamment en C2-C12
25 (par exemple éthyl, tertio-butyl, tertio-octyl, octyl, décyl, le dodécyl), b) d'au moins un monomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs (par exemple acides (méth)acrylique, crotonique, itaconique, et les monoesters des acides ou anhydrides maléique, fumarique), et c) d'au moins un monomère basique tel que des
30 esters à substituant amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides (méth)acrylique, fumarique, maléique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle (par exemple les méthacrylates d'aminoéthyle, de butylaminoéthyle, de N,N'-diméthyl-aminoéthyle, de N-tertio-butyl-aminoéthyle.)

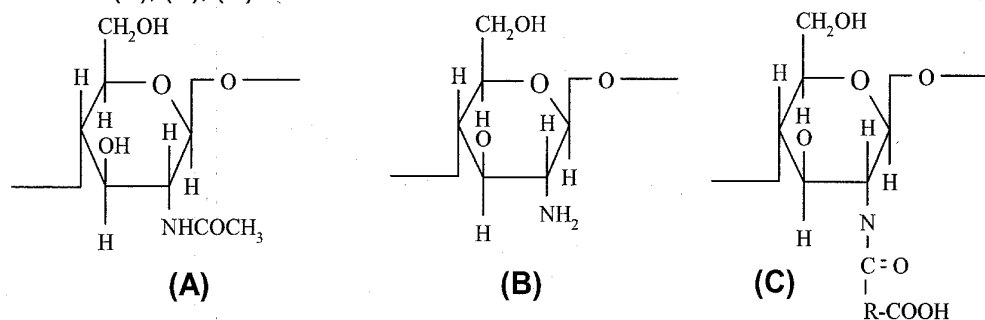
On utilise particulièrement les copolymères octylacrylamide / acrylate / butylaminoéthyl-méthacrylate (Amphomer ou Lovocryl 47 par la société National Starch).

(3) Les polyaminoamides réticulés et partiellement ou totalement alcoylés, dérivant de polyaminoamides de formule générale $-\text{[CO-R-CO-Z]}-$ dans laquelle R est un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé ou non (par exemple les acides adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, itaconique), d'un acide
40 monocarboxylique insaturé (comme l'acide (méth)acrylique), d'un ester d'alcool en C1-C6 des acides précités ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un de ces acides avec une

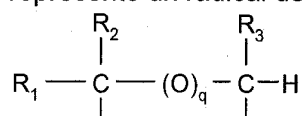
amine bis-primaire ou -secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire. De préférence, Z représente entre 60 et 100 moles %, le radical $-\text{NH}-[(\text{CH}_2)_x-\text{NH}]_p-$ avec $x=2$ et $p=2$ ou 3, ou $x=3$ et $p=2$; ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine; entre 0 et 40 moles % le radical ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine $-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{N}-$; entre 0 et 20 moles %, le radical $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ dérivant de l'hexaméthylènediamine. L'agent réticulant de ces polymères est un agent bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone (comme la propane ou la butane sultone) ou de leurs sels de métaux alcalins.

(4) Les polymères comportant au moins des motifs zwitterioniques, comme par exemple le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxy-méthyl-ammonio-éthyle (Diaformer Z301 de Sandoz).

(5) Les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (A), (B), (C) suivantes :



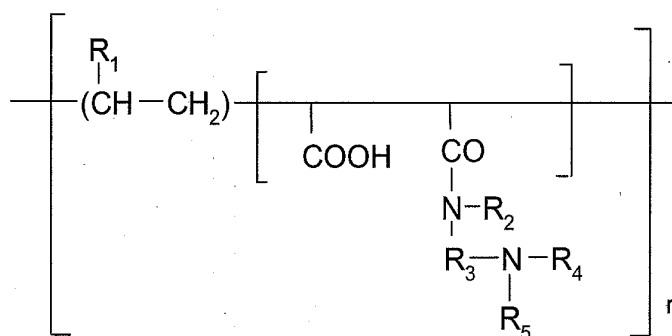
avec (A) représentant de 0 à 30%, (B) de 5 à 50% et (C) de 30 à 90% dans lequel R représente un radical de formule :



dans laquelle q désigne zéro ou 1; et si $q=0$, R_i , identiques ou non, représentent un hydrogène, un groupement méthyle, hydroxyle, acétoxy, amino, mono- ou di-alkylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alkylthio éventuellement porteur d'un groupe amino, sulfonique; ou si $q=1$, R_i , identiques ou non, représentent un hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane (Evalsan de Jan Dekker).

(7) Les polymères tels que décrits dans FR 1 400 366 :



dans laquelle R_1 est un hydrogène, CH_3O -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -, phényle, R_2 , R_5 , identiques ou non, représentent un hydrogène, un radical alkyle (méthyle, éthyle), R_4 représente un radical alkyle (méthyle, éthyle) ou un radical de formule $-\text{R}_3-\text{N}(\text{R}_5)_2$, R_3 représentant
 5 $-(\text{CH}_2)_2$ -, $-(\text{CH}_2)_3$ -, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$ -, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone, r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Les polymères amphotères du type $-\text{D}-\text{X}-\text{D}-\text{X}-$ choisis parmi:

a) Les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule $-\text{D}-\text{X}-\text{D}-\text{X}-$ où D désigne un radical $-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{N}$ - (pipérazinyle) et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale substituée ou non par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des
 15 atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule $-\text{D}-\text{X}-\text{D}-\text{X}-$ où D désigne un radical $-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{N}$ - (pipérazinyle) et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs
 25 atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C1-C5)-vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semi-amidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthyl-amino-propylamine ou par semi-estérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

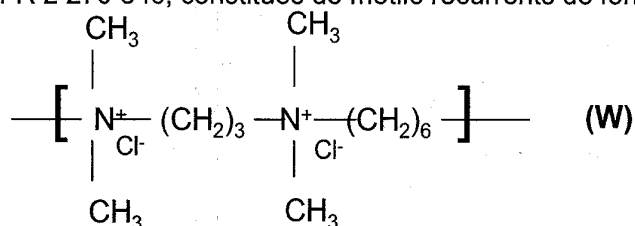
Parmi tous les polymères cationiques ou amphotères utilisables selon la présente invention, on préfère notamment :

(i) parmi les cationiques :

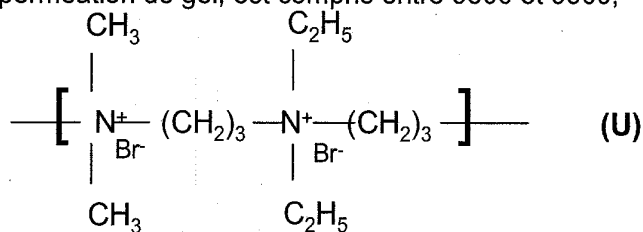
-l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium (Merquat 100 de Nalco);

5 -les copolymères de chlorure de diméthylallylammonium et d'acrylamide (Merquat 2200 de Nalco);

-les polymères de type poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans FR 2 270 846, constitués de motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



10 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;

15 -les polymères de type poly(ammonium quaternaire) de la famille (11) avec X⁻ désignant le chlore, et notamment ceux dont la masse moléculaire moyenne en poids est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000;

(ii) parmi les polymères amphotères :

20 -le copolymère chlorure de diméthylallylammonium/acide acrylique (80/20) (Merquat 280 de Nalco - dénomination CTFA : Polyquaternium 22) ;

-le copolymère chlorure de diméthylallylammonium/acide acrylique (95/5) (Merquat 295 de Nalco) ;

25 -le copolymère de chlorure de méthacrylamidopropyltrimonium, d'acide acrylique et d'acrylate d'éthyle (Merquat 2001 de Nalco - dénomination CTFA : Polyquaternium 47) ;

-le terpolymère acrylamide/chlorure de diméthylallylammonium/acide acrylique (Merquat Plus 3330 de Nalco -dénomination CTFA : Polyquaternium 39).

30 Lorsqu'ils sont présents dans la composition, la teneur en polymère conditionneur est comprise entre 0,01 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 0,05 et 5% en poids par rapport à la même référence.

Polymères amphiphiles à chaîne hydrophobe

Ainsi, la composition peut comprendre, selon une variante avantageuse de l'invention, au moins un polymère amphiphile comportant au moins une chaîne hydrophobe.

Plus spécialement ces polymères amphiphiles, s'ils sont présents sont de type non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères. De préférence ils sont de nature non ionique, anionique ou cationique.

Plus particulièrement, lesdits polymères amphiphiles comprennent, en tant que chaîne hydrophobe, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en C₆-C₃₀, comprenant éventuellement un ou plusieurs motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés).

Parmi les polymères amphiphiles cationiques comportant une chaîne hydrophobe on peut trouver des polyuréthanes cationiques ou des copolymères cationiques comprenant des motifs vinylactame et en particulier vinylpyrrolidone.

Encore plus préférentiellement les polymères amphiphiles comportant une chaîne hydrophobe seront de nature nonionique ou anionique.

A titre d'exemples de polymères amphiphiles non ioniques à chaîne hydrophobe, on peut citer entre autres :

(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, en C₆-C₃₀, comme les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe telle que définie auparavant, comme notamment Natrosol Plus Grade 330 CS (alkyles en C₁₆ – commercialisé par la société Aqualon) ; Bermocoll EHM 100 (commercialisé par la société Berol Nobel), Amercell Polymer HM-1500 (hydroxyéthylcellulose modifiée par un groupement polyéthylène glycol (15) éther de nonylphénol - commercialisé par la société Amerchol).

(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe telle que définie, par exemple Jaguar XC-95/3 (chaîne alkyle en C₁₄ – commercialisé par la société Rhodia Chimie) ; Esaflor HM 22 (chaîne alkyle en C₂₂ – commercialisé par la société Lamberti) ; RE210-18 (chaîne alkyle en C₁₄) et RE205-1 (chaîne alkyle en C₂₀) commercialisés par la société Rhodia Chimie.

(3) les copolymères de vinylpyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne hydrophobe telle que définie auparavant comme par exemple Antaron ou Ganex V216 (copolymères vinylpyrrolidone / hexadécène) ; Antaron ou Ganex V220 (copolymères vinylpyrrolidone / eicosène), commercialisés par la société I.S.P.

(4) les copolymères de (méth)acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de monomères amphiphiles comportant une chaîne hydrophobe.

(5) les copolymères de (méth)acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne hydrophobe, tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol / méthacrylate de lauryle.

(6) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés Pure Thix commercialisés par la société Süd-Chemie.

(7) les polyéthers polyuréthanes, linéaires (structure à blocs), greffés ou en étoile, comportant dans leur chaîne, au moins une séquence hydrophile, généralement polyoxyéthylénée et pouvant comprendre entre 50 et 1000 motifs oxyéthylène environ, et au moins une séquence hydrophobe, qui peut comprendre des groupements aliphatiques seuls, éventuellement combinés à des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques. De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes hydrophobes hydrocarbonées en C₆-C₃₀, séparées par une séquence hydrophile ; les chaînes hydrophobes pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes à l'une ou plusieurs des extrémités de la ou des séquences hydrophiles.

Les polyéthers polyuréthanes comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom. Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993). A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes, on peut citer Nuvis FX 1100 (désignation I.N.C.I. européenne et américaine "Steareth-100/PEG-136/H.M.D.I. Copolymer" commercialisé par la société Servo Delden) ; Rheolate 205, 208, 204 ou 212 (commercialisés par la société Rheox) ; Elfacos T210 (chaîne alkyle en C₁₂-C₁₄) Elfacos T212 (chaîne alkyle en C₁₈) commercialisés par la société Akzo.

Les polymères amphiphiles anioniques à chaîne hydrophobe, susceptibles d'être mis en œuvre comportent au moins à titre de chaîne hydrophobe, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en C₈-C₃₀.

Plus particulièrement les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins une chaîne hydrophobe utilisables dans le cadre de la présente invention, réticulés ou non, comprennent au moins un motif hydrophile dérivé d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une fonction acide carboxylique, ou une fonction acide sulfonique, libre ou partiellement ou totalement neutralisée, et au moins un motif hydrophobe dérivé d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe, et éventuellement au moins un motif de réticulation dérivés d'un ou plusieurs monomères polyinsaturés.

A titre de monomère à insaturation éthylénique portant une fonction acide carboxylique, on peut citer l'acide éthacrylique, l'acide méthacrylique et l'acide acrylique, ou leurs mélanges ; les deux derniers étant préférés.

A titre d'exemples de monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe peuvent être cités les esters d'acides carboxyliques insaturés, comme
5 notamment les acides éthacrylique, méthacrylique, acrylique, et d'alcools saturés, linéaires ou ramifiés, en C8-C30, plus particulièrement en C12-C22, éventuellement oxyalkyléné (de préférence oxyéthyléné). Ils peuvent aussi être des éthers allyliques d'alcools saturés ou non, aromatiques ou non, ramifiés ou non, en C6-C30,
10 éventuellement oxyalkyléné (de préférence oxyéthyléné), plus particulièrement de formule $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CH}_2\text{OB}_n\text{R}$, avec R' représentant H ou CH_3 , B représentant le radical éthylèneoxy, n est un entier compris entre 0 et 100, R représente un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyle, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comportant de 8 à 30 atomes de carbone. Un motif plus particulièrement préféré est tel que R' représente l'hydrogène, n est égal à 10, et R représente un radical stéaryle (C_{18}).

Concernant le monomère réticulant, celui-ci comprend au moins deux doubles liaisons polymérisables non conjuguées l'une avec l'autre. On peut citer à titre d'exemples le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyle, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, le méthylène-bis-acrylamide, le polyallylsucrose ou le polyallyl-pentaérythritol.
20

Des polymères amphiphiles anioniques du type décrit ci-dessus sont décrits et préparés, par exemple dans les brevets US 3915921 et US 4509949 (copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylates d'alkyles en C10-C30) ou dans le brevet EP 216479 (copolymères d'acide (méth)acrylique et d'éthers allyliques d'alcools gras).

Les polymères amphiphiles comportant au moins un groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et au moins une partie hydrophobe sont par exemple décrits dans FR 0016954 et FR 0100328 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

On peut citer plus particulièrement parmi eux le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique (AMPS)/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude, le copolymère réticulé par du méthylène-bis-acrylamide constitué de 75% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 25% en poids de motifs acrylate de Genapol T-250, le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 90% en poids de motifs
35 AMPS neutralisés par NH_3 et de 10% en poids de motifs méthacrylate de Genapol T-250, ou le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH_3 et de 20% en poids de motifs méthacrylate de Genapol T-250.

On peut citer à titre d'exemples de polymères préférés, Carbopol ETD-2020 (copolymère
40 acide acrylique/méthacrylate d'alkyle en C10-C30, réticulé - commercialisé par la société Noveon) ; Carbopol 1382, Pemulen TR1, Pemulen TR2 (copolymères acide

acrylique/acrylate d'alkyle en C₁₀-C₃₀, réticulés – commercialisés par la société Noveon).
le copolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné
(55/35/10); le copolymère acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de
béhényle oxyéthyléné 25 OE (Aculyn 28 commercialisé par Rohm & Haas) et le
5 copolymère réticulé acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéareth-10 allyl éther.

Si ces polymères amphiphiles sont présents, leur teneur représente de 0,005 à 20 % en
poids par rapport au poids total de la composition selon l'invention, de préférence de 0,1 à
10 % en poids par rapport à la même référence.

10

Agents épaississants

A titre d'agent épaississant, la composition peut aussi comprendre au moins un polymère
hydrosoluble épaississant dépourvu de chaîne hydrophobe.

Les polymères convenables peuvent être d'origine naturelle, ou être des polymères
15 synthétiques, et sont avantageusement choisis parmi ceux utilisés classiquement dans le
domaine cosmétique. En outre, ces polymères ne présentent pas de chaîne hydrophobe,
c'est-à-dire de chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou
ramifiée, en C₈-C₃₀, comprenant éventuellement un ou plusieurs motifs oxyalkylénés
(oxyéthylénés et/ou oxypropylénés). Les polymères hydrosolubles épaississants sont
20 donc différents des polymères amphiphiles qui viennent d'être décrits.

Comme exemples de polymères synthétiques, on peut citer, la polyvinylpyrrolidone,
l'acide polyacrylique, le polyacrylamide, l'acide poly-2-acrylamidopropanesulfonique non
réticulé (Simugel EG de la société SEPPIC), l'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane
25 sulfonique réticulé, libre ou partiellement neutralisé par l'ammoniaque (Hostacerin AMPS
de Clariant), des mélanges d'acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique non
réticulé avec des éthers d'hydroxyalkylcellulose ou avec des poly(oxyde d'éthylène) tel
qu'ils sont décrits dans le brevet US 4540510 ; des mélanges d'acide
poly(méth)acrylamido-alkyl(C₁-C₄)-sulfonique, de préférence réticulé, avec un copolymère
30 réticulé de l'anhydride maléique et d'un alkyl(C₁-C₅)vinyléther (Hostacerin AMPS /
Stabileze QM de la société ISF).

Les polymères épaississants d'origine naturelle utilisables selon la présente invention,
sont de préférence des polymères comportant au moins un motif sucre, comme les
35 gommes de guar non ioniques, modifiées ou non par des groupements hydroxyalkyle en
C₁-C₆ ; les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes
de Sclérogucane ou de Xanthane ; les gommes issues d'exudats végétaux telles que les
gommes Arabique, Ghatti, Karaya, Tragacathe, Carraghénane, Agar et Caroube ; les
pectines ; les alginates ; les amidons ; les hydroxyalkyl(C₁-C₆)celluloses et
40 carboxyalkyl(C₁-C₆)celluloses.

Ici, "motif sucre" désigne une portion monosaccharidique (i.e. monosaccharide ou oside ou sucre simple), une portion oligosaccharidique (chaînes courtes formées de l'enchaînement d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes) ou une portion polysaccharidique [longues chaînes constituées d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes, i.e. polyholosides ou polyosides]. Les unités saccharidiques peuvent être en outre substituées par des radicaux alkyle, ou hydroxyalkyle, ou alcoxy, ou acyloxy, ou carboxyle, les radicaux alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

A titre d'exemples de gommes de guar non ioniques non modifiées, on peut citer entre autres Guargel D/15 (Goodrich) ; Vidogum GH 175 (Unipeptine), Meypro-Guar 50 et Jaguar C (Meyhall/Rhodia Chimie) ; et à titre de gommes de guar non ioniques modifiées, Jaguar HP8, HP60, HP120, DC 293, HP 105 (Meyhall/Rhodia Chimie) ; Galactasol 4H4FD2 (Aqualon).

Les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne, végétale sont bien connues de l'homme de l'art et décrites notamment dans l'ouvrage de Robert L. Davidson intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

Parmi ces gommes, citons les scléroglycanes comme notamment Actigum CS de Sanofi Bio Industries ; Amigel de Alban Muller International, ainsi que les scléroglycanes traités au glyoxal décrits dans FR 2633940) ; les gommes xanthanes comme Keltrol, Keltrol T, Keltrol Tf, Keltrol Bt, Keltrol Rd, Keltrol Cg (Nutrasweet Kelco), Rhodicare S, Rhodicare H (Rhodia Chimie) ; les dérivés d'amidon comme Primogel (Avebe) ; les hydroxyéthylcelluloses telles que Cellosize QP3L, QP4400H, QP30000H, HEC30000A, Polymer PCG10 (Amerchol), Natrosol 250HHR, 250MR, 250M, 250HHXR, 250HHX, 250HR, HX (Hercules), Tylose H1000 (Hoechst) ; les hydroxypropylcelluloses comme Klucel EF, H, LHF, MF, G (Aqualon) ; les carboxyméthylcelluloses comme Blanose 7M8/SF, raffinée 7M, 7LF, 7MF, 9M31F, 12M31XP, 12M31P, 9M31XF, 7H, 7M31, 7H3SXF (Aqualon), Aquasorb A500 (Hercules), Ambergum 1221 (Hercules), Cellogen HP810A, HP6HS9 (Montello), Primellose (Avebe).

La composition peut de plus comprendre à titre d'agent épaississant, en remplacement ou en association avec au moins un polymère hydrosoluble dépourvu de chaîne hydrophobe, au moins un alkylamide d'acide carboxylique comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, linéaire ou non, saturé ou non, et portant éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle.

Par ailleurs, l'azote du groupement amide peut être mono- ou di-substitué. Il est de préférence monosubstitué.

Enfin, selon un mode de réalisation particulier, l'amide comprend 1 à 20 motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), de préférence 1 à 10 motifs et de plus particulièrement 1 à 5 motifs. De préférence, l'amide porte des motifs oxyéthylénés.

La teneur en agents épaississants, s'ils sont présents, représente de 0,05 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 10 % en poids, par rapport à la même référence.

5

Agents tensioactifs

La composition de décoloration anhydre peut de plus comprendre un ou plusieurs tensioactifs, choisis parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges.

10

A titre d'exemples non limitatifs de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, magnésium, sels d'ammonium, d'amines, d'aminoalcools) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, 15 alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C6-C24) sulfosuccinates, les alkyl(C6-C24) éthersulfosuccinates, les alkyl(C6-C24) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C6-C24) sulfoacétates ; les acyl(C6-C24) sarcosinates et les acyl(C6-C24) glutamates. On peut 20 également utiliser les esters d'alkyl(C6-C24) polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglycoside citrates, tartrates et sulfosuccinates, les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryle désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs 25 anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras (notamment en C6-C24) tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, et palmitique, des acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée, et notamment de préférence les sels de sodium, calcium ou magnésium de l'acide stéarique; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D 30 galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl(C6-C24) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C6-C24) aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C6-C24)amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

35

Sans vouloir s'y limiter, les tensioactifs non ioniques peuvent être choisis, seuls ou en mélange, parmi les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés et/ou polypropoxylés, ayant une chaîne comportant par exemple 6 à 24 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène pouvant aller 40 notamment de 1 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras

(notamment en C6-C24) ; les amides gras (notamment en C6-C24) polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les alcools gras (notamment en C6-C24) mono- ou poly-glycérolés comportant en moyenne 1 à 30 groupements glycérol et les amides gras (notamment en C6-C24) polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras (notamment en C6-C24) du sorbitan oxyéthylénés ayant par exemple de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras (notamment en C6-C24) du sucrose, les esters d'acides gras (notamment en C6-C24) du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C10-C14) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

A titre d'illustration, les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques peuvent être notamment des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée, en C8-C18, et contenant au moins un groupe anionique du type carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate ; des alkyl(C8-C20)bétaïnes, les alkyl(C8-C20)sulfobétaïnes, les alkyl(C8-C20) amidoalkyl (C1-C6)bétaïnes ou les alkyl(C8-C20)amidoalkyl(C1-C6)sulfobétaïnes. Conviennent aussi les amphi- carboxyglycinates les amphocarboxypropionates, classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, notamment sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Coco-amphodipropionate, Disodium Lauro-amphodipropionate, Disodium Caprylampho-dipropionate, Disodium Capryloampho-dipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid. A titre d'exemples on peut citer le Cocoamphodiacétate (Miranol® C2M concentré de Rhodia Chimie).

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer à titre purement indicatif, les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trial kylbenzylammonium, de trial kylhydroxyalkylammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

De préférence, s'ils sont présents, les tensioactifs sont choisis parmi les composés anioniques et/ou non ioniques.

Au cas où un ou plusieurs tensioactifs seraient présents dans la composition, leur teneur est comprise entre 0,01 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 30% en poids par apport à la même référence.

Autres additifs

La composition peut comprendre de plus tout autre type d'additifs utilisés tels que des agents réducteurs (comme par exemple l'acide thioglycolique ou ses sels, l'acide thiolactique ou ses sels, la cystéine, la cystéamine), des filtres UV, des cires, des
5 silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, etc....

La composition peut de plus comprendre des charges minérales ou organiques (comme
10 par exemple de la silice pyrogénée à caractère hydrophobe), des liants, des lubrifiants, des agents antimousse, des agents colorants, des agents matifiants, des parfums, etc.

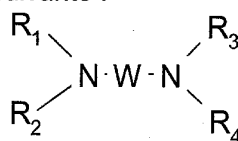
pH de la composition

Notons que le pH de la composition selon l'invention est avantageusement compris entre
15 4 et 11, plus particulièrement entre 8 et 11.

L'ajustement du pH de la composition peut être réalisé au moyen d'agent alcalinisant ou acidifiant.

A titre d'exemples d'agents acidifiants susceptibles d'être utilisés, on peut citer les acides
20 minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide orthophosphorique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide borique et les acides sulfoniques.

Les agents alcalinisants peuvent, eux, être notamment choisis parmi l'ammoniaque, les
25 carbonates alcalins ou d'ammonium, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines, les éthylène-diamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés répondant à la formule suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement
30 hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ éventuellement porteur d'au moins un radical hydroxyle.

Habituellement, la composition présente une teneur en agent acidifiant ou alcalinisant, s'il
35 est (sont) présent(s), comprise entre 0,01 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut se trouver sous des formes diverses, telles que des liquides, des crèmes, des gels, des pâtes, ou sous toute autre forme appropriée.

Un autre objet de la présente invention est constitué par une composition prête à l'emploi comprenant la composition qui vient d'être détaillée et au moins un agent oxydant.

- 5 Dans une variante de l'invention, cette composition prête à l'emploi peut être obtenue par mélange extemporané d'une composition telle que décrite ci-dessus et comprenant au moins une base d'oxydation et/ou au moins un colorant direct avec une composition comprenant au moins un agent oxydant.
- 10 De manière avantageuse, l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, percarbonates et persulfates, les peracides, les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons, ou leurs mélanges.
- 15 La teneur en agent(s) oxydant(s) représente plus particulièrement de 0,1 à 30% en poids par rapport au poids de la composition oxydante, de préférence de 0,5 à 20% en poids par rapport à la même référence.

Par ailleurs, conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur en agent oxydant est comprise entre 5 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition prête à l'emploi.

Le milieu de la composition oxydante est un milieu approprié pour la teinture et peut être choisi parmi ceux listés dans le cadre de la composition selon l'invention. On pourra donc
25 s'y référer.

Il est à noter que le pH de la composition prête à l'emploi est avantageusement compris entre 4 et 12, plus particulièrement entre 7 et 11,5, et de préférence entre 8 et 11.

- 30 L'invention a de même pour objet un procédé de coloration de fibres kératiniques, comprenant successivement les étapes suivantes :
- a) on applique sur les fibres kératiniques une composition selon l'invention, comprenant au moins une base d'oxydation et/ou au moins un colorant direct, et au moins un composé de formule (I) telle que définie précédemment, et
35 éventuellement une composition oxydante, celles-ci étant mélangées extemporanément avant l'emploi ou appliquées successivement ;
- b) on laisse reposer pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée ;
- c) on rince les fibres kératiniques pour en éliminer la composition selon l'invention et
40 éventuellement la composition oxydante ;

d) on lave éventuellement les fibres kératiniques, on les rince et éventuellement, on les sèche.

Il est précisé que le procédé selon l'invention est tout particulièrement adapté pour la coloration de fibres kératiniques humaines, et de préférence les cheveux, les cils, les sourcils, la barbe, la moustache.

Selon une première variante de l'invention, le procédé est mis en œuvre avec une composition comprenant au moins un colorant direct et au moins un composé de formule (I) en l'absence de composition oxydante. Notons que selon cette variante, la composition selon l'invention ne comprend pas de base d'oxydation ni de coupleur.

Selon une deuxième variante du procédé, ce dernier est mis en œuvre avec une composition comprenant au moins une base d'oxydation, éventuellement associée à au moins un coupleur, et/ou au moins un colorant direct, et comprenant au moins un composé de formule (I) en présence d'une composition oxydante.

Selon cette deuxième variante, le procédé peut comporter une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, la composition selon l'invention et, d'autre part, la composition oxydante, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince les fibres, on les lave éventuellement au shampoing, on les rince à nouveau et éventuellement, on les sèche.

Les éléments constitutifs et leurs teneurs respectives ont été définies précédemment dans la description et l'on pourra s'y référer.

De préférence, la composition oxydante est utilisée en quantité telle que la teneur en agent oxydant dans le mélange comprenant la composition selon l'invention et la composition oxydante (composition prête à l'emploi), est comprise entre 5 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition prête à l'emploi.

Quelle que soit la variante du procédé retenue, la température nécessaire au développement de la coloration est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 80°C et plus particulièrement entre 15 et 40 °C.

Habituellement, le temps de pause varie entre 1 et 60 minutes, plus préférentiellement entre 10 et 50 minutes.

Enfin, un dernier objet de l'invention est constitué par un dispositif pour la coloration de fibres kératiniques, comprenant au moins deux compartiments, l'un d'eux comprenant une

composition selon l'invention, l'autre comprenant une composition oxydante comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant.

- 5 Tout ce qui a été indiqué auparavant concernant la nature et les teneurs des divers éléments constitutifs de la composition selon l'invention ainsi que de la composition oxydante, reste valable et ne sera pas repris dans cette partie de la description.

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

10 EXEMPLE 1

On prépare la formulation suivante, se trouvant sous forme liquide :

Alcool oléique	4 %
Alcool oléique polyglycérolé (2 moles) [Chimexane NB – commercialisé par Chimex]	8 %
Alcool oléique polyglycérolé (4 moles) [Chimexane NC – commercialisé par Chimex]	5 %
Lauryl aminosuccinate de diéthylaminopropyle à 55 % dans l'eau [Chimexane HB – commercialisé par Chimex]	2 %
Acide oléique	5 %
Monoéthanolamide d'acide d'alkyl (C13/C15) éther carboxylique (2OE) [AminolA15 – commercialisé par Chemy]	12 %
Amine oléique oxyéthylénée (2OE) [Rhodameen 02 – commercialisée par Rhodia Chimie]	5 %
Ethanol	9 %
Propylène glycol	5 %
Butoxydiglycol	10 %
Acide gluconique à 50 % dans l'eau [Gluconal GA-50-SG – commercialisé par Akzo]	1 %
1,3-dihydroxybénénezène (résorcinol)	0,085 %
Paraphénylènediamine	0,27 %
5-N-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-phénol	0,16 %
2-méthyl-5-aminophénol	1,12 %
Para-aminophénol	0,2 %
6-hydroxy indole	0,045 %

Antioxydant	qs
Réducteur	qs
Parfum	qs
Ammoniaque (20% NH ₃)	10,2 %
Eau	qsp 100%

Les pourcentages sont exprimés en poids.

- Au moment de l'emploi, cette composition est mélangée poids pour poids avec une composition oxydante titrant 6 % en peroxyde d'hydrogène et le mélange obtenu est
- 5 appliqué sur cheveux pendant 30 minutes puis rincé.
- On obtient une nuance peu sélective.

EXEMPLE 2

- 10 On prépare la formulation suivante, se trouvant sous forme liquide :

Alcool cétylstéarylique	13 %
Alcool laurique oxyéthyléné (12OE)	8 %
Alcool décylque oxyéthyléné (3OE) à 90 % dans l'eau [Empilan KA 2,5/90FL – commercialisé par Huntsman]	6 %
Alcool oléocétylique oxyéthyléné (30OE)	4 %
Acide laurique	5 %
Monoéthanolamine	2 %
Propylène glycol	8 %
Polycondensat tétraméthyl hexaméthylène diamine / dichloro 1,3-propylène à 60 % dans l'eau [Mexomere PO – commercialisé par Chimex]	1 %
Copolymère chlorure de diméthyl diallylammonium / acide acrylique (80/20) à 40,5% dans l'eau [Merquat 280 – commercialisé par Nalco]	2 %
Distéarate de glycol	4 %
Silice pyrogénée à caractère hydrophobe	2 %
Acide polyacrylique réticulé [Carbopol 980 – commercialisé par Noveon]	0,6 %

Acide mucique [Muciliane – commercialisé par Soliance]	1 %
1,3-dihydroxybenzène (résorcinol)	0,67 %
Paraphénylènediamine	0,88 %
5-N-(β -hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-phénol	0,055 %
2-méthyl-1,3-dihydroxy benzène	0,11 %
Para-aminophénol	0,27 %
4-(méthylamino)phénol hémisulfate	0,26 %
1-hydroxy-3-amino benzène	0,16 %
Antioxydant	qs
Réducteur	qs
Parfum	qs
Ammoniaque (20% NH ₃)	11,1 %
Eau	qsp 100%

Les pourcentages sont exprimés en poids.

- 5 Au moment de l'emploi, cette composition est mélangée avec une fois son poids d'une composition oxydante titrant 6 % en peroxyde d'hydrogène et le mélange obtenu est appliqué sur cheveux pendant 30 minutes puis rincé.
On obtient une nuance peu sélective.

REVENDEICATIONS

1. Composition destinée à la coloration des fibres kératiniques, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture :
 - 5 a) au moins une base d'oxydation et/ou au moins un colorant direct ;
 - b) au moins un composé de formule générale (I) suivante :
$$\text{R}-(\text{CHOH})_4-\text{CO}_2\text{X} \quad (\text{I})$$
dans laquelle R représente un groupe CH_2OH ou CO_2X , et X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent choisi parmi ceux
10 issus des métaux alcalins, alcalino-terreux, des métaux de transition, des amines organiques ou d'ions ammonium.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, ses sels de métaux
15 alcalins, ses sels de métaux alcalino-terreux, ses sels de métaux de transition, les sels d'amines organiques, les sels d'ammonium, et leurs mélanges.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide
20 gluconique, le gluconate de sodium, le gluconate de potassium, le gluconate de calcium anhydre, le gluconate de calcium monohydraté, le borogluconate de calcium, le gluconate de magnésium, le gluconate de fer, le gluconate de manganèse, le gluconate de zinc et le gluconate de cuivre.
- 25 4. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide mucique, l'acide glucarique, l'acide mannarique, leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition, et leurs mélanges.
- 30 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'acide gluconique et l'acide mucique.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
35 laquelle le composé de formule (I) est l'acide mucique.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en composé de formule (I) est comprise entre 0,001 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,001 et
40 5 % en poids par rapport à la même référence.

- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin, seules ou en mélanges.
- 10 9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en base(s) d'oxydation représente de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 6 % en poids par rapport à la même référence.
- 15 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un coupleur.
- 20 11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le coupleur est choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide ou avec un agent alcalin.
- 25 12. Composition selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que la teneur en coupleur(s) représente de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport à la même référence.
- 30 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les colorants directs sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, anthraquinoniques, naphthoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques, indigoïdes, xanthéniques, phénanthridiniques, phtalocyanines, ceux dérivés du triarylméthane, seuls ou en mélanges.
- 35 14. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les colorants directs représentent de 0,0005 à 12 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,005 à 6 % en poids par rapport à la même référence.
- 40 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère conditionneur cationique ou amphotère, ou leurs mélanges.

16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en polymère conditionneur est comprise entre 0,01 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 0,05 et 5% en poids par rapport à la même référence.
- 5
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif non ionique, anionique, cationique, amphotère ou zwitterionique, ou leurs mélanges.
- 10
18. Composition selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la teneur en tensioactif est comprise entre 0,01 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 30% en poids par rapport à la même référence.
- 15
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère amphiphile non ionique, anionique, cationique ou amphotère, comportant une chaîne hydrophobe.
- 20
20. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en polymère(s) amphiphile(s) représente 0,005 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence, de 0,1 à 10 % en poids par rapport à la même référence.
- 25
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent épaississant.
- 30
22. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en agent épaississant est comprise entre 0,05 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence, de 0,1 à 10 % en poids par rapport à la même référence.
- 35
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent acidifiant ou alcalinisant.
- 40
24. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en agent acidifiant ou alcalinisant représente de 0,01 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.
25. Composition prête à l'emploi comprenant la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes et comprenant au moins un agent oxydant.

26. Composition prête à l'emploi selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, percarbonates et persulfates, les peracides, les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux ou quatre électrons, ou leurs mélanges.
27. Composition prête à l'emploi selon l'une des revendications 24 ou 25, caractérisée en ce que la teneur en agent(s) oxydant(s) représente 0,1 à 30% en poids par rapport au poids de la composition oxydante, de préférence 0,5 à 20% en poids par rapport à la même référence.
28. Procédé de coloration de fibres kératiniques, comprenant successivement les étapes suivantes :
- a) on applique sur les fibres kératiniques une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 et éventuellement une composition oxydante, celles-ci étant mélangées extemporanément avant l'emploi ou appliquées successivement ;
 - b) on laisse reposer pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée
 - c) on rince les fibres kératiniques pour en éliminer la composition selon l'invention et éventuellement la composition oxydante ;
 - d) on lave éventuellement les fibres kératiniques, on les rince ;
 - e) on sèche éventuellement lesdites fibres.
29. Dispositif pour la coloration de fibres kératiniques, comprenant au moins deux compartiments, l'un d'eux comprenant une composition selon l'une des revendications 1 à 23, l'autre comprenant une composition oxydante comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant.



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

N° d'enregistrement
national

FA 635741
FR 0350061

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
X	US 2001/008031 A1 (CANNELL DAVID W ET AL) 19 juillet 2001 (2001-07-19) * alinéas [0001],[0017],[0033],[0042]; exemple 7 *	1-29	A61K7/13	
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 03, 30 mars 2000 (2000-03-30) & JP 11 343217 A (LION CORP), 14 décembre 1999 (1999-12-14) * abrégé * * exemples 2-4,7-9 *	1-29		
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 361 (C-459), 25 novembre 1987 (1987-11-25) & JP 62 132814 A (SANSHIDOU SEIYAKU KK), 16 juin 1987 (1987-06-16) * abrégé * * page 118; tableau 1 *	1-29		
X	--- FR 2 814 943 A (OREAL) 12 avril 2002 (2002-04-12) * revendication 8 *	1-29		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
X	--- WO 94 04125 A (REVLON CONSUMER PROD CORP) 3 mars 1994 (1994-03-03) * page 2, ligne 24-27; revendication 2 *	1-29		A61K
X	--- US 5 804 172 A (AULT FREDERICK K) 8 septembre 1998 (1998-09-08)	1-29		
Y	* colonne 1, ligne 20-25,54-61 * * colonne 2, ligne 17-20,40-44 * * colonne 4, ligne 1-7 * --- -/--	1-29		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
27 novembre 2003		Sala-Jung, N		
<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>		

2

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 635741
FR 0350061

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 666 712 A (HOLLENBERG DETLEF ET AL) 19 mai 1987 (1987-05-19) * colonne 1, ligne 52-60 * * colonne 2, ligne 11-58; exemple 6 * ---	1-29	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
X	WO 01 97755 A (HENKEL KGAA ;KLEEN ASTRID (DE)) 27 décembre 2001 (2001-12-27) * page 1-2 * * page 8, ligne 1,2 * * page 10, ligne 29 - page 11, ligne 9 * ---	1-29	
X	US 5 616 150 A (HOEFFKES HORST ET AL) 1 avril 1997 (1997-04-01) * colonne 2, ligne 3 - colonne 3, ligne 30 * * colonne 4, ligne 41-55 * ---	1-29	
Y	FR 2 100 198 A (ATLAS CHEM IND) 17 mars 1972 (1972-03-17) * page 1, ligne 22-27 * * page 4 * * tableaux 1-3 * -----	1-29	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 novembre 2003		Sala-Jung, N	
<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>	

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0350061 FA 635741**

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 27-11-2003

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2001008031 A1	19-07-2001	AU 763972 B2	07-08-2003
		AU 9181198 A	08-03-1999
		BR 9811974 A	15-08-2000
		CA 2300125 A1	25-02-1999
		CN 1267212 T	20-09-2000
		EP 1028701 A2	23-08-2000
		WO 9908650 A2	25-02-1999
		JP 2001515023 T	18-09-2001
		ZA 9807466 A	13-08-1999

JP 11343217 A	14-12-1999	AUCUN	

JP 62132814 A	16-06-1987	JP 2095750 C	02-10-1996
		JP 7116014 B	13-12-1995

FR 2814943 A	12-04-2002	FR 2814943 A1	12-04-2002
		CA 2394006 A1	18-04-2002
		EP 1229892 A1	14-08-2002
		WO 0230375 A1	18-04-2002
		US 2003163878 A1	04-09-2003

WO 9404125 A	03-03-1994	AU 5086193 A	15-03-1994
		MX 9305124 A1	31-05-1994
		WO 9404125 A1	03-03-1994
		ZA 9306162 A	17-03-1994

US 5804172 A	08-09-1998	AT 205075 T	15-09-2001
		AU 3249293 A	19-07-1993
		CA 2125691 A1	24-06-1993
		DE 69232049 D1	11-10-2001
		DE 69232049 T2	06-06-2002
		EP 0679078 A1	02-11-1995
		WO 9311737 A1	24-06-1993

US 4666712 A	19-05-1987	DE 3239296 A1	14-06-1984
		AT 22654 T	15-10-1986
		DE 3366659 D1	13-11-1986
		EP 0107159 A1	02-05-1984
		JP 59093017 A	29-05-1984

WO 0197755 A	27-12-2001	DE 10030313 A1	03-01-2002
		DE 10120305 A1	31-10-2002
		AU 6395501 A	02-01-2002
		AU 6605701 A	02-01-2002
		AU 6753301 A	02-01-2002
		AU 7567601 A	02-01-2002

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 0350061 FA 635741**

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 27-11-2003

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 0197755 A		AU 8573301 A	02-01-2002
		WO 0197755 A2	27-12-2001
		WO 0197756 A2	27-12-2001
		WO 0197760 A1	27-12-2001
		WO 0197763 A2	27-12-2001
		WO 0197757 A2	27-12-2001
		EP 1292263 A2	19-03-2003
		EP 1292264 A2	19-03-2003
		EP 1292265 A1	19-03-2003
		EP 1292270 A1	19-03-2003
		EP 1292266 A2	19-03-2003
		US 2003167578 A1	11-09-2003
		US 2003143167 A1	31-07-2003
		US 2003113280 A1	19-06-2003
		US 2003135936 A1	24-07-2003
US 5616150 A	01-04-1997	DE 4314317 A1	03-11-1994
		AT 154509 T	15-07-1997
		DE 59403193 D1	24-07-1997
		DK 695162 T3	26-01-1998
		WO 9424988 A1	10-11-1994
		EP 0695162 A1	07-02-1996
		ES 2105707 T3	16-10-1997
		GR 3024067 T3	31-10-1997
		JP 8509478 T	08-10-1996
FR 2100198 A	17-03-1972	CA 946598 A1	07-05-1974
		DE 2132509 A1	05-01-1972
		FR 2100198 A5	17-03-1972
		GB 1304979 A	31-01-1973
		IT 1000014 B	30-03-1976
		JP 53043908 B	24-11-1978
		US 3696044 A	03-10-1972