

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 146 068

21 N° d'enregistrement national : 23 03611

51 Int Cl⁸ : A 61 K 8/72 (2023.01), A 61 K 8/36, 8/37, 8/41, 8/34, A 61 Q 5/10

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 12.04.23.

30 Priorité : 27.02.23 IB PCT/CN2023/078427.

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.08.24 Bulletin 24/35.

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 :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : MA Jingmiao, ZHOU Hao, WU Yanan et LIU Zhibing.

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

74 Mandataire(s) : Lavoix.

54 COMPOSITION DE COLORANT POUR LA TEINTURE DES FIBRES DE KÉRATINE ET NÉCESSAIRE DE TEINTURE CONTENANT CELLE-CI.

57 COMPOSITION DE COLORANT POUR LA TEINTURE DES FIBRES DE KÉRATINE ET NÉCESSAIRE DE TEINTURE CONTENANT CELLE-CI

La présente invention concerne une composition de colorant pour la teinture des fibres de kératine, en particulier des cheveux, comprenant

(i) au moins une teinture oxydative choisie parmi les bases d'oxydation, facultativement en combinaison avec un ou plusieurs coupleurs ;

(ii) au moins un polymère gélifiant hydrophile choisi parmi les copolymères acryliques anioniques ;

(iii) de 10 % en poids à 50 % en poids d'au moins une substance grasse polaire liquide ayant une valeur d'indice de polarité inférieure à 26 mN/m, par rapport au poids total de la composition de colorant ; et

(iv) un système de tensioactifs, comprenant au moins un tensioactif choisi dans le groupe consistant en des tensioactifs non ioniques qui sont différents de ladite substance grasse polaire liquide, des tensioactifs amphotères et des tensioactifs anioniques.

Figure pour l'abrégé : néant

FR 3 146 068 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION DE COLORANT POUR LA TEINTURE DES FIBRES DE KÉRATINE ET NÉCESSAIRE DE TEINTURE CONTENANT CELLE-CI

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne une composition de colorant pour la teinture des fibres de kératine, en particulier des cheveux, et un nécessaire de teinture comprenant ladite composition de colorant et une composition de révélateur.

CONTEXTE

[0002] De nombreuses personnes cherchent depuis longtemps à modifier la couleur de leurs cheveux, et en particulier à les teindre, par exemple, pour masquer leurs cheveux gris. Le produit de teinture peut comprendre à la fois au moins une composition de colorant et au moins une composition de révélateur. Pour une meilleure utilisation, la composition de colorant et la composition de révélateur peuvent être placées respectivement dans un emballage à compartiments multiples et sont mélangées immédiatement avant utilisation.

[0003] Lors de l'utilisation de produits de teinture capillaire (utilisation à domicile), les consommateurs s'attendent souvent à une bonne performance de couleur avec une facilité d'application, notamment pour les produits de teinture dans lesquels la composition de colorant et/ou la composition de révélateur sont sous forme de crème.

[0004] Par conséquent, il existe un besoin pour les produits de teinture avec une bonne performance de couleur et une facilité d'application, même pour les produits de teinture dans lesquels la composition de colorant et/ou la composition de révélateur sont sous forme de crème.

Résumé de l'invention

[0005] La présente invention vise à fournir une composition de colorant pour la teinture des fibres de kératine, qui a une bonne stabilité même en étant stockée à une température élevée, par exemple, 45 °C, pendant une longue période, par exemple 2 mois, contribue à la facilité d'application sur les fibres de kératine et assure une bonne performance de coloration après application, même pour la composition de colorant sous forme de crème.

[0006] Selon le premier aspect, la présente invention concerne une composition de colorant pour la teinture des fibres de kératine, en particulier des cheveux, comprenant

[0007] (i) au moins une teinture oxydative choisie parmi les bases d'oxydation, facultativement en combinaison avec un ou plusieurs coupleurs ;

[0008] (ii) au moins un polymère gélifiant hydrophile choisi parmi les copolymères

acryliques anioniques ;

- [0009] (iii) de 10 % en poids à 50 % en poids d'au moins une substance grasse polaire liquide ayant une valeur d'indice de polarité inférieure à 26 mN/m, par rapport au poids total de la composition de colorant ; et
- [0010] (iv) un système de tensioactif, comprenant au moins un tensioactif choisi dans le groupe consistant en des tensioactifs non ioniques qui sont différents de ladite substance grasse polaire liquide, des tensioactifs amphotères, tensioactifs anioniques et leur mélange.
- [0011] Selon le deuxième aspect, la présente invention concerne un nécessaire de teinture, comprenant (a) une composition de colorant telle que définie ci-dessus, et (b) une composition de révélateur comprenant au moins un agent oxydant.
- [0012] Selon le troisième aspect, la présente invention concerne un processus de teinture des fibres de kératine, en particulier des cheveux, à l'aide du nécessaire de teinture tel que défini ci-dessus, comprenant le mélange de la composition de colorant et de la composition de révélateur immédiatement avant utilisation, et l'application du mélange résultant sur les fibres de kératine.
- [0013] D'autres sujets et caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description détaillée et des exemples qui suivent.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

- [0014] Dans ce qui suit et sauf indication contraire, les limites d'une plage de valeurs sont incluses dans cette plage, en particulier dans les expressions « entre...et... » et « de... à .. » .
- [0015] Les articles « un » et « une » , tels qu'utilisés ici, signifient un(e) ou plusieurs lorsqu'ils sont appliqués à toute particularité dans des modes de réalisation de la présente invention décrits dans le mémoire descriptif et les revendications. L'utilisation de « un » et « une » ne limite pas la signification à une seule particularité, à moins qu'une telle limite ne soit spécifiquement énoncée. Par ailleurs, l'expression « au moins un(e) » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un(e) ou plusieurs ».
- [0016] Dans l'ensemble de la présente demande, le terme « comprenant » doit être interprété comme englobant toutes les particularités spécifiquement mentionnées ainsi que des particularités facultatives, supplémentaires, non spécifiées. Telle qu'utilisée ici, l'utilisation du terme « comprenant » divulgue également le mode de réalisation dans lequel aucune particularité matérielle autre que les particularités spécifiquement mentionnées n'est présente (tel que « consistant essentiellement en » ou « consistant en »). Dans le cas de « consistant essentiellement en », toute composition, tout matériau et/ou

composant supplémentaire qui affecte matériellement les caractéristiques fondamentales et novatrices sont exclus d'un tel mode de réalisation, mais toute composition, tout matériau et/ou composant qui n'affecte pas matériellement les caractéristiques fondamentales et novatrices peuvent être inclus dans le mode de réalisation.

[0017] Le terme « environ » désignant une certaine valeur est censé désigner une plage à $\pm 5\%$ la valeur. À titre d'exemple, l'expression « environ 100 » désigne une plage de 100 ± 5 , c'est-à-dire la plage de 95 à 105. En général, lorsque le terme « environ » est utilisé, on peut s'attendre à ce que des résultats ou effets similaires selon la divulgation puissent être obtenus dans une plage à $\pm 5\%$ la valeur indiquée.

[0018] Le terme « fibre(s) de kératine », tel qu'utilisé ici, désigne les cheveux, cils, sourcils ou poils du corps. Préférentiellement, la ou les fibres de kératine désignent les cheveux.

Composition de colorant

[0019] La composition de colorant selon la présente invention peut comprendre au moins une teinture oxydative, au moins un polymère gélifiant hydrophile, un système tensioactif, au moins une substance grasse polaire liquide et au moins un solvant.

Teinture Oxydative

[0020] La teinture oxydative de la présente invention est généralement choisie parmi les bases d'oxydation, facultativement combinées à un ou plusieurs coupleurs.

[0021] Préférentiellement, la teinture oxydative comprend une ou plusieurs bases d'oxydation.

[0022] Les bases d'oxydation peuvent être choisies notamment parmi les *p*-phénylènediamines, les bis(phényl)alkylènediamines, les *p*-aminophénols, les *o*-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition, et leurs mélanges.

[0023] Parmi les *p*-phénylènediamines, les exemples suivants peuvent être cités incluent *p*-phénylènediamine, *p*-tolylènediamine, 2-chloro-*p*-phénylènediamine, 2-méthyl-*p*-phénylènediamine (CI 76042), 3-méthyl-*p*-phénylènediamine, 2-méthoxyméthyl-*p*-phénylènediamine, 4-méthyl-*p*-phénylènediamine, 2,3-diméthyl-*p*-phénylènediamine, 2,6-diméthyl-*p*-phénylènediamine, 2,6-diéthyl-*p*-phénylènediamine, 2,5-diméthyl-*p*-phénylènediamine, *N,N*-diméthyl-*p*-phénylènediamine, *N,N*-diéthyl-*p*-phénylènediamine, *N,N*-dipropyl-*p*-phénylènediamine, 4-amino-*N,N*-diéthyl-3-méthylaniline, *N,N*-bis(2-hydroxyéthyl)-*p*-phénylènediamine, 4-*N,N*-bis(-hydroxyéthyl)amino-2-méthylaniline, 4-*N,N*-bis(-hydroxyéthyl)amino-2-chloroaniline, 2-hydroxyéthyl-*p*-phénylènediamine, 2-fluoro-*p*-phénylènediamine, 2-isopropyl-*p*-phénylènediamine, *N*-(hydroxypropyl)-*p*-phénylènediamine, 2-hydroxyméthyl-*p*-phénylènediamine, *N,N*-diméthyl-3-méthyl-*p*-phénylènediamine, *N,N*-(éthyl-hydroxyéthyl)-*p*-phénylènediamine, *N*-

(-,dihydroxypropyl)-*p*-phénylènediamine, *N*-(4'-aminophényl)-*p*-phénylènediamine, *N*-phényl-*p*-phénylènediamine, 2-hydroxyéthylloxy-*p*-phénylènediamine, 2-acétyllaminoéthylloxy-*p*-phénylènediamine, *N*-(-méthoxyéthyl)-*p*-phénylènediamine, 4-aminophénylpyrrolidine, 2-thiényl-*p*-phénylènediamine, 2-hydroxyéthylamino-5-aminotoluène et 3-hydroxy-1-(4'-aminophényl)pyrrolidine, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

- [0024] Parmi les *p*-phénylènediamines citées ci-dessus, *p*-phénylènediamine, *p*-tolylènediamine, 2-isopropyl-*p*-phénylènediamine, 2-hydroxyéthyl-*p*-phénylènediamine, 2-hydroxyéthylloxy-*p*-phénylènediamine, 2,6-diméthyl-*p*-phénylènediamine, 2,6-diéthyl-*p*-phénylènediamine, 2,3-diméthyl-*p*-phénylènediamine, *N,N*-bis(-hydroxyéthyl)-*p*-phénylènediamine, 2-chloro-*p*-phénylènediamine et 2-acétylaminoéthylloxy-*p*-phénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide, sont particulièrement préférés.
- [0025] Parmi les bis(phényl)alkylènediamines, les exemples qui peuvent être cités incluent *N,N'*-bis(-hydroxyéthyl)-*N,N'*-bis(4'-aminophényl)-1,3-diaminopropanol, *N,N'*-bis(-hydroxyéthyl)-*N,N'*-bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, *N,N'*-bis(4'-aminophényl)tétraméthylènediamine, *N,N'*-bis(-hydroxyéthyl)-*N,N'*-bis(4'-aminophényl)tétraméthylènediamine, *N,N'*-bis(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, *N,N'*-bis(éthyl)-*N,N'*-bis(4'-amino-3'-méthylphényl)éthylènediamine, 1,8-bis(2,5-diaminophénoxy)-3,6-dioxaoctane et leurs sels d'addition.
- [0026] Parmi les *p*-aminophénols, les exemples qui peuvent être cités incluent *p*-aminophénol, 4-amino-3-méthylphénol, 4-amino-3-fluorophénol, 4-amino-3-chlorophénol, 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, 4-amino-2-méthylphénol, 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, 4-amino-2-aminométhylphénol, 4-amino-2-(-hydroxyéthyl-aminométhyl)phénol et 4-amino-2-fluorophénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- [0027] Parmi les *o*-aminophénols, les exemples qui peuvent être cités incluent 2-aminophénol, 2-amino-5-méthylphénol, 2-amino-6-méthylphénol et 5-acétamido-2-aminophénol, et leurs sels d'addition.
- [0028] Parmi les bases hétérocycliques, les exemples qui peuvent être cités incluent les dérivés de pyridine, les dérivés de pyrimidine et les dérivés de pyrazole.
- [0029] Parmi les dérivés de pyridine qui peuvent être cités figurent les composés décrits, par exemple, dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, par exemple 2,5-diaminopyridine, 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-aminopyridine et 3,4-diaminopyridine, et leurs sels d'addition.
- [0030] D'autres bases d'oxydation de pyridine qui sont utiles dans la présente divulgation sont les bases d'oxydation de 3-aminopyrazolo[1,5-*a*]pyridine ou leurs sels d'addition

décrites, par exemple, dans la demande de brevet FR 2 801 308. Des exemples qui peuvent être cités incluent pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, 2-(acétylamino)pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, 2-(morpholin-4-yl)pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, acide 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridine-2-carboxylique, 2-méthoxypyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)méthanol, 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)éthanol, 2-(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)éthanol, (3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-2-yl)méthanol, 3,6-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, 3,4-diaminopyrazolo[1,5-a]pyridine, pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine, 7-(morpholin-4-yl)pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine, 5-(morpholin-4-yl)pyrazolo[1,5-a]pyrid-3-ylamine, 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-5-yl)(2-hydroxyéthyl)amino]éthanol, 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyrid-7-yl)(2-hydroxyéthyl)amino]éthanol, 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-5-ol, 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-4-ol, 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-6-ol, 3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-7-ol et leurs sels d'addition.

[0031] Parmi les dérivés de pyrimidine qui peuvent être mentionnés figurent les composés décrits, par exemple, dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375, ou la demande de brevet WO 96/15765, tels que 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'un équilibre tautomère existe.

[0032] Parmi les dérivés du pyrazole qui peuvent être cités figurent les composés décrits dans les brevets DE 3843892 et DE 4133957 et les demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988, par exemple 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, 4,5-diamino-1-(-hydroxyéthyl)pyrazole, 3,4-diaminopyrazole, 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)pyrazole, 4,5-diamino-1,3-diméthylpyrazole, 4,5-diamino-3-méthyl-1-phénylpyrazole, 4,5-diamino-1-méthyl-3-phénylpyrazole, 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazinopyrazole, 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthylpyrazole, 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthylpyrazole, 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthylpyrazole, 4,5-diamino-1-(-hydroxyéthyl)-3-méthylpyrazole, 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthylpyrazole, 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)pyrazole, 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthylpyrazole, 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthylpyrazole,

- 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropylpyrazole,
 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropylpyrazole,
 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthylpyrazole, 3,4,5-triaminopyrazole,
 1-méthyl-3,4,5-triaminopyrazole, 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylaminopyrazole et
 3,5-diamino-4-(-hydroxyéthyl)amino-1-méthylpyrazole, et leurs sels d'addition.
 4,5-Diamino-1-(-méthoxyéthyl)pyrazole peut également être utilisé.
- [0033] Préférentiellement, un 4,5-diaminopyrazole, et plus préférentiellement un
 4,5-diamino-1-(-hydroxyéthyl)pyrazole et/ou un sel de celui-ci est utilisé.
- [0034] Les dérivés de pyrazole qui peuvent également être cités incluent les diamino-*N,N*-
 dihydropyrazolopyrazolones et notamment celles décrites dans la demande de brevet
 FR-A-2 886 136, telles que les composés suivants et les sels d'addition de ceux-ci :
- 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-éthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-isopropylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-(pyrrolidine-1-yl)-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 4,5-diamino-1,2-diméthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one,
 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one,
 4,5-diamino-1,2-bis(2-hydroxyéthyl)-1,2-dihydropyrazol-3-one,
 2-amino-3-(2-hydroxyéthyl)amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2-amino-3-diméthylamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one,
 2,3-diamino-5,6,7,8-tétrahydro-1H,6H-pyridazino[1,2-a]pyrazol-1-one,
 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidine-1-yl)-1,2-dihydropyrazol-3-one,
 4-amino-5-(3-diméthylaminopyrrolidine-1-yl)-1,2-diéthyl-1,2-dihydropyrazol-3-one
 ou 2,3-diamino-6-hydroxy-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one.
- [0035] On utilisera préférentiellement
 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou l'un de ses sels.
- [0036] Les bases hétérocycliques qui seront préférentiellement utilisées incluent
 4,5-diamino-1-(-hydroxyéthyl)pyrazole et/ou
 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one et/ou un de leur sel.
- [0037] La teinture oxydative peut également comprendre un ou plusieurs coupleurs, qui
 peuvent être choisis parmi ceux conventionnellement utilisés pour la teinture des fibres
 de kératine.
- [0038] Parmi ces coupleurs, on peut citer notamment les *m*-phénylènediamines, les *m*-
 aminophénols, les *m*-diphénols, les coupleurs à base de naphtalène, les coupleurs hété-
 rocycliques, ainsi que leurs sels d'addition, et leurs mélanges.
- [0039] Les exemples qui peuvent être cités incluent 1,3-dihydroxybenzène,
 1,3-dihydroxy-2-méthylbenzène, 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène,
 2,4-diamino-1-(-hydroxyéthyl)oxy)benzène,

2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, 1,3-diaminobenzène, 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy)propane, 3-uréidoaniline, 3-uréido-1-diméthylaminobenzène, sésamol, 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, -naphtol, 2-méthyl-1-naphtol, 6-hydroxyindole, 4-hydroxyindole, 4-hydroxy-N-méthylindole, 2-amino-3-hydroxypyridine, 6-hydroxybenzomorpholine, 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylènedioxybenzène, 2,6-bis(β -hydroxyéthylamino)toluène, 6-hydroxyindoline, hydroxyéthyl-3,4-méthylènedioxyaniline, 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, 1-H-3-méthylpyrazol-5-one, 1-phényl-3-méthylpyrazol-5-one, 2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, 2,6-diméthyl[3,2-c]-1,2,4-triazole et 6-méthylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, leurs sels d'addition avec un acide et leurs mélanges, tels que leur chlorhydrate ou dichlorhydrate, par exemple dichlorhydrate de 1- β -hydroxyéthoxy-2,4-diamino-benzène (2,4-diaminophénoxyéthanol HCl).

[0040] En général, les sels d'addition des bases d'oxydation et coupleurs qui peuvent être utilisés dans le contexte de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que chlorhydrates, bromhydrates, sulfates, citrates, succinates, tartrates, lactates, tosylates, benzènesulfonates, phosphates et acétates.

[0041] Selon la présente invention, la ou les bases d'oxydation sont présentes en une quantité allant d'environ 0,1 % en poids à environ 15,0 % en poids, préférentiellement d'environ 0,5 % en poids à environ 10,0 % en poids, ou d'environ 1,0 % en poids % à environ 5,0 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.

[0042] Selon la présente invention, le ou les coupleurs, s'ils sont présents, sont présents en une quantité allant d'environ 0,1 % en poids à environ 15,0 % en poids, préférentiellement d'environ 0,5 % en poids à environ 10,0 % en poids, ou d'environ 1,0 % en poids % à environ 5,0 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.

Polymère gélifiant hydrophile (aqueux)

[0043] La composition de la présente invention comprend au moins un polymère gélifiant hydrophile choisi parmi les copolymères acryliques anioniques.

[0044] Selon la présente invention, l'expression « polymère gélifiant hydrophile » désigne un polymère capable d'épaissir un milieu aqueux. Préférentiellement, le polymère épaississant a, à 1 % dans l'eau ou un mélange eau/alcool à 50/50 en poids à 25 °C, une viscosité supérieure à 100 centipoises à un taux de cisaillement de 1 s⁻¹. Ces viscosités peuvent être mesurées à l'aide en particulier de viscosimètres ou de rhéomètres à géométrie cône-plan.

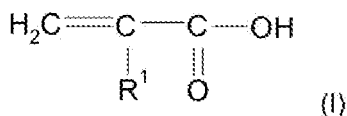
[0045] Aux fins de la présente invention, le terme « copolymère acrylique » désigne un

polymère résultant de la copolymérisation d'au moins deux monomères chimiquement différents, dont au moins un est choisi parmi des acides carboxyliques insaturés, préférentiellement l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique.

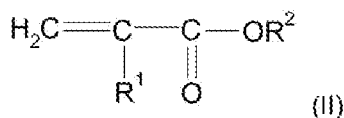
- [0046] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les copolymères acryliques anioniques sont choisis parmi :
- [0047] - les copolymères anioniques dérivés d'au moins un acide carboxylique insaturé et d'au moins un ester d'acide carboxylique insaturé et d'un monoalcool comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ;
- [0048] - les copolymères acryliques associatifs anioniques, et
- [0049] - leurs mélanges.
- [0050] Aux fins de la présente invention, le terme « polymère associatif » désigne un homopolymères amphiphile qui est capable, en milieu aqueux, de se combiner de manière réversible avec lui-même ou avec d'autres molécules. Il comprend généralement, dans sa structure chimique, au moins une région ou un groupe hydrophile et au moins une région ou un groupe hydrophobe.
- [0051] L'expression « groupe hydrophobe » désigne un groupe ou un polymère portant une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée et linéaire ou ramifiée. Lorsqu'il désigne un groupe à base d'hydrocarbures, le groupe hydrophobe comprend au moins 8 atomes de carbone, préférentiellement de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 24 atomes de carbone et préférentiellement de 16 à 22 atomes de carbone. Préférentiellement, le groupe hydrophobe à base d'hydrocarbures provient d'un composé monofonctionnel. À titre d'exemple, le groupe hydrophobe peut être dérivé d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique ou l'alcool décylrique, ou bien d'un alcool gras polyalkyléné, tel que stéaréth-100. Il peut également désigner un polymère à base d'hydrocarbures, par exemple le polybutadiène.
- [0052] Dans le contexte de l'invention, le ou les copolymères anioniques dérivés d'au moins un acide carboxylique insaturé et d'au moins un ester d'un acide carboxylique insaturé et d'un monoalcool comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone sont différents du ou des copolymères acryliques associatifs anioniques.
- [0053] Le ou les copolymères anioniques dérivés d'au moins un acide carboxylique insaturé et d'au moins un ester d'un acide carboxylique insaturé et d'un monoalcool comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone sont des copolymères comprenant, parmi leurs monomères, un ou plusieurs acides carboxyliques insaturés, qui sont plus particulièrement α,β -monoéthyléniquement insaturés, et un ou plusieurs esters d'un acide carboxylique insaturé, qui sont plus particulièrement α,β -monoéthyléniquement insaturés, et d'un monoalcool comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4

atomes de carbone.

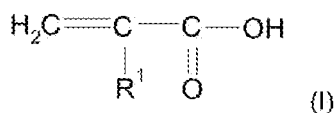
- [0054] Plus particulièrement, l'acide carboxylique insaturé, qui est en particulier α,β -monoéthyléniquement insaturé, est un monomère correspondant à la formule (I) ci-dessous :



- [0055] dans laquelle R^1 désigne H ou CH_3 ou C_2H_5 , ce qui correspond à des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique.
- [0056] Préférentiellement, l'autre ester monomérique d'un acide carboxylique insaturé et d'un monoalcool comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone est un monomère de formule (II) ci-dessous :

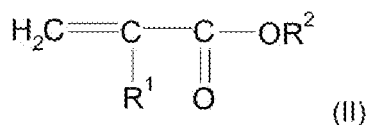


- [0057] dans laquelle R^1 désigne H ou CH_3 ou C_2H_5 (c'est-à-dire des motifs acrylate, méthacrylate ou éthacrylate) et préférentiellement H (motifs acrylate) ou CH_3 (motifs méthacrylate), et R^2 désigne un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0058] En tant qu'esters d'un acide carboxylique insaturé et d'un monoalcool gras comprenant de 1 à 6 atomes de carbone selon la formule (II), on peut citer plus particulièrement acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de propyle et acrylate de butyle, et les méthacrylates correspondants, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de propyle et méthacrylate de butyle.
- [0059] Selon un mode de réalisation, ces copolymères anioniques peuvent être réticulés, par exemple, avec un agent de réticulation, qui est un monomère polyéthylénique insaturé copolymérisable bien connu, par exemple phtalate de diallyle, (méth)acrylate d'allyle, divinylbenzène, (poly)diméthacrylate d'éthylène glycol ou méthylènebisacrylamide.
- [0060] Parmi les copolymères anioniques de ce type, on utilisera plus particulièrement les polymères constitués des monomères suivants :
- [0061] d'un acide carboxylique insaturé, en particulier α,β -monoéthyléniquement insaturé, correspondant à la formule (I) ci-dessous :



- [0062] dans laquelle R^1 désigne H ou CH_3 ou C_2H_5 , ce qui correspond à des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et
- [0063] (ii) d'un ester d'un acide carboxylique insaturé et d'un monoalcool comprenant de 1

à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, de formule (II) ci-dessous :



[0064] dans laquelle R¹ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅ (c'est-à-dire des motifs acrylate, méthacrylate ou éthacrylate) et préférentiellement H (motifs acrylate) ou CH₃ (motifs méthacrylate), et R² désigne un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone,

[0065] (iii) et facultativement un agent de réticulation qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, tel que phtalate de diallyle, (méth)acrylate d'allyle, divinylbenzène, (poly)diméthacrylate d'éthylène glycol et méthylènebisacrylamide.

[0066] Des exemples de copolymères anioniques tels que définis ci-dessus sont le copolymère réticulé d'acide acrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous le nom commercial Aculyn 33 par la société Rohm & Haas, qui est en dispersion aqueuse contenant 28 % en poids de matière active, le copolymère réticulé acide méthacrylique/acrylate d'éthyle sous la forme d'une dispersion aqueuse à 30 % en poids (nom INCI : Acrylates Copolymer) vendu sous le nom Carbopol Aqua SF-1 Polymer par la société Lubrizol, et le copolymère d'acide (méth)acrylique et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄ vendu sous le nom Synthalen W400 par la société 3V Sigma, à 30 % en poids de matière active dans l'eau.

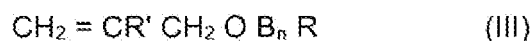
[0067] Préférentiellement, ces copolymères anioniques sont choisis parmi les copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄, et mieux encore parmi les copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate d'éthyle.

[0068] Parmi les copolymères acryliques associatifs anioniques qui peuvent être utilisés dans le contexte de l'invention, on peut citer :

[0069] (1) les copolymères dérivés de la polymérisation de :

[0070] (i) l'acide (méth)acrylique,

[0071] (ii) un monomère de formule (III) ci-dessous :



[0072] dans laquelle R' désigne H ou CH₃, B désigne le groupe éthylèneoxy (-CH₂-CH₂-O-), n vaut zéro ou désigne un entier allant de 1 à 100 (notamment de 5 à 15) et R désigne un groupe à base d'hydrocarbures choisi parmi les groupes alkyle, arylakyle, aryle, alkylaryle et cycloalkyle comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, préférentiellement de 10 à 24 atomes de carbone et encore plus particulièrement de 16 à 20 atomes de

carbone.

[0073] Un monomère de formule (III) qui est plus particulièrement préféré est un monomère dans lequel R' désigne H, n est égal à 10 et R désigne un groupe stéaryle (C18).

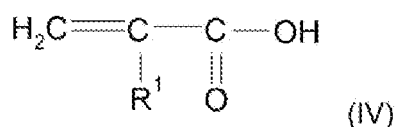
[0074] Ces polymères associatifs anioniques sont décrits dans le brevet EP-0 216 479.

[0075] Parmi ces polymères associatifs anioniques, ceux qui sont particulièrement préférés sont les polymères formés de 20 % à 60 % en poids d'acide (méth)acrylique, de 5 % à 60 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄, de 2 % à 50 % en poids de monomère de formule (III), et de 0 à 1 % en poids d'un agent de réticulation qui est un monomère polyéthylénique insaturé copolymérisable bien connu, par exemple, phtalate de diallyle, (méth)acrylate d'allyle, divinylbenzène, (poly)diméthacrylate d'éthylèneglycol et méthylènebisacrylamide.

[0076] Parmi ces derniers polymères, la préférence est donnée le plus particulièrement aux terpolymères d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et d'allyl éther d'alcool stéarylique polyoxyéthyléné contenant 10 mol d'oxyde d'éthylène (nom INCI : Steareth-10 allyl ether/acrylates copolymersteareth-10), notamment dans des proportions de poids respectives de 40/50/10, tel que le produit vendu sous le nom Salcare SC 80 par la société Ciba ;

[0077] (2) les polymères associatifs comprenant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique éthylénique insaturé et au moins un motif hydrophobe de (C₁₀-C₃₀)alkyl ester de type acide carboxylique insaturé.

[0078] Préférentiellement, ces polymères sont choisis parmi les copolymères de (i) un monomère de formule (IV) ci-dessous :



[0079] dans laquelle R¹ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅, et de (ii) un monomère de formule (V) suivante (monomère de (C₁₀-C₃₀)alkyl ester de type acide carboxylique insaturé) :



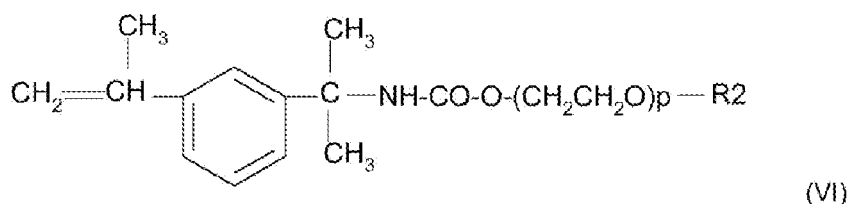
[0080] dans laquelle R¹ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅ et préférentiellement H ou CH₃, R³ désigne un groupe alkyle en C₁₀-C₃₀ et préférentiellement en C₁₂-C₂₂.

[0081] Dans ce polymère, le monomère (IV) constitue le motif hydrophile et le monomère (V) constitue le motif hydrophobe.

[0082] Les (C₁₀-C₃₀)alkyl esters d'acides carboxyliques insaturés comprennent, par exemple, (méth)acrylate de lauryle, (méth)acrylate de stéaryle, (méth)acrylate de décyle, (méth)acrylate d'isodécyle et (méth)acrylate de dodécyle.

[0083] Les polymères anioniques de ce type sont décrits et préparés, par exemple, selon les brevets US 3 915 921 et US 4 509 949.

- [0084] Parmi les polymères associatifs anioniques de ce type qui seront utilisés plus particulièrement, on trouve des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :
- [0085] (i) l'acide acrylique,
- [0086] (ii) un ester de formule (V) décrit ci-dessus dans laquelle R^1 désigne H ou CH_3 et R^3 désigne un groupe alkyle contenant de 12 à 22 atomes de carbone,
- [0087] (iii) et facultativement un agent de réticulation qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, tel que phtalate de diallyle, (méth)acrylate d'allyle, divinylbenzène, (poly)diméthacrylate d'éthylène glycol et méthylènebisacrylamide.
- [0088] Parmi les polymères associatifs anioniques de ce type, on utilisera plus particulièrement :
- [0089] ceux constitués de 95 % à 60 % en poids d'acide acrylique, 4 % à 40 % en poids d'acrylate d'alkyle en C_{10} - C_{30} , et 0 à 6 % en poids d'un monomère polymérisable de réticulation, ou en variante ceux constitués de 98 % à 96 % en poids d'acide acrylique, 1 % à 4 % en poids d'acrylate d'alkyle en C_{10} - C_{30} et 0,1 % à 0,6 % en poids d'un monomère polymérisable de réticulation tel que ceux décrits précédemment.
- [0090] Parmi les polymères susmentionnés, ceux qui sont le plus particulièrement préférés sont les produits vendus par la société Lubrizol sous les noms commerciaux Pemulen TR1, Pemulen TR2, Carbopol 1382, Carbopol ETD 2020, Carbopol Ultrez 20 et Carbopol Ultrez 21 (nom INCI : Acrylates/ C_{10-30} alkyl acrylate crosspolymer), et encore plus préférentiellement Pemulen TR1 et Carbopol 1382 ;
- [0091] (3) les terpolymères acryliques comprenant :
- [0092] (a) de 19,5 % à 70 % en poids d'un acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé contenant de 3 à 5 atomes de carbone,
- [0093] (b) de 20 % à 80 % en poids de (méth)acrylates d'alkyle en C_1 - C_4 ,
- [0094] (c) de 0,5 % à 60 % en poids d'un macromonomère uréthane non ionique de formule (VI) ci-dessous :



- [0095] dans laquelle p va de 6 à 150 et R^2 est choisi parmi les radicaux alkyle linéaires comprenant de 18 à 26 et préférentiellement de 20 à 24 atomes de carbone. Préférentiellement, le radical R^2 est un radical bénylène.
- [0096] Ces terpolymères sont décrits en particulier dans la demande de brevet EP-A-0 173 109.

- [0097] L'acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé (a) peut être choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique et acide crotonique. Il s'agit préférentiellement d'acide (méth)acrylique. Préférentiellement, le monomère (a) est de l'acide méthacrylique.
- [0098] Le terpolymère contient un monomère (b) choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C_1 - C_4 tels que (méth)acrylate de méthyle, (méth)acrylate d'éthyle ou (méth)acrylate de butyle. Le monomère (b) est préférentiellement choisi parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle.
- [0099] Ces terpolymères se présentent généralement sous la forme d'une dispersion aqueuse.
- [0100] On utilise préférentiellement un terpolymère d'acide méthacrylique/acrylate de méthyle/condensat d'isocyanate de diméthyl *m*-isopropényle benzyle et d'alcool béhénique polyoxyéthyléné (40 OE) (nom INCI : Polyacrylate-3), tel que le produit vendu sous forme de dispersion aqueuse à 25 % en poids, sous le nom Viscophobe DB 1000 par la société The Dow Chemical Company ;
- [0101] (4) les copolymères d'un acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé et d'un ester d'un acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé et d'un alcool gras en C_{12} - C_{30} polyoxyéthyléné, notamment avec 10 à 50 motifs oxyde d'éthylène, et d'un ester d'un acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé et d'un alcool en C_1 - C_4 .
- [0102] Des exemples de ces copolymères qui peuvent être cités incluent :
- [0103] -polymères d'acide acrylique, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné 20 OE réticulé avec du pentaérythrityl allyl éther ou du triméthylolpropane allyl éther (nom INCI : Acrylates/steareth-20 methacrylate crosspolymer) vendu sous le nom Aculyn 88 Polymer par la société The Dow Chemical Company,
- [0104] -polymères réticulés d'acide acrylique, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate de béhényle polyoxyéthyléné 25 OE (nom INCI : Acrylates/beheneth-25 methacrylate copolymer), tel que le produit vendu sous le nom Novethix L-10 Polymer par la société Lubrizol Advanced Materials, Inc.,
- [0105] -polymères d'acide acrylique, d'acrylate de méthyle et de méthacrylate d'alkyle en C_{12} - C_{24} polyoxyéthyléné 25 OE (nom INCI : Acrylates/palmeth-25 acrylate copolymer), tel que le produit vendu sous le nom Synthalen W2000 L par la société 3V Group,
- [0106] -polymères d'acide méthacrylique, de méthacrylate d'éthyle, de méthacrylate de C_{16} - C_{22} alkyl éther de polyéthylène glycol contenant 25 motifs éthylène glycol, d'éther de 2-(6,6- diméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-en - 2-yl)éthyl méthacrylate et de polypropylène glycol contenant 5 motifs propylène glycol et de polyéthylène glycol contenant 25 motifs éthylène glycol (nom INCI : Polyacrylate-33), tel que le produit vendu sous le nom Rheomer® 33 par la société Rhodia Novecare.

- [0107] - le terpolymère polyoxyéthyléné (20 OE) d'acide acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle (nom INCI : Acrylates/steareth-20 methacrylate copolymer) vendu notamment sous le nom Aculyn 22 par la société The Dow Chemical Company,
- [0108] - le terpolymère polyoxyéthyléné (25 OE) d'acide acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de béhényle (nom INCI : Acrylates/beheneth-25 methacrylate copolymer) vendu notamment sous le nom Aculyn 28 Polymer par la société The Dow Chemical Company ;
- [0109] (5) copolymères d'acide (méth)acrylique, de (méth)acrylate d'alkyle réticulé en C₁-C₄, de méthacrylate de C₁₀-C₃₀ alkyl éther de polyéthylène glycol contenant 25 mol d'oxyde d'éthylène et d'allyl éther de polyéthylène glycol contenant 20 motifs oxyde d'éthylène/polypropylène glycol contenant 5 motifs oxyde de propylène, tels que le produit vendu sous le nom Fixate® PlusPolymer par la société Lubrizol (nom INCI : Polyacrylate-14).
- [0110] Selon un mode de réalisation particulier, les polymères associatifs tels que décrits ci-dessus ont un poids moléculaire moyen en poids inférieur à 500 000 et encore plus préférentiellement inférieur à 100 000, allant préférentiellement de 5000 à 80 000, qui peuvent être mesurés par les procédés connus de l'homme du métier.
- [0111] Préférentiellement, les copolymères acryliques anioniques sont choisis parmi
- [0112] - les copolymères anioniques dérivés d'au moins un acide carboxylique insaturé et d'au moins un ester d'un acide carboxylique insaturé et d'un monoalcool comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, et notamment un copolymère d'acrylates ;
- [0113] - les copolymères acryliques associatifs anioniques, qui sont préférentiellement choisis parmi les copolymères d'un acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé, d'un ester d'un acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé et d'un alcool gras en C₁₂-C₃₀ polyoxyéthyléné, notamment avec 10 à 50 motifs oxyde d'éthylène, et d'un ester d'un acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé et d'un alcool en C₁-C₄ ; et notamment copolymère d'acrylates/méthacrylate de stéareth-20 et copolymère d'acrylates/méthacrylate de béhéneth-25 ; et
- [0114] - leurs mélanges.
- [0115] Plus préférentiellement, le ou les copolymères acryliques anioniques sont choisis parmi les copolymères anioniques dérivés d'au moins un acide carboxylique insaturé et d'au moins un ester d'un acide carboxylique insaturé et d'un monoalcool comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, et en particulier un copolymère d'acrylates.
- [0116] Selon la présente invention, le tensioactif gélifiant hydrophile choisi par des copolymères acryliques anioniques est présent en une quantité allant d'environ 0,5 % en

poids à environ 10,0 % en poids, préférentiellement d'environ 1,0 % en poids à environ 5,0 % en poids, ou d'environ 1,5 % en poids % à environ 3,0 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.

Substances grasses polaires liquides

- [0117] L'expression « substance grasse » désigne un composé organique insoluble dans l'eau à température normale (25 °C) et à pression atmosphérique (750 mmHg) (solubilité inférieure à 5 % et telle qu'inférieure à 1 % et plus encore telle qu'inférieure à 0,1 %). Les substances grasses ont dans leur structure une chaîne d'au moins deux groupes siloxane ou au moins une chaîne hydrocarbonée ayant au moins 6 atomes de carbone. Par ailleurs, les substances grasses sont généralement solubles dans les solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, par exemple dans le chloroforme, l'éthanol, le benzène ou le décaméthylcyclopentasiloxane.
- [0118] En outre, l'expression « substance grasse polaire liquide » désigne la substance grasse qui est liquide à température normale (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mmHg, c'est-à-dire $1,013 \times 10^5$ Pa) et a une valeur d'indice de polarité inférieure à 26 mN/m. L'expression « indice de polarité » désigne la polarité ou la tension de surface (en 10^{-3} Newton/mètre), telle que mesurée par la méthode de l'anneau à l'aide d'un tensiomètre à anneau à 20 °C par rapport à l'air.
- [0119] La substance grasse polaire liquide est, par exemple, choisie parmi les alcools gras, les esters d'acide gras, les esters d'alcool gras, les huiles telles que les huiles végétales, animales et synthétiques non-silicone, les silicones et leurs mélanges. Préférentiellement, la substance grasse polaire liquide est choisie parmi les esters d'acide gras.
- [0120] Des exemples de la substance grasse polaire liquide qui peuvent être cités incluent, sans s'y limiter, palmitate d'isopropyle (25,2 mN/m), octyldodécanol (24,8 mN/m), myristate d'isopropyle (24,2 mN/m), palmitate d'éthylhexyle (23,1 mN/m), disiloxane (22,7 mN/m), stéarate d'isopropyle (21,9 mN/m), triglycéride caprylique/caprique (21,3 mN/m), isostéarate d'isopropyle (21,2 mN/m), huile de jojoba (20,8 mN/m), huile d'arachide (20,5 mN/m), huile d'amande douce (20,3 mN/m), huile de tournesol (19,3 mN/m), oléate de décyle (18,7 mN/m), huile d'avocat (18,3 mN/m), huile d'olive (16,9 mN/m), huile de ricin (13,7 mN/m), huile de fleur de Calendula Officinalis (11,1 mN/m), huile de germe de blé (8,3 mN/m) et leurs mélanges.
- [0121] Selon la présente invention, la substance grasse polaire liquide est présente en une quantité allant d'environ 10 % en poids à environ 50 % en poids, préférentiellement d'environ 15 % en poids à environ 45 % en poids, ou d'environ 20 % en poids % à environ 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.

Système de tensioactif

[0122] La composition de colorant de la présente invention comprend un système de tensioactif, comprenant au moins un tensioactif choisi dans le groupe consistant en des tensioactifs non ioniques qui sont différents de la substance grasse polaire liquide ci-dessus, des tensioactifs amphotères, des tensioactifs anioniques et leurs mélanges.

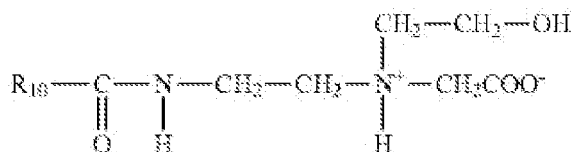
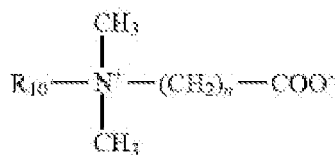
[0123] Préférentiellement, le système de tensioactif comprend au moins un tensioactif non ionique qui est différent de la substance grasse polaire liquide ci-dessus, au moins un tensioactif amphotère et au moins un tensioactif anionique.

Tensioactifs Amphotères

[0124] Les tensioactifs amphotères utiles incluent les bétaines, les alkyl sultaines, les amphotocétates d'alkyle et les amphodiacétates d'alkyle, les amphopropionates d'alkyle et leurs mélanges. Des exemples non limitatifs de tensioactifs amphotères utiles sont fournis ci-dessous.

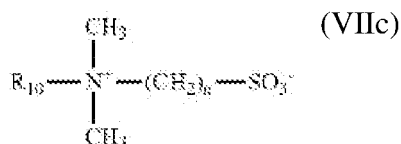
[0125] (a) Bétaines

[0126] Les bétaines utiles incluent celles des formules (VIIa-VIIId) suivantes :

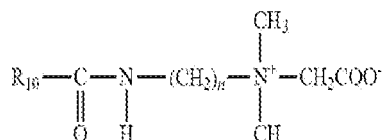


[0127] (VIIa)

[0128] (VIIb)



(XIIIa) (VIIId)



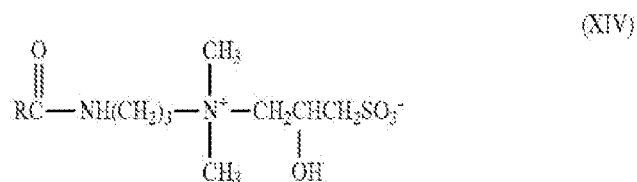
[0129] dans laquelle R_{10} est un groupe alkyle ayant 8 à 18 atomes de carbone ; et n est un nombre entier de 1 à 3.

[0130] Les bétaines particulièrement utiles incluent, par exemple, cocobétaïne, cocamidopropyl bétaine, lauryl bétaine, laurylhydroxy sulfobétaïne, lauryldiméthyl bétaine, cocamidopropyl hydroxysultaine, béhényl bétaine, capryl/capramidopropyl bétaine, lauryl hydroxysultaine, stéaryl bétaine, et leurs mélanges. Typiquement, au moins un composé bétaine est choisi parmi coco bétaine, cocamidopropyl bétaine, béhényl

bétaïne, capryl/capramidopropyl bétaïne et lauryl bétaïne, et leurs mélanges. Les bétaïnes particulièrement préférées incluent coco bétaïne et cocamidopropyl bétaïne.

[0131] (b) Alkyl sultaïnes

[0132] Les exemples non limitatifs d'alkyl sultaïnes incluent les hydroxyl sultaïnes de formule (VII)

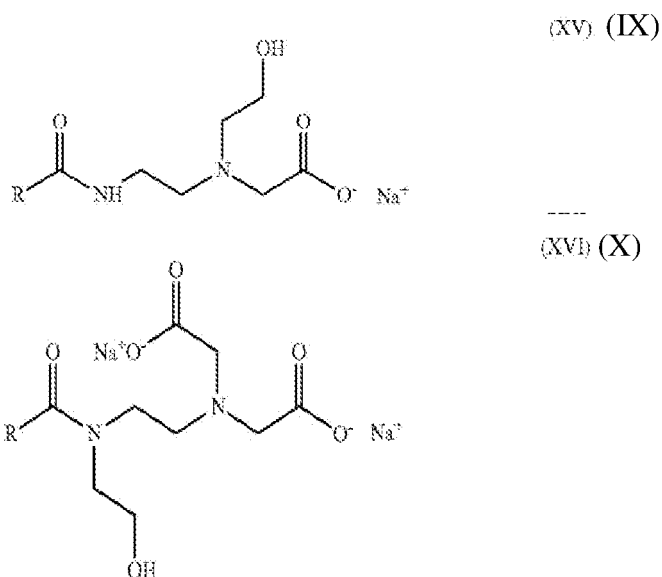


[0133] (VIII)

[0134] dans laquelle R est un groupe alkyle ayant 8 à 18 atomes de carbone. Des exemples plus spécifiques incluent, sans s'y limiter, cocamidopropyl hydroxysultaïne, lauryl hydroxysultaïne, et leurs mélanges.

[0135] (c) Amphoacétates d'alkyle et amphodiacétates d'alkyle

[0136] Les amphoacétates d'alkyle et les amphodiacétates d'alkyle utiles incluent ceux de formules (IX) et (X) :



[0137] dans lesquelles R est un groupe alkyle ayant 8 à 18 atomes de carbone. Le sodium est montré en tant que cation dans les formules ci-dessus mais le cation peut être un ion de métal alcalin tel que sodium ou potassium, les ions ammonium, ou les ions alcanolammonium tels que les ions monoéthanolammonium ou triéthanolammonium. Un exemple plus spécifique, mais non limitatif, est le lauroamphoacétate de sodium.

[0138] (d) Amphopropionates d'alkyle

[0139] Des exemples non limitatifs d'amphopropionates incluent cacaomphopropionate, caprylamphopropionate, cornamphopropionate, caproamphopropionate, oléoampho-

propionate, isostéaroamphopropionate, stéaroamphopropionate, lauroamphopropionate, leurs sels et leurs mélanges.

- [0140] Selon la présente invention, le tensioactif amphotère, s'il est présent, peut être présent en une quantité allant d'environ 0,05 % en poids à environ 20 % en poids, préférentiellement d'environ 0,1 % en poids à environ 15 % en poids, ou d'environ 1 % en poids à environ 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.

Tensioactifs anioniques

- [0141] Les tensioactifs anioniques peuvent être des tensioactifs sulfate, sulfonate et/ou carboxylique (ou carboxylate), ou leurs mélanges. Les tensioactifs sulfate, sulfonate ou carboxylique (ou carboxylate) peuvent, dans divers modes de réalisation, comprendre des chaînes hydrocarbonées saturées ou insaturées. Les tensioactifs anioniques peuvent facultativement être sous forme de sel, ou sous forme de sels de métal alcalin ou alcalino-terreux, d'ammonium ou d'aminoalcool.
- [0142] Les tensioactifs anioniques sulfate comprennent au moins une fonction sulfate. Les tensioactifs anioniques sulfate qui peuvent être utilisés comprennent au moins une fonction sulfate ($-\text{OSO}_3\text{H}$ ou $-\text{OSO}_3^-$). Ils peuvent être choisis, à titre d'exemple non limitatif, parmi alkyl ou alcényl sulfates, alkyl ou alcényl éther sulfates, alkylamido ou alcényleamido éther sulfates, alkylaryl ou alcénylaryl polyéther sulfates, sulfates de monoglycéride et les sels de ces composés. Dans divers modes de réalisation, les groupes alkyle ou alcényle de ces composés comprennent jusqu'à 30 atomes de carbone, tels que, par exemple, de 6 à 30 atomes de carbone, tels que de 8 à 28, de 8 à 22 ou de 8 à 18 atomes de carbone, et le groupe aryle peut facultativement désigner un groupe phényle ou benzyle. Dans au moins certains modes de réalisation, ces composés peuvent facultativement être polyoxyalkylénés, notamment polyoxyéthylénés, comprenant par exemple de 1 à 50 motifs oxyde d'éthylène, tels que de 2 à 10 motifs oxyde d'éthylène.
- [0143] Dans certains modes de réalisation, les tensioactifs anioniques sulfate sont choisis parmi les alkyl ou alcényl sulfates, tels que les sulfates $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ alkyl ou alcényl sulfates ou les $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ alkyl ou alcényl sulfates, ou parmi les alkyl ou alcényl éther sulfates, ayant facultativement de 2 à 20 unités oxyde d'éthylène, tels que les $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ alkyl ou alcényl éther sulfates, ou les $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ alkyl ou alcényl éther sulfates.
- [0144] Les tensioactifs anioniques sulfonate comprennent au moins une fonction sulfonate ($-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{SO}_3^-$) et peuvent facultativement comprendre également une ou plusieurs fonctions sulfate.
- [0145] Les tensioactifs anioniques sulfonate qui peuvent être utilisés comprennent au moins une fonction sulfonate ($-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{SO}_3^-$). Ils peuvent être choisis parmi les composés suivants : alkylsulfonates, alcénylsulfonates, alkylamidesulfonates, alcénylamide-

sulfonates, alkylarylsulfonates, alcénylarylsulfonates, α -oléfinesulfonates, paraffine sulfonates, alkylsulfosuccinates, alcénylsulfosuccinates, alkyl ou alcényl éther sulfosuccinates, alkylamidesulfosuccinates, alcénylamidesulfosuccinates, alkylsulfoacétates, alcénylsulfoacétates, *N*-acyltaurates, acyliséthionates, alkylsulfolaurates, alcénylsulfolaurates, et les sels de ces composés ; les groupes alkyle ou alcényle de ces composés comprenant jusqu'à 30 atomes de carbone, tels que, par exemple, de 6 à 30 atomes de carbone, tels que de 8 à 28, de 8 à 22 ou de 8 à 18 atomes de carbone ; le groupe aryle désignant préférentiellement un groupe phényle ou benzyle ; ces composés étant éventuellement polyoxyalkylénés, notamment polyoxyéthylénés, et comprenant ensuite préférentiellement de 1 à 50 motifs oxyde d'éthylène et mieux encore de 2 à 10 motifs oxyde d'éthylène.

- [0146] Dans certains modes de réalisation, les tensioactifs anioniques sulfonate sont choisis parmi ceux ayant jusqu'à 30 atomes de carbone, tels que de 6 à 30, de 8 à 28, de 8 à 22 ou de 8 à 18 atomes de carbone, par exemple alkyl ou alcényl sulfosuccinates, tels que C₆-C₂₄ alkyl ou alcényl sulfosuccinates ou C₈-C₁₈ alkyl ou alcényl sulfosuccinates, alkyl ou alcényl éther sulfosuccinates, tels que les C₆-C₂₄ alkyl ou alcényl éther sulfosuccinates ou les C₈-C₁₈ alkyl ou alcényl éther sulfosuccinates, ou acyliséthionates, tels que acyliséthionates en C₆-C₂₄ ou les acyliséthionates en C₈-C₁₈. Dans certains modes de réalisation, le tensioactif anionique est choisi parmi les laurylsulfosuccinates.
- [0147] Les tensioactifs anioniques carboxylate comprennent au moins une fonction carboxylique ou carboxylate (-OOH ou -COO-) et peuvent facultativement comprendre également une ou plusieurs fonctions sulfate et/ou sulfonate. Les tensioactifs anioniques carboxyliques qui peuvent être utilisés comprennent donc au moins une fonction carboxylique ou carboxylate (—OOH ou -COO-). Ils peuvent être choisis parmi les composés suivants : acylglycinates, cyllactylates, acylsarcosinates, acylglutamates, acides alkyl-D-galactosideuroniques, acides alkyl ou alcényl éther carboxyliques, les acides alkyl(C₆₋₃₀) ou alcényl aryl éther carboxyliques, acides alkylamido éther carboxyliques ; et également les sels de ces composés ; groupes alkyle, alcényle et/ou acyle de ces composés comprenant jusqu'à 30 atomes de carbone, tel que de 6 à 30 atomes de carbone, notamment de 8 à 28, mieux encore de 8 à 22 voire de 8 à 18 atomes de carbone ; le groupe aryle désignant préférentiellement un groupe phényle ou benzyle ; ces composés étant polyoxyalkylénés, notamment polyoxyéthylénés, et comprenant alors préférentiellement de 1 à 50 motifs oxyde d'éthylène et mieux encore de 2 à 10 motifs oxyde d'éthylène.
- [0148] Dans certains modes de réalisation, des C₆-C₂₄ ou C₈-C₁₈ alkyl ou alcényl monoesters d'acides polyglycosidepolycarboxyliques, tels que C₆-C₂₄ ou C₈-C₁₈ alkyl ou alcényl polyglycoside-citrates, C₆-C₂₄ ou C₈-C₁₈ alkyl polyglycoside-tartrates, C₆-C₂₄ ou C₈-C₁₈ alkyl ou alcényl polyglycoside-sulfosuccinates, et leurs sels, peuvent être choisis.

[0149] Dans d'autres modes de réalisation, les acides alkyl(amido) éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comprenant de 2 à 50 groupes oxyde d'alkylène et en particulier oxyde d'éthylène, tels que les composés vendus par la société Kao sous le nom Akypo, peuvent être choisis. Par exemple, les acides alkyl(amido) ou alcényl(amido) éther carboxyliques polyoxyalkylénés de formule (XI) peuvent être choisis :



[0150] dans laquelle :

[0151] R_1 représente un radical alkyle ou alcényle en C_5 - C_{24} linéaire, ramifié ou cyclique, facultativement substitué, un radical alkyl(C_8 - C_9)phényle, un radical $R_2CONH-CH_2-CH_2-$ avec R_2 désignant un radical alkyle ou alcényle en C_9 - C_{21} linéaire ou ramifié, préférentiellement, R_1 est un radical alkyle en C_8 - C_{20} et préférentiellement en C_8 - C_{18} , et aryle désigne préférentiellement phényle ;

[0152] n est un nombre entier ou décimal (valeur moyenne) allant de 2 à 24 et préférentiellement de 2 à 10 ; et

[0153] A désigne H, ammonium, Na, K, Li, Mg ou un résidu de monoéthanolamine ou de triéthanolamine.

[0154] Dans certains modes de réalisation, les acides alkyl(amido) ou alcényl(amido) éther carboxyliques polyoxyalkylénés de formule (XI) peut être ceux où R_1 est choisi parmi un radical alkyle en C_{12} - C_{14} , cocoyle, oléyle, nonylphényle ou octylphényle ; A est choisi parmi un atome d'hydrogène ou de sodium, et n va de 2 à 20, préférentiellement de 2 à 10. Dans d'autres modes de réalisation, les acides alkyl(amido) ou alcényl(amido) éther carboxyliques polyoxyalkylénés de formule (XI) peut être ceux où R_1 est choisi parmi un radical alkyle en C_{12} ; A est choisi parmi un atome d'hydrogène ou de sodium, et n va de 2 à 10.

[0155] Dans certains modes de réalisation, le tensioactif anionique carboxylique peut être choisi parmi les acylglutamates, en particulier de C_6 - C_{24} ou même de C_{12} - C_{20} , tels que les stéarylglutamates, et en particulier le stéarylglutamate disodique, les acylsarcosinates, en particulier de C_6 - C_{24} ou même de C_{12} - C_{20} , tels que les palmitoylsarcosinates, et en particulier le palmitoylsarcosinate de sodium, les acyllactylates, en particulier de C_{12} - C_{28} ou même de C_{14} - C_{24} , tels que les béhénoyllactylates, et en particulier le béhénoyllactylate de sodium, les carboxylates d'alkyléther en C_6 - C_{24} et en particulier les acylglycinates en C_{12} - C_{20} , les carboxylates d'alkyléther en C_6 - C_{24} et en particulier (C_{12} - C_{20}), et les carboxylates d'alkyléther, et les acides carboxyliques d'alkyl(amido) polyoxyalkylénés en C_6 - C_{24} , en particulier ceux comprenant de 2 à 50 groupes oxyde d'éthylène.

[0156] Comme noté ici, le tensioactif anionique peut facultativement être sous forme de sel.

Dans ce cas, le sel peut, par exemple, être choisi parmi les sels de métal alcalin, tel que le sel de sodium ou de potassium, les sels d'ammonium, les sels d'amine et en particulier les sels d' amino alcool, et les sels de métal alcalino-terreux, tel que le sel de magnésium. Dans des modes de réalisation préférés, des sels de métal alcalin ou alcalino-terreux peuvent être choisis.

- [0157] Selon la présente invention, le tensioactif anionique, s'il est présent, peut être présent en une quantité allant d'environ 0,05 % en poids à environ 10 % en poids, préférentiellement d'environ 0,1 % en poids à environ 5 % en poids, ou d'environ 0,5 % en poids % à environ 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.

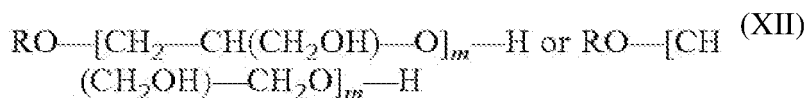
Tensioactifs non ioniques

- [0158] Les tensioactifs non ioniques choisis dans le groupe consistant en des tensioactifs non ioniques polyoxyalkylénés et polyglycérolés sont particulièrement utiles. Par exemple, les tensioactifs non ioniques utiles incluent huile de ricin hydrogénée (par exemple, huile de ricin hydrogénée PEG-25, huile de ricin hydrogénée PEG-30, huile de ricin hydrogénée PEG-35, huile de ricin hydrogénée PEG-40, huile de ricin hydrogénée PEG-45, huile de ricin hydrogénée PEG-50, huile de ricin hydrogénée PEG-54, huile de ricin hydrogénée PEG-55, huile de ricin hydrogénée PEG-60, huile de ricin hydrogénée PEG-65, huile de ricin hydrogénée PEG-80, huile de ricin hydrogénée PEG-100 et huile de ricin hydrogénée PEG-200), esters de polyols avec acides gras ou leurs dérivés alcoxylés (par exemple, distéarate de glycéryle, hydroxystéarate de glycéryle, laurate de glycéryle, linoléate de glycéryle, myristate de glycéryle, oléate de glycéryle, stéarate de glycéryle, un dérivé éthoxylé de ceux-ci, ou un mélange de ceux-ci), et alcools gras éthoxylés (ou alcools en C₈-C₃₀).
- [0159] Dans certains cas, les un ou plusieurs tensioactifs non ioniques peuvent inclure huile de ricin hydrogénée PEG-40, oléth-5, polysorbate 80, ou leur mélange.
- [0160] Le tensioactif non ionique peut être, par exemple, choisi parmi les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols et les esters d'acides gras, ces composés étant éthoxylés, propoxylés ou glycérolés et comportant au moins une chaîne grasse comprenant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupes oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller de 2 à 50, et le nombre de groupes glycérol de 1 à 30. On peut également citer les dérivés de maltose. On peut également citer, de manière non limitative, les copolymères d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène ; les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène avec des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés comprenant, par exemple, de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les amides gras polyglycérolés comprenant, par exemple, de 1,5 à 5 groupes glycérol, tel que de 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras éthoxylés du sorbitan comprenant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les huiles éthoxylées d'origine

végétale ; les esters d'acides gras du saccharose ; les esters d'acides gras du polyéthylène glycol ; les mono ou diesters d'acides gras polyéthoxylés des alkylpolyglycosides(en C₆-C₂₄) de glycérol ; les dérivés de N-alkylglucamine (en C₆-C₂₄), les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkylamine (en C₁₀-C₁₄) ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine (en C₁₀-C₁₄) et leurs mélanges.

[0161] Les exemples de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés qui peuvent être mentionnés incluent : les alkylphénols (en C₈-C₂₄) oxyalkylénés, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, les alcools en C₈-C₃₀ oxyalkylénés, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, les amides en C₈-C₃₀ oxyalkylénés, les esters d'acides en C₈-C₃₀ saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylène glycols, les esters polyoxyalkylénés d'acides en C₈-C₃₀ saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol, les huiles végétales saturées ou insaturées, oxyalkylénées, les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, entre autres, seuls ou en mélanges.

[0162] Comme exemples de tensioactifs non ioniques polyglycérolés, des alcools polyglycérolés en C₈-C₄₀ peuvent être utilisés. En particulier, les alcools polyglycérolés en C₈-C₄₀ correspondent à la formule XII suivante :



[0163] dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C₈-C₄₀ et préférentiellement en C₈-C₃₀, et m représente un nombre allant de 1 à 30 et préférentiellement de 1,5 à 10.

[0164] A titre d'exemples de composés convenables dans le contexte de l'invention, on peut citer l'alcool laurylique contenant 4 moles de glycérol (nom INCI : Polyglyceryl-4 Lauryl Ether), l'alcool laurylique contenant 1,5 moles de glycérol, l'alcool oléylique contenant 4 moles de glycérol (nom INCI : Polyglyceryl-4 Oleyl Ether), l'alcool oléylique contenant 2 mol de glycérol (nom INCI : Polyglyceryl-2 Oleyl Ether), l'alcool cétéarylique contenant 2 mol de glycérol, l'alcool cétéarylique contenant 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique contenant 6 mol de glycérol, et l'octadécanol contenant 6 mol de glycérol.

[0165] L'alcool peut représenter un mélange d'alcools de la même manière que la valeur de m représente une valeur statistique, ce qui signifie que, dans un produit commercial, plusieurs espèces d'alcool gras polyglycérolé peuvent coexister sous forme de mélange.

[0166] Les tensioactifs non ioniques peuvent être choisis parmi les esters de polyols avec des acides gras à chaîne saturée ou insaturée contenant par exemple de 8 à 24 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone, et leurs dérivés alcoylés, préférentiellement avec un nombre d'oxyde d'alkylène de 10 à 200, et plus préférentiellement de 10 à 100, tels que les esters de glycéryle d'un acide ou d'acides

gras en C₈-C₂₄, préférentiellement en C₁₂-C₂₂, et leurs dérivés alcoxylés, préférentiellement avec un nombre d'oxyde d'alkylène de 10 à 200, et plus préférentiellement de 10 à 100 ; les esters de polyéthylène glycol d'un acide ou d'acides gras en C₈-C₂₄, préférentiellement en C₁₂-C₂₂, et leurs dérivés alcoxylés, préférentiellement avec un nombre d'oxyde d'alkylène de 10 à 200, et plus préférentiellement de 10 à 100 ; les esters de sorbitol d'un acide ou d'acides gras en C₈-C₂₄, préférentiellement en C₁₂-C₂₂, et leurs dérivés alcoxylés, préférentiellement avec un nombre d'oxyde d'alkylène de 10 à 200, et plus préférentiellement de 10 à 100 ; les esters de sucre (saccharose, glucose, alkylglucose) d'un acide ou d'acides gras en C₈-C₂₄, préférentiellement en C₁₂-C₂₂, et leurs dérivés alcoxylés, préférentiellement avec un nombre d'oxyde d'alkylène de 10 à 200, et plus préférentiellement de 10 à 100 ; les éthers d'alcools gras ; les éthers de sucre et d'un alcool ou d'alcools gras en C₈-C₂₄, préférentiellement en C₁₂-C₂₂ et leurs mélanges.

- [0167] Des exemples d'esters gras éthoxylés qui peuvent être cités incluent les adduits d'oxyde d'éthylène avec des esters d'acide laurique, d'acide palmitique, d'acide stéarique ou d'acide béhénique, et leurs mélanges, notamment ceux contenant de 9 à 100 groupes oxyéthylène, tels que les composés avec les noms INCI : PEG-9 à PEG-50 laurate ; PEG-9 à PEG-50 palmitate ; PEG-9 à PEG-50 stearate ; PEG-9 à PEG-50 palmitostearate ; PEG-9 à PEG-50 behenate ; et le composé monostéarate de polyéthylène glycol 100 EO (nom INCI : PEG-100 stearate) et leurs mélanges.
- [0168] En tant qu'esters de glycéryle d'acides gras, on peut citer en particulier le stéarate de glycéryle (mono-, di- et/ou tristéarate de glycéryle) (stéarate de glycéryle) ou le ricinoléate de glycéryle et leurs mélanges.
- [0169] En tant qu'esters de glycéryle d'acides gras alcoxylés en C₈-C₂₄, on peut citer par exemple le stéarate de glycéryle polyéthoxylé (mono-, di- et/ou tristéarate de glycéryle) tel que le stéarate de glycéryle PEG-20.
- [0170] Les esters de sorbitol d'acides gras en C₈-C₂₄ et leurs dérivés alcoxylés peuvent être choisis parmi palmitate de sorbitan, trioléate de sorbitan et esters d'acides gras et de sorbitan alcoxylés contenant par exemple de 20 à 100 EO, tel que par exemple trioléate de polyéthylène sorbitan (polysorbate 85) ou les composés commercialisés sous les noms commerciaux Tween 20 ou Tween 60 par Ubiqema.
- [0171] En tant qu'esters d'acides gras et de glucose ou d'alkylglucose, on peut citer palmitate de glucose, sesquistéarates d'alkylglucose tels que sesquistéarate de méthylglucose, palmitates d'alkylglucose tels que méthylglucose ou palmitate d'éthylglucose, esters gras de méthylglucoside, et plus spécifiquement le diester de méthylglucoside et d'acide oléique (nom INCI : Methyl glucose dioleate), l'ester mixte de méthylglucoside et le mélange d'acide oléique/acide hydroxystéarique (nom INCI : Methyl glucose dioleate/hydroxystearate), l'ester de méthylglucoside et d'acide isos-

téarique (nom INCI : Methyl glucose isostearate), l'ester de méthylglucoside et d'acide laurique (nom INCI : Methyl glucose laurate), le mélange de monoester et de diester de méthylglucoside et d'acide isostéarique (nom INCI : Methyl glucose sesqui-isostearate), le mélange de monoester et de diester de méthylglucoside et d'acide stéarique (nom INCI : Methyl glucose sesquistearate) et, en particulier, le produit commercialisé sous le nom Glucate SS par AMERCHOL et leurs mélanges.

[0172] En tant qu'éthers éthoxylés d'acides gras et de glucose ou d'alkylglucose, on peut citer, par exemple, éthers éthoxylés d'acides gras et de méthylglucose et, en particulier, éther de polyéthylène glycol du diester de méthylglucose et d'acide stéarique avec environ 20 moles d'oxyde d'éthylène (nom INCI : PEG-20 methyl glucose distearate) tel que le produit commercialisé sous le nom Glucam E-20 distearate par AMERCHOL, l'éther de polyéthylène glycol du mélange de monoester et de diester de méthylglucose et d'acide stéarique avec environ 20 moles d'oxyde d'éthylène (nom INCI : PEG-20 methyl glucose sesquistearate) et en particulier le produit commercialisé sous le nom Glucamate SSE-20 par AMERCHOL et celui commercialisé sous le nom Grillocoose PSE-20 par GOLDSCHMIDT, et leurs mélanges.

[0173] En tant qu'esters de saccharose, on peut citer par exemple palmitostéarate de saccharose, stéarate de saccharose et monolaurate de saccharose.

[0174] En tant qu'éthers de sucre, on peut utiliser des alkylpolyglucosides, et par exemple, le décylglucoside tel que le produit commercialisé sous le nom MYDOL 10 par Kao Chemicals, le produit commercialisé sous le nom PLANTAREN 2000 par Henkel et le produit commercialisé sous le nom ORAMIX NS 10 par Seppic, le caprylyl/capryl glucoside tel que le produit commercialisé sous le nom ORAMIX CG 110 par Seppic ou sous le nom LUTENSOL GD 70 par BASF, le laurylglucoside tel que les produits commercialisés sous les noms PLANTAREN 1200 N et PLANTACARE 1200 par Henkel, le coco-glucoside tel que le produit commercialisé sous le nom PLANTACARE 818/UP par Henkel, le cétostéaryl glucoside éventuellement mélangé à de l'alcool cétostéarylique, commercialisé par exemple sous le nom MONTANOV 68 par Seppic, sous le nom TEGO-CARE CG90 par Goldschmidt et sous le nom EMULGADE KE3302 par Henkel, l'arachidyl glucoside, par exemple sous la forme du mélange des alcools arachidylique et béhénylique et l'arachidyl glucoside commercialisé sous le nom MONTANOV 202 par Seppic, le cocoyléthylglucoside, par exemple sous la forme du mélange(35/65) avec les alcools cétylique et stéarylique, commercialisé sous le nom MONTANOV 82 par Seppic, et leurs mélanges peuvent en particulier être cités.

[0175] Selon la présente invention, le tensioactif non ionique, s'il est présent, peut être présent en une quantité allant d'environ 0,01 % en poids à environ 15 % en poids, préférentiellement d'environ 0,05 % en poids à environ 10 % en poids, ou d'environ

0,1 % en poids % à environ 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.

- [0176] Le système de tensioactif, comprenant au moins un tensioactif choisi dans le groupe consistant en des tensioactifs non ioniques qui sont différents de la substance grasse polaire liquide ci-dessus, des tensioactifs amphotères, des tensioactifs anioniques et leurs mélanges peut être présent en une quantité allant d'environ 0,1 % en poids à environ 30 % en poids %, préférentiellement d'environ 0,5 % en poids à environ 20 % en poids, ou d'environ 1 % en poids % à environ 15 % en poids, plus préférentiellement d'environ 2 % en poids à environ 10 % en poids par rapport au poids total de la composition de colorant.

Solvant

- [0177] En général, la composition de colorant de la présente invention peut comprendre au moins un solvant. Le solvant de la composition de colorant de la présente invention peut inclure un ou plusieurs composés miscibles dans l'eau ou au moins partiellement miscibles dans l'eau (à température ambiante de 20 à 25°C), par exemple des polyols inférieurs en C₂-C₈, monoalcools ou éthers de polyols (contenant notamment de 3 à 16 atomes de carbone). Le solvant de la composition de colorant de la présente invention peut inclure de l'eau, ou consister essentiellement en de l'eau.
- [0178] Préférentiellement, la composition selon la présente invention comprend de l'eau.
- [0179] Avantageusement, le solvant est présent en une quantité allant d'environ 15 % en poids à environ 80 % en poids, préférentiellement d'environ 20 % en poids à environ 70 % en poids, ou d'environ 25 % en poids à environ 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.
- [0180] Avantageusement, le solvant est présent en une quantité allant d'environ 15 % en poids à environ 80 % en poids, préférentiellement d'environ 20 % en poids à environ 70 % en poids, ou d'environ 25 % en poids à environ 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.

Autres ingrédients

- [0181] La composition de colorant selon la présente invention peut également comprendre d'autres ingrédients, connus précédemment dans des compositions cosmétiques, tels que des agents alcalifiants, des antioxydants, des parfums, etc.
- [0182] Un exemple non limitatif d'agent alcalifiant qui peut être cité est la monoéthanolamine.
- [0183] Des exemples de l'antioxydant qui peuvent être cités incluent, sans s'y limiter, acide ascorbique, métabisulfite de sodium et leur mélange.
- [0184] Avantageusement, l'agent alcalifiant est présent en une quantité allant d'environ 1 % en poids à environ 25 % en poids, préférentiellement d'environ 5 % en poids à environ

15 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.

- [0185] Avantageusement, l'antioxydant est présent en une quantité allant d'environ 0,1 % en poids à environ 5 % en poids, préférentiellement d'environ 0,5 % en poids à environ 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition de colorant.

Composition de Révélateur

- [0186] La composition de révélateur selon la présente invention peut comprendre au moins un tensioactif non ionique, au moins un agent oxydant et au moins un solvant.
- [0187] Préférentiellement, le tensioactif non ionique peut être choisi parmi les composés à base d'alcool gras, les composés à base d'amide gras et leurs mélanges.
- [0188] L'expression « composés à base d'alcool gras » selon la présente invention inclut les alcools gras, les alcools gras oxyalkylénés et leurs mélanges. L'expression « alcool gras » désigne un alcool aliphatique à longue chaîne comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, et comprenant au moins un groupe hydroxyle OH.
- [0189] Des exemples des composés à base d'alcool gras qui peuvent être cités incluent, sans s'y limiter, alcool cétéarylique, qui est un mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique, alcool stéarylique 20 OE (nom CTFA steareth-20), alcool cétéarylique 25 OE (nom CTFA cetareth-25) et leurs mélanges.
- [0190] Les composés à base d'amide gras selon la présente invention sont choisis parmi les amides gras oxyalkylénés, qui sont choisis parmi les composés de formule (XIII) ci-dessous :
- [0191] $R-CO-N(R')-(Alk-O)_nH$ (XIII)
- [0192] dans laquelle :
- [0193] R désigne un radical alkyle ou alcényle en C_8-C_{30} , préférentiellement en $C_{10}-C_{24}$ et mieux encore en $C_{12}-C_{22}$, facultativement substitué,
- [0194] R' désigne un atome d'hydrogène ou un radical $(Alk-O)_mH$, et préférentiellement un atome d'hydrogène, et
- [0195] Alk désigne un radical alkylène divalent comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, préférentiellement 2 ou 3 atomes de carbone,
- [0196] n, m désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre allant de 1 à 50, préférentiellement de 1 à 20, mieux encore de 1 à 10.
- [0197] Un exemple non limitatif de composés à base d'amide gras qui peut être cité est le composé ayant le nom INCI PEG-4 rapeseedamide, vendu en particulier sous le nom Amidet ®N par la société Kao.
- [0198] Selon la présente invention, le tensioactif non ionique est présent en une quantité allant d'environ 0,1 % en poids à environ 20 % en poids, préférentiellement d'environ 0,5 % en poids à environ 15 % en poids, ou d'environ 1 % en poids à environ 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition de révélateur.

Agents oxydants

- [0199] L'agent oxydant selon la présente invention est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène.
- [0200] Spécifiquement, l'agent oxydant est choisi dans le groupe consistant en le peroxyde d'hydrogène, les persels tels que les persulfates, les percarbonates et les perborates, le peroxyde d'urée et leurs mélanges. Préférentiellement, l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène.
- [0201] Selon la présente invention, l'agent oxydant est présent en une quantité allant d'environ 0,1 % en poids à environ 25 % en poids, préférentiellement d'environ 1 % en poids à environ 20 % en poids, ou d'environ 5 % en poids à environ 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition de révélateur.

Solvant

- [0202] La composition de révélateur selon l'invention peut comprendre au moins un solvant. Le solvant utile peut être choisi parmi ceux définis pour le « solvant » de la composition de colorant ci-dessus.
- [0203] Avantageusement, le solvant est présent en une quantité allant d'environ 30 % en poids à environ 95 % en poids, préférentiellement d'environ 40 % en poids à environ 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition de révélateur.

Autres ingrédients

- [0204] La composition de révélateur selon la présente invention peut également comprendre d'autres ingrédients, connus précédemment dans d'autres compositions cosmétiques, tels que des agents chélateurs, des conservateurs, des parfums, etc.
- [0205] Des exemples de l'agent chélateur qui peuvent être cités incluent, sans s'y limiter, étidronate tétrasodique, pyrophosphate tétrasodique et leurs mélanges.
- [0206] Un exemple non limitatif de conservateur qui peut être cité est le salicylate de sodium.
- [0207] Selon la présente invention, l'agent chélateur est présent en une quantité allant d'environ 0,01 % en poids à environ 2 % en poids, préférentiellement d'environ 0,1 % en poids à environ 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition de révélateur.
- [0208] Avantageusement, le conservateur est présent en une quantité allant d'environ 0,001 % en poids à environ 1 % en poids, préférentiellement d'environ 0,01 % en poids à environ 0,1 % en poids, par rapport au poids total de la composition de révélateur.

Nécessaire de teinture

- [0209] Dans un autre aspect, la présente invention concerne un nécessaire de teinture, comprenant une composition de colorant et une composition de révélateur, dans lequel

la composition de colorant et la composition de révélateur sont définies ci-dessus.

- [0210] La composition de colorant et/ou la composition de révélateur de la présente invention sont sous forme de crème. Dans un mode de réalisation, la composition de colorant et la composition de révélateur de la présente invention sont toutes deux sous forme de crème.
- [0211] Conventionnellement, les produits en crème présentent une bonne performance de couleur, mais peuvent ne pas être suffisamment pratiques à appliquer, tandis que les produits en mousse sur le marché sont pratiques à utiliser, mais la performance de couleur peut ne pas être suffisante.
- [0212] Au moyen de la composition de colorant spécifique comprenant la teinture oxydative, le polymère gélifiant hydrophile, le système tensioactif et la substance grasse polaire liquide ci-dessus de la présente invention, même sous forme de crème, le mélange de la composition de colorant et de la composition de révélateur de la présente invention peut toujours offrir une application facile similaire à des produits en mousse et une meilleure performance de couleur que les produits en mousse, à savoir : aussi bonne performance de couleur que les produits en crème traditionnels.
- [0213] Dans un mode de réalisation, la composition de colorant et la composition de révélateur de la présente invention sont toutes deux des compositions sans ammoniac, à savoir : elles ne comprennent pas les ingrédients pouvant générer de l'ammoniac, par exemple : hydroxyde d'ammonium, bicarbonate d'ammonium et persulfate d'ammonium, de sorte que le mélange de la composition de colorant et de la composition de révélateur de la présente invention ne générera pas d'odeur désagréable lors de son application.
- [0214] Dans un mode de réalisation, la composition de colorant et la composition de révélateur de la présente invention sont disposées dans deux compartiments différents respectivement. Par exemple, la composition de colorant et la composition de révélateur sont disposées dans deux sachets ou flacons différents pour le nécessaire de teinture de la présente invention.
- [0215] Dans un mode de réalisation, le nécessaire de teinture de la présente invention est équipé de moyens permettant la délivrance sur les cheveux du mélange de la composition de colorant et de la composition de révélateur, par exemple, le dispositif décrit dans le brevet FR 2 586 913.

Processus

- [0216] Dans un autre aspect, la présente invention concerne un processus de teinture des fibres de kératine, en particulier des cheveux, à l'aide du nécessaire de teinture tel que décrit ci-dessus.
- [0217] Selon un mode de réalisation préféré, le processus de teinture de l'invention comprend le mélange de la composition de colorant et de la composition de révélateur

immédiatement avant utilisation, et l'application du mélange obtenu tel que décrit ci-dessus sur les fibres de kératine.

[0218] Dans un mode de réalisation, la composition de colorant de la présente invention est placée dans un récipient ou une paume conjointement avec la composition de révélateur telle que décrite ci-dessus, avec ou sans agitation.

[0219] Le mélange de la composition de colorant et de la composition de révélateur est généralement laissé en place sur les fibres de kératine pendant une durée allant généralement de 1 minute à 1 heure et préférentiellement de 5 minutes à 30 minutes.

[0220] La température pendant le processus de teinture est conventionnellement entre 20 et 80 °C et préférentiellement entre 20 et 60 °C. Après le traitement, les fibres de kératine humaines sont avantageusement rincées à l'eau. Elles peuvent facultativement être lavées avec un shampoing, puis rincées à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

[0221] Le processus peut être répété plusieurs fois afin d'obtenir la coloration souhaitée.

[0222] La présente invention est illustrée plus en détail par les exemples décrits ci-dessous, qui sont donnés à titre d'illustrations non limitatives.

EXEMPLES

[0223] Les principales matières premières utilisées, les noms commerciaux et leur fournisseur sont énumérés dans le Tableau 1.

[0224] [Tableaux1]

Nom INCI	Nom commercial	Fournisseur
PEG-40 HYDROGENATED CASTOR OIL	Kolliphor® RH 40	BASF
COCAMIDOPROPYL BÉTAINE	DEHYTON PK 45	BASF
SODIUM LAURYL SULFATE	Kolliphor® SLS Fine	BASF
WATER	EAU DESIONISEE MI-CROBIOLOGIQUE PROPRE	USINE L'OREAL
ACRYLATES COPOLYMER	Carbopol® Aqua SF-1	LUBRIZOL
ETHYLHEXYL PALMITATE	CEGESOFT C 24	BASF
ASCORBIC ACID	ASCORBIC ACID 100 MESH	CSPC WEISHENG PHARMACEUTICAL
SODIUM METABISULFITE	SODIUM METABISULPHITE HP	ESSECO
ETHANOLAMINE	MONOETHANOLAMINE CARE	BASF
HYDROXYBENZOMORPHOLINE	3,4-DIHYDRO-2H-1,4-BENZOXAZIN-6-OL(IMEXIN EOY)	DRAGON CHEMICAL
2,4-DIAMINOPHENOXYETHANOL HCl	24DAPE LO-BLEU	DRAGON CHEMICAL
<i>N,N</i> -BIS(2-HYDROXYETHYL)- <i>p</i> -PHENYLENEDIAMINE SULFATE	LO NNBIS	DRAGON CHEMICAL
<i>m</i> -AMINOPHENOL	RODOL EG	LOWENSTEIN
2-METHOXYMETHYL-P-PHENYLENEDIAMINE	2-METHOXY-METHYL-P-PHENYLENEDIAMINE	DRAGON CHEMICAL
HYDROXYPROPYL GUAR	JAGUAR HP 105 SGI	RHODIA (SOLVAY)
XANTHAN GUM	KELTROL® CG-T	CP KELCO

HYDROXYETHYLCELLULOSE	NATROSOL 250 HHR CS	ASHLAND
PEG-4 RAPESEEDAMIDE	AMIDET N	KAO
CETEARYL ALCOHOL	ECOROL 68/30 P/MB	ECOGREEN OLEOCHEMI CALS
CETEARETH-25	EUMULGIN B 25	BASF
STEARETH-20	ALKAMULS AL S20 MB	RHODIA (SOLVAY)
TETRASODIUM PYRO- PHOSPHATE	SODIUM PYRO- PHOSPHATE (DECAHYDRATE)	JIANGSU KOLOD FOOD INGREDIENT S
SODIUM SALICYLATE	SALICYLATE DE SODIUM (PHARMACEUTICAL GRADE)	API COR- PORATION
TETRASODIUM ETIDRONATE	TURPINAL 4 NL	ITALMATCH CHEMICALS
HYDROGEN PEROXIDE	H ₂ O ₂ INTEROX ST-50	SOLVAY
ISOPROPYL MYRISTATE	ISOPROPYLMYRISTATE	BASF
ISOPROPYL PALMITATE	ISOPROPYL PALMITATE	BASF
HUILE MINÉRALE	AEMOIL M-302CG	AEMEDSA
ISODODECANE	ISODODECANE	INEOS
PHOSPHORIC ACID	PRAYPHOS P5 85 %	PRAYON

[0225] Exemples Inventifs 1 à 5 et Exemples Comparatifs 1 à 9

[0226] Les compositions de colorant selon les Ex. Inventifs de formule 1 à 5 et CE de formule comparative 1 à 9 ont été préparées avec les ingrédients énumérés dans les Tableaux 2 à 4 (les teneurs sont, sauf indication contraire, exprimées en pourcentages en poids des ingrédients par rapport au poids total de chaque composition) :

[0227] [Tableaux2]

Composants	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
COPOLYMÈRE D'ACRYLATES	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
ÉTHANOLAMINE	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9
Hydroxybenzomorpholine	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
PALMITATE D'ÉTHYLHEXYLE	30,0	20,0	40,0	/	/
MYRISTATE D'ISOPROPYLE	/	/	/	30,0	/
palmitate d'isopropyle	/	/	/	/	30,0
2-méthoxyméthyl-P-phénylènediamine	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
ACIDE ASCORBIQUE	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
SULFATE de <i>N,N</i> -bis(2-hydroxyéthyl)-p-phénylènediamine	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82
<i>m</i> -AMINOPHÉNOL	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
HUILE DE RICIN HYDROGÉNÉE PEG-40	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
COCAMIDOPROPYL BÉTAÏNE	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
2,4-diaminophénoxyéthanol HCL	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
MÉTABISULFITE DE SODIUM	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
LAURYL SULFATE DE SODIUM	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
EAU	QS100	QS100	QS100	QS100	QS100

[0228] [Tableaux3]

Composants	EC. 1	EC. 2	EC. 3	EC. 4
HYDROXYPROPYL GUAR	2,4	/	/	1,2
GOMME DE XANTHANE	/	2,4	/	/
HYDROXYÉTHYLCELLULOSE	/	/	2,4	1,2
ÉTHANOLAMINE	9,9	9,9	9,9	9,9
Hydroxybenzomorpholine	2,0	2,0	2,0	2,0
PALMITATE D'ÉTHYLHEXYLE	30,0	30,0	30,0	30,0
2-méthoxyméthyl-P-phénylènediamine	2,8	2,8	2,8	2,8
ACIDE ASCORBIQUE	0,3	0,3	0,3	0,3
SULFATE de <i>N,N</i> -bis(2-hydroxyéthyl)-p-phénylènediamine	0,82	0,82	0,82	0,82
<i>m</i> -AMINOPHÉNOL	0,6	0,6	0,6	0,6
HUILE DE RICIN HYDROGÉNÉE PEG-40	1,0	1,0	1,0	1,0
COCAMIDOPROPYL BÉTAÏNE	3,8	3,8	3,8	3,8
2,4-diaminophenoxyethanol HCL	0,6	0,6	0,6	0,6
MÉTABISULFITE DE SODIUM	0,7	0,7	0,7	0,7
LAURYL SULFATE DE SODIUM	0,7	0,7	0,7	0,7
EAU	QS100	QS100	QS100	QS100

[0229] [Tableaux4]

Composants	EC. 5	EC. 6	EC.7	EC.8	EC.9
COPOLYMÈRE D'ACRYLATES	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
ÉTHANOLAMINE	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9
Hydroxybenzomorpholine	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
PALMITATE D'ÉTHYLHEXYLE	/	/	5,0	60,0	/
huile minérale	30,0	/	/	/	/
ISODODÉCANE	/	30,0	/	/	/
ALCOOL CÉTÉARYLIQUE	/	/	/	/	30,0
2-méthoxyméthyl-P-phénylènediamine	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
ACIDE ASCORBIQUE	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
SULFATE de <i>N,N</i> -bis(2-hydroxyéthyl)-p-phénylènediamine	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82
<i>m</i> -AMINOPHÉNOL	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
HUILE DE RICIN HYDROGÉNÉE PEG-40	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
COCAMIDOPROPYL BÉTAÏNE	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
2,4-diaminophenoxyethanol HCL	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
MÉTABISULFITE DE SODIUM	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
LAURYL SULFATE DE SODIUM	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
EAU	QS100	QS100	QS100	QS100	QS100

[0230] Remarques : L'huile minérale a une valeur d'indice de polarité s'inscrivant dans la plage de 38,3 à 43,7 mN/m, l'isododécane a une valeur d'indice de polarité de 53 mN/m, dans laquelle l'indice de polarité signifie la polarité ou la tension de surface (en 10^{-3} Newton/mètre), telle que mesurée par la méthode de l'anneau à l'aide d'un tensiomètre à anneau à 20 °C par rapport à l'air, et l'alcool cétéarylique est solide (plutôt que liquide) à température ambiante et pression atmosphérique.

[0231] Une composition de révélateur a été préparée avec les ingrédients énumérés dans le Tableau 5 (les teneurs sont, sauf indication contraire, exprimées en pourcentages en poids des ingrédients par rapport au poids total de la composition de révélateur).

[0232] [Tableaux5]

Composants	Teneur
ALCOOL CÉTÉARYLIQUE	2,3
STÉARÉTH-20	0,2
Colzaamide PEG-4	1,1
CÉTÉARÉTH-25	0,6
SALICYLATE DE SODIUM	0,04
peroxyde d'hydrogène	9,0
Étidronate tétrasodique	0,2
Pyrophosphate tétrasodique	0,04
EAU	QS100

[0233] Procédure de préparation :

[0234] Les compositions de colorant ont été préparées comme suit :

[0235] 1). ajout d'eau et de copolymère d'acrylates/hydroxypropyl guar/gomme de xanthane/hydroxyéthylcellulose dans la première cuve principale et agitation du mélange à température ambiante à la vitesse de 150 à 200 tr/min pendant 5 minutes jusqu'à ce que le mélange soit uniforme ;

[0236] 2). ajout de lauryl sulfate de sodium, de cocamidopropyl bétaine et d'huile de ricin hydrogénée PEG-40 dans la première cuve principale et agitation du mélange à température ambiante à la vitesse de 200 à 300 tr/min pendant 15 minutes jusqu'à ce que le mélange soit uniforme ;

[0237] 3). ajout d'éthanolamine dans la première cuve principale et agitation du mélange à température ambiante à la vitesse de 200 à 300 tr/min pendant 5 à 10 minutes jusqu'à ce que le mélange soit uniforme ;

[0238] 4). ajout de palmitate d'éthylhexyle/myristate d'isopropyle/palmitate d'isopropyle/huile minérale/isododécane/alcool cétéarylique dans la première cuve principale et agitation du mélange à température ambiante à la vitesse de 600 à 1000 tr/min pendant 15 à 20 minutes pour émulsifier le mélange ; et

[0239] 5). ajout d'acide ascorbique, de métabisulfite de sodium, d'hydroxybenzomorpholine, de *m*-aminophénol, de 2-méthoxyméthyl-*p*-phénylènediamine, de sulfate de *N,N*-bis(2-hydroxyéthyl)-*p*-phénylènediamine et de 2,4-diaminophénoxyéthanol HCl dans la première cuve principale et agitation du mélange à température ambiante à la vitesse de 600 à 1000 tr/min pendant 15 minutes jusqu'à ce que le mélange soit uniforme.

[0240] Les compositions de révélateur ont été préparées comme suit :

- [0241] 1). ajout de 80 % de l'eau, d'alcool cétéarylique, de stéareth-20, de colzaamide PEG-4, de cétéareth-25, de salicylate de sodium, d'etidronate tétrasodique et de pyrophosphate tétrasodique dans la seconde cuve principale et agitation et réchauffage du mélange à la température de 75 °C à la vitesse de 200 à 300 tr/min ; après que la température a atteint 75 °C, agitation et émulsification du mélange à la vitesse de 300 à 600 tr/min pendant 15 minutes, puis refroidissement du mélange à 45 °C ;
- [0242] 2). ajout du reste d'eau (20 %) dans la seconde cuve principale, agitation du mélange à la vitesse de 400 à 600 tr/min pendant 10 minutes, puis refroidissement du mélange à 35 °C ;
- [0243] 3). ajout de peroxyde d'hydrogène dans la seconde cuve principale, refroidissement et agitation du mélange à la vitesse de 400 à 600 tr/min pendant 5 à 10 minutes jusqu'à ce que le mélange soit uniforme, puis ajustement du mélange à la valeur de pH de 2,2±0,2 à l'aide d'acide phosphorique.

Essai de stabilité de formule

- [0244] La stabilité des compositions de colorant des Exemple Inventifs 1 à 5 et des Exemples Comparatifs 1 à 9 a été mise à l'essai comme suit :
- [0245] 1). préparation des compositions de colorant respectivement selon les processus ci-dessus, puis vieillissement pendant 24 heures à température ambiante ;
- [0246] 2). remplissant des emballages respectifs avec les compositions et leur mise en place dans les conditions suivantes dans un four ou un réfrigérateur : 2 semaines, 50 °C ; 1 mois, température ambiante/4 °C/45 °C ; 2 mois, température ambiante/45 °C ;
- [0247] 3). vérification des résultats d'aspect et de stabilité des compositions après 2 semaines/1 mois/2 mois.
- [0248] Les résultats d'aspect et de stabilité ont été résumés dans les tableaux 6 à 8.

[0249] [Tableaux6]

Propriétés	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Stabilité et aspect (après stockage à 4 °C pendant 1 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à tem- pérature ambiante pendant 1 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à tem- pérature ambiante pendant 2 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à 50 °C pendant 2 semaines)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à 45 °C pendant 1 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à 45 °C pendant 2 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme

[0250] [Tableaux7]

Propriétés	EC. 1	EC. 2	EC. 3	EC. 4
Stabilité et aspect (après stockage à 4 °C pendant 1 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à température ambiante pendant 1 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à température ambiante pendant 2 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à 50 °C pendant 2 semaines)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à 45 °C pendant 1 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à 45 °C pendant 2 mois)	Mauvaise, Séparation de phase	Mauvaise, Séparation de phase	Mauvaise, Séparation de phase	Mauvaise, Séparation de phase

[0251] [Tableaux8]

Propriétés	EC. 5	EC. 6	EC.7	EC.8	EC.9
Stabilité et aspect (après stockage à 4 °C pendant 1 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Mauvaise, Séparation de phase	Pas en mesure de préparer la formule	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à tem- pérature ambiante pendant 1 mois)	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Bonne, Uniforme	Pas en mesure de préparer la formule	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à tem- pérature ambiante pendant 2 mois)	Bonne, Uniforme	Mauvaise, Séparation de phase	Mauvaise, Séparation de phase	Pas en mesure de préparer la formule	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à 50 °C pendant 2 semaines)	Bonne, Uniforme	Mauvaise, Séparation de phase	Mauvaise, Séparation de phase	Pas en mesure de préparer la formule	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à 45 °C pendant 1 mois)	Bonne, Uniforme	Mauvaise, Séparation de phase	Mauvaise, Séparation de phase	Pas en mesure de préparer la formule	Bonne, Uniforme
Stabilité et aspect (après stockage à 45 °C pendant 2 mois)	Bonne, Uniforme	Mauvaise, Séparation de phase	Mauvaise, Séparation de phase	Pas en mesure de préparer la formule	Mauvaise, Séparation de phase

[0252] Remarques : « Pas en mesure de préparer la formule » signifiait que la composition n'était pas en mesure d'être émulsifiée et que la séparation de phase s'était produite pendant le traitement.

[0253] D'après les tableaux 6 à 8 ci-dessus, on peut voir que le type de polymère et le type de substance grasse ainsi que la quantité de substance grasse étaient essentiels pour obtenir une stabilité souhaitable pour les compositions de colorant comprenant ceux-ci.

[0254] Spécifiquement, seules les compositions de colorant des Exemples Inventifs 1 à 5 ont pu obtenir une stabilité souhaitable après stockage à une température inférieure, par exemple 4 °C, à la température ambiante et à une température plus élevée, par exemple

45 °C ou 50 °C, pendant une durée jusqu'à 2 mois.

- [0255] En revanche, les compositions de colorant des Exemples Comparatifs 1 à 4, à savoir ceux comprenant des polymères issus des exemples inventifs, ont obtenu une mauvaise stabilité, après stockage à une température plus élevée, par exemple 45 °C, plus longtemps, par exemple 2 mois.
- [0256] Par ailleurs, la composition de colorant de l'Exemple Comparatif 6, à savoir celle comprenant une substance grasse ayant une valeur d'indice de polarité supérieure à 26, a obtenu une mauvaise stabilité, après stockage à une température plus élevée, par exemple 45 °C ou 50 °C, ou à température ambiante plus longtemps, par exemple 2 mois. La composition de colorant de l'Exemple Comparatif 7 comprenant une quantité inférieure à 10 % en poids des substances grasses inventives a obtenu une mauvaise stabilité après stockage à une température inférieure ou supérieure, par exemple, 4 °C, 45 °C ou 50 °C, ou à température ambiante plus longtemps, par exemple 2 mois, dans lequel la composition de colorant de l'Exemple Comparatif 8, à savoir : celle comprenant 60 % en poids de la substance grasse inventive, n'a même pas été en mesure de former une formule. La composition de colorant de l'Exemple Comparatif 9, à savoir : celle comprenant une substance grasse solide, a également obtenu une mauvaise stabilité, après stockage à une température plus élevée, par exemple 45 °C, plus longtemps, par exemple 2 mois.

Essai d'application facile

- [0257] Chacune des compositions de colorant des Exemples Inventifs 1 à 5 et des Exemples Comparatifs 1 à 9 et la composition de révélateur comme montré dans le Tableau 5 ont été mélangées à un rapport de 1:1 en poids. Le temps nécessaire pour appliquer uniformément les mélanges sur une demi-tête de mannequin à la main a été enregistré et comparé, dans lequel chaque mélange a été appliqué deux fois par différents experts capillaires internes, puis le temps moyen a été calculé et les scores donnés.
- [0258] Les scores ont été évalués par temps d'application et résumés dans les tableaux 9 et 10.
- [0259] Spécifiquement, $< 100 \text{ s} \rightarrow 10$
- [0260] $100 \sim 110 \text{ s} \rightarrow 9$
- [0261] $110 \sim 120 \text{ s} \rightarrow 8$
- [0262] $120 \sim 130 \text{ s} \rightarrow 7$
- [0263] $130 \sim 140 \text{ s} \rightarrow 6$
- [0264] $140 \sim 150 \text{ s} \rightarrow 5$
- [0265] $150 \sim 160 \text{ s} \rightarrow 4$
- [0266] $160 \sim 170 \text{ s} \rightarrow 3$
- [0267] $170 \sim 180 \text{ s} \rightarrow 2$
- [0268] $\geq 180 \text{ s} \rightarrow 1$.

[0269] [Tableaux9]

Propriétés	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Scores d'application (1~10)	9	9	9	9	9

[0270] [Tableaux10]

Propriétés	EC. 1	EC. 2	EC. 3	EC. 4	EC. 5	EC. 6	EC. 7	EC. 8	EC. 9
Scores d'application (1~10)	2	3	2	2	5	5	9	/	1

[0271] D'après les tableaux 9-10 ci-dessus, on peut voir que chacun des mélanges des compositions de colorant des Exemples Inventifs 1 à 5 et de la composition de révélateur comme montré dans le tableau 5 a fourni le score d'application de 9, tandis que la plupart des mélanges des compositions de colorant des Exemples Comparatifs 1 à 9 et de la même composition de révélateur ont fourni les scores d'application de 5 ou moins. En d'autres termes, les mélanges des compositions de colorant des Exemples Inventifs 1 à 5 et de la composition de révélateur ont été appliqués beaucoup plus facilement que les mélanges des compositions de colorant de la plupart des exemples comparatifs et de la même composition de révélateur.

Évaluation de la performance de teinture

[0272] La performance de teinture obtenue à partir des Exemples Inventifs 1 à 5 et des Exemples Comparatifs 1 à 9 ont été évaluées comme suit :

[0273] 1). préparation du mélange de teinture en mélangeant 5 g de chacune des compositions de colorant avec 5 g de la composition de révélateur.

[0274] 2). sur une plaque chauffante de 27 °C, préparation de 1 g de mèche de fibres de cheveux chinois 100 % gris, puis teinture de la mèche de cheveux à l'aide d'une brosse avec les mélanges de teinture préparés ci-dessus, dans lequel chaque fibre capillaire était recouverte par le mélange.

[0275] 3). rinçage de la mèche de cheveux à l'eau et shampooing après 30 minutes, puis séchage de la mèche de cheveux avec un sèche-cheveux.

[0276] 4). évaluation de la performance de teinture en comparant la couleur des cheveux avant et après la teinture dans une certaine boîte à lumière par des experts en coloration capillaire, puis en attribuant des notes basées sur le niveau de tonalité technique interne de la couleur des cheveux et sur le reflet.

[0277] Les résultats de l'évaluation de la performance de teinture ont été résumés dans les Tableaux 11 et 12.

[0278] [Tableaux11]

Propriétés	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Performance de teinture	Très bonne	Bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne
Score interne (1~10)	9	8	9	9	9

[0279] [Tableaux12]

Propriétés	EC. 1	EC. 2	EC. 3	EC. 4	EC. 5	EC. 6	EC. 7	EC. 8	EC. 9
Performance de teinture	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Mauvaise	/	Bonne
Score interne (1~10)	9	9	9	9	9	9	5	/	8

[0280] D'après les tableaux 11 et 12 ci-dessus, on peut voir que les mélanges des compositions de colorant des Exemples Inventifs 1 à 5 et de la composition de révélateur comme montré dans le Tableau 5 offraient une bonne ou très bonne performance de teinture. En revanche, les mélanges des compositions de colorant des Exemples Comparatifs comprenant une quantité inférieure à 10 % en poids ou supérieure à 50 % en poids des substances grasses inventives et la même composition de révélateur ont obtenu une mauvaise performance de teinture, dans laquelle la composition de colorant de l'Exemple Comparatif 8 n'a même pas été en mesure de former une formule comme mentionné ci-dessus.

[0281] En résumé, on a pu voir que seules les compositions de colorant des Exemples Inventifs 1 à 5 présentaient une bonne stabilité et ont fourni une application facile et une bonne performance de teinture.

Revendications

- [Revendication 1] Composition de colorant pour la teinture des fibres de kératine, en particulier des cheveux, comprenant
- (i) au moins une teinture oxydative choisie parmi les bases d'oxydation, facultativement en combinaison avec un ou plusieurs coupleurs ;
 - (ii) au moins un polymère gélifiant hydrophile choisi parmi les copolymères acryliques anioniques ;
 - (iii) de 10 % en poids à 50 % en poids d'au moins une substance grasse polaire liquide ayant une valeur d'indice de polarité inférieure à 26 mN/m, par rapport au poids total de la composition de colorant ; et
 - (iv) un système de tensioactif, comprenant au moins un tensioactif choisi dans le groupe consistant en des tensioactifs non ioniques qui sont différents de ladite substance grasse polaire liquide, des tensioactifs amphotères, tensioactifs anioniques et leur mélange.
- [Revendication 2] Composition de colorant selon la revendication 1, dans laquelle la composition est sous forme de crème ; et/ou le système de tensioactif comprend au moins un tensioactif amphotère, au moins un tensioactif anionique et au moins un tensioactif non ionique.
- [Revendication 3] Composition de colorant selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les bases d'oxydation sont choisies parmi *p*-phénylènediamines, bis(phényl)alkylènediamines, *p*-aminophénols, *o*-aminophénols, bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition, et leurs mélanges, et préférentiellement choisies parmi *p*-aminophénol, 2-méthoxyméthyl-*p*-phénylènediamine, *N,N*-bis(2-hydroxyéthyl)-*p*-phénylènediamine, et leurs sels d'addition, et leurs dérivés, et/ou les coupleurs sont choisis parmi *m*-phénylènediamines, *m*-aminophénols, les *m*-diphénols, coupleurs à base de naphthalène, coupleurs hétérocycliques, ainsi que leurs sels d'addition, et leurs mélanges, et préférentiellement choisis parmi *m*-aminophénol, 6-hydroxybenzomorpholine, hydroxyéthyl-3,4-méthylènedioxyaniline, 2,4-diaminophénoxyéthanol, et leurs sels d'addition, et leurs mélanges.
- [Revendication 4] Composition de colorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les copolymères acryliques anioniques sont choisis parmi
- les copolymères anioniques dérivés d'au moins un acide carboxylique insaturé et d'au moins un ester d'un acide carboxylique insaturé et d'un monoalcool comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et préféren-

tiellement de 1 à 4 atomes de carbone, et notamment un copolymère d'acrylates ;

- les copolymères acryliques associatifs anioniques, qui sont préférentiellement choisis parmi les copolymères d'un acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé, d'un ester d'un acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé et d'un alcool gras en C_{12} - C_{30} polyoxyéthyléné, notamment avec 10 à 50 motifs oxyde d'éthylène, et d'un ester d'un acide carboxylique α,β -monoéthyléniquement insaturé et d'un alcool en C_1 - C_4 ; et notamment copolymère d'acrylates/méthacrylate de stéareth-20 et copolymère d'acrylates/méthacrylate de béhéneth-25 ; et
- leurs mélanges.

[Revendication 5]

Composition de colorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les tensioactifs amphotères sont choisis parmi bétaines, alkyl sultaines, amphoacétates d'alkyle, amphopropionates d'alkyle et leurs mélanges, et préférentiellement parmi coco-bétaïne, cocamidopropyl bétaine et leurs mélanges ;

les tensioactifs anioniques sont choisis parmi les tensioactifs sulfate, sulfonate, carboxylique (ou carboxylate) et leurs mélanges, et préférentiellement parmi le lauréth sulfate de sodium, le lauryl sulfate de sodium et leurs mélanges ; et/ou

les tensioactifs non ioniques sont choisis parmi huiles de ricin hydrogénées polyoxyalkylénées et polyglycérolées, esters glycéryliques d'acides gras, esters glycéryliques d'acides gras alcoylés en C_8 - C_{24} , esters d'acides gras et de glucose ou d'alkylglucose, éthers éthoxylés d'acides gras et de glucose ou d'alkylglucose, les alkylpolyglucosides et leurs mélanges, et préférentiellement parmi huile de ricin hydrogénée PEG-40, huile de ricin hydrogénée PEG-60, capryl/capryl glucoside et leurs mélanges.

[Revendication 6]

Composition de colorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la substance grasse polaire liquide est choisie parmi alcools gras, esters d'acide gras, esters d'alcool gras, huiles telles qu'huiles végétales, animales et synthétiques sans silicone, silicones et leurs mélanges ; préférentiellement est choisie parmi esters d'acide gras ; plus préférentiellement est choisie parmi palmitate d'isopropyle, palmitate d'éthylhexyle, myristate d'isopropyle et leurs mélanges.

[Revendication 7]

Nécessaire de teinture, comprenant :

- (a) une composition de colorant selon l'une quelconque des reven-

dications 1 à 6, et

(b) une composition de révélateur, comprenant au moins un agent oxydant.

- [Revendication 8] Nécessaire de teinture selon la revendication 7, dans lequel la composition de révélateur comprend en outre au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les composés à base d'alcool gras, les composés à base d'amide gras et leurs mélanges ; et est présent en une quantité allant de 0,1 % à 20 % en poids %, préférentiellement de 0,5 % en poids % à 15 % en poids, ou de 1 % en poids % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition de révélateur.
- [Revendication 9] Nécessaire de teinture selon la revendication 7 ou 8, dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et/ou un ou plusieurs systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène, et est préférentiellement choisi parmi le peroxyde d'hydrogène ; et est présent en une quantité allant de 0,1 % à 25 % en poids %, préférentiellement de 1 % en poids % à 20 % en poids, ou de 5 % en poids % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition de révélateur.
- [Revendication 10] Processus de teinture des fibres de kératine, en particulier des cheveux, à l'aide du nécessaire de teinture selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, comprenant
le mélange de la composition de colorant et de la composition de révélateur telles que définies à l'une quelconque des revendications 7 à 9 immédiatement avant utilisation,
l'application du mélange obtenu sur les fibres de kératine,
le rinçage du mélange sur les fibres de kératine à l'eau, et
facultativement, le lavage des fibres de kératine avec un shampoing, puis le rinçage des fibres de kératine à l'eau.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 917563
FR 2303611

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	WO 2016/115674 A1 (OREAL [FR]; LV XUEKUN [CN]; DECONINCK GAUTIER [CN]) 28 juillet 2016 (2016-07-28) * page 1, ligne 8 - ligne 10 * * page 2, ligne 7 - ligne 16; revendications; exemples * -----	1-10	A61K 8/34 A61K 8/36 A61K 8/37 A61K 8/41 A61K 8/72 A61Q 5/10
Y	US 9 827 185 B2 (OREAL [FR]) 28 novembre 2017 (2017-11-28) * page 1, ligne 13 - ligne 27 * * page 1, ligne 60 - ligne 64; revendications; exemples * -----	1-10	
Y	WO 2021/138257 A1 (SHI MINLI [US]; ALKAHWAJI MOHAMAD AMER [US] ET AL.) 8 juillet 2021 (2021-07-08) * page 1, ligne 9 - ligne 10 * * page 2, ligne 23 - ligne 28; revendications; exemples * -----	1-10	
Y	FR 3 124 722 A1 (OREAL [FR]) 6 janvier 2023 (2023-01-06) * alinéas [0001], [0004]; revendications; exemples * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	US 2012/207689 A1 (KONNO YOSHIHIRO [JP] ET AL) 16 août 2012 (2012-08-16) * alinéas [0001], [0011]; revendications; exemples * -----	1-10	
Y	FR 2 994 088 A1 (OREAL [FR]) 7 février 2014 (2014-02-07) * page 1, ligne 6 - ligne 11 * * page 2, ligne 12 - ligne 13; revendications; exemples * -----	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 novembre 2023		Heller, Dorothée	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2303611 FA 917563**

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 **03-11-2023**
 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 2016115674 A1	28-07-2016	BR 112017015526 A2	19-11-2019
		CN 107427426 A	01-12-2017
		WO 2016115674 A1	28-07-2016

US 9827185 B2	28-11-2017	BR 112015002202 A2	04-07-2017
		CN 104507445 A	08-04-2015
		EP 2879649 A2	10-06-2015
		ES 2709026 T3	12-04-2019
		RU 2015106908 A	20-09-2016
		US 2015202142 A1	23-07-2015
		WO 2014020146 A2	06-02-2014

WO 2021138257 A1	08-07-2021	BR 112022012218 A2	13-09-2022
		CN 115279331 A	01-11-2022
		EP 4084771 A1	09-11-2022
		US 2021196606 A1	01-07-2021
		WO 2021138257 A1	08-07-2021

FR 3124722 A1	06-01-2023	FR 3124722 A1	06-01-2023
		WO 2023272588 A1	05-01-2023

US 2012207689 A1	16-08-2012	BR 112012000882 A2	29-10-2014
		CA 2773265 A1	19-05-2011
		CN 102665649 A	12-09-2012
		CO 6481009 A2	16-07-2012
		EP 2500010 A1	19-09-2012
		HK 1170946 A1	15-03-2013
		JP 2011105620 A	02-06-2011
		KR 20120081240 A	18-07-2012
		MY 159839 A	15-02-2017
		SG 179563 A1	28-06-2012
		TW 201121575 A	01-07-2011
		US 2012207689 A1	16-08-2012
		WO 2011059027 A1	19-05-2011

FR 2994088 A1	07-02-2014	FR 2994088 A1	07-02-2014
		WO 2014020167 A2	06-02-2014
