<b>M</b>	
343	
53	
04	
က	
~	

正

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

## INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

11 No de publication :

3 045 343

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

21) No d'enregistrement national :

15 63140

(51) Int Cl<sup>8</sup>: **A 61 K 8/39** (2016.01), A 61 K 8/22, A 61 K 8/31, A 61 K 8/37, A 61 Q 5/10

Mandataire(s): L'OREAL Société anonyme.

12	BREVET D	D'INVENTION B1
54)	COMPOSITION OXYDANTE COMPRENAN	T AU MOINS 30% DE TENSIOACTIFS.
22 33)	Date de dépôt : 22.12.15.  Priorité :	Références à d'autres documents nationaux apparentés :
0		Demande(s) d'extension :
		71 <b>Demandeur(s)</b> : L'OREAL Société anonyme — FR.
43	Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.06.17 Bulletin 17/25.	72 Inventeur(s): TEBOUL KAREN, DEBAIN JEAN- DANIEL et SIMONET FREDERIC.
45)	Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 03.01.20 Bulletin 20/01.	
56	Liste des documents cités dans le rapport de recherche :	73 Titulaire(s): L'OREAL Société anonyme.
	Se reporter à la fin du présent fascicule	



5

10

15

20

25

30

#### COMPOSITION OXYDANTE COMPRENANT AU MOINS 30% DE TENSIOACTIFS

La présente invention a pour objet une composition de traitement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant de l'eau, une huile, un tensioactif en une teneur supérieure ou égale à 30% en poids, et un agent oxydant chimique tel que le peroxyde d'hydrogène.

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

En cosmétique, notamment dans les domaines de la décoloration et de la transformation ou déformation permanente des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, on utilise des compositions oxydantes.

En décoloration des cheveux, les compositions de décoloration contiennent un ou plusieurs agents oxydants. Parmi ces agents oxydants, les plus classiquement utilisés sont le peroxyde d'hydrogène ou des composés susceptibles de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse, tels que le peroxyde d'urée ou les persels comme les perborates, les percarbonates et les persulfates, le peroxyde d'hydrogène et les persulfates étant particulièrement préférés.

Ces compositions peuvent être des compositions aqueuses contenant des agents alcalins (amines ou ammoniaque) que l'on dilue au moment de l'emploi avec une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

Ces compositions peuvent aussi être formées de produits anhydres qui contiennent des composés alcalins (amines et / ou silicates alcalins), et un réactif peroxygéné tels que les persulfates, perborates ou percarbonates, d'ammonium ou de métaux alcalins, que l'on dilue au moment de l'emploi avec une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

En déformation permanente des cheveux, dans un premier temps, on réalise l'ouverture des liaisons disulfures -S-S- de la kératine (cystine) à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur adapté (étape de réduction) puis, après avoir rincé la chevelure ainsi traitée, on reconstitue dans un second temps les liaisons disulfures en appliquant, sur les cheveux préalablement mis sous tension (bigoudis et autres), une composition oxydante (étape d'oxydation, dite aussi de fixation) de façon à donner

finalement aux cheveux la forme recherchée. Cette technique permet ainsi de réaliser indifféremment soit l'ondulation des cheveux, soit leur défrisage ou leur décrêpage. La nouvelle forme imposée aux cheveux par un traitement chimique tel que ci-dessus est éminemment durable dans le temps et résiste notamment à l'action des lavages à l'eau ou des shampooings, et ceci par opposition aux simples techniques classiques de déformation temporaire, telles que de mise en pli.

5

10

15

20

25

30

Les compositions oxydantes nécessaires à la mise en oeuvre de l'étape de fixation, sont le plus souvent des compositions à base d'eau oxygénée.

On cherche à obtenir des compositions toujours plus efficaces, notamment en termes d'éclaircissement ou de décoloration tout en respectant autant que possible l'intégrité des fibres kératiniques et conférant aux dites fibres les propriétés cosmétiques les meilleures possibles.

Pour cela, il a été proposé des compositions oxydantes riches en huile, sous forme d'émulsion, toutefois l'incorporation d'huile à des taux élevés peuvent entrainer une déstabilisation de l'émulsion.

Les compositions obtenues doivent, en outre, présenter de bonnes propriétés de mélange et d'application, et notamment de bonnes propriétés rhéologiques pour ne pas couler, lors de leur application, sur le visage, le cuir chevelu, ou en dehors des zones que l'on se propose de traiter.

Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions oxydantes qui permettent d'améliorer les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques telles que les cheveux et qui sont stables dans le temps.

On cherche également à obtenir des compositions plus efficaces, c'est-à-dire réagissant plus rapidement et/ou permettant d'obtenir des effets plus marqués, tout en présentant une bonne tolérance et une bonne qualité d'application vis-à-vis de ladite fibre et du cuir chevelu.

On cherche également à améliorer les qualités d'usage de ces compositions, notamment au niveau de la facilité de mélange des compositions alcalines et oxydantes, de l'homogénéité du mélange et de la qualité d'application sur les fibres kératiniques (en particulier au niveau du caractère mouillant, de l'adhérence aux racines et de la facilité d'allongement du mélange le long des mèches de cheveux).

Par ailleurs, les compositions de décoloration ou éclaircissement des fibres kératiniques les plus épaisses présentent l'inconvénient de nécessiter beaucoup d'eau de

rinçage afin d'éliminer le surplus de produit sur les cheveux. Dans de nombreux pays où l'accès à l'eau est restreint, le temps de rinçage et donc la quantité nécessaire pour bien rincer le produit sont des indicateurs clés des qualités d'usage d'une composition.

On cherche donc à obtenir des compositions nécessitant des quantités moindres de produit à appliquer sur les cheveux pour atteindre un très bon niveau de performances tinctoriales.

La présente invention a pour but de pallier aux inconvénients de l'art antérieur et donc de proposer des compositions oxydantes qui présentent une bonne rinçabilité et un impact sur l'environnement réduit tout en ayant de bonnes propriétés d'application et une bonne efficacité, notamment en termes de décoloration et/ou éclaircissement.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet une composition cosmétique pour le traitement des fibres kératiniques, en particulier des cheveux comprenant :

- a) au moins une huile, la teneur totale en huile(s) étant supérieure ou égale à 15% en poids par rapport au poids total de la composition;
  - b) au moins un tensioactif; la teneur totale en tensioactifs dans la composition étant supérieure ou égale à 30% en poids par rapport au poids total de la composition,
  - c) au moins un agent oxydant chimique
  - d) au moins de l'eau.

5

10

15

20

25

30

Les compositions selon l'invention présentent de bonnes qualité d'usage sur têtes, notamment elles sont faciles à utiliser, ne coulent pas et permettent un étalement rapide et une répartition homogène sur les cheveux.

Lorsque la composition conforme à la présente invention est utilisée pour la décoloration ou l'éclaircissement des fibres kératiniques, elle permet d'obtenir un bon effet d'éclaircissement des fibres kératiniques sans les dégrader et sans altérer leurs propriétés cosmétiques.

Lorsque la composition conforme à la présente invention est utilisée pour la déformation permanente des fibres kératiniques, elle permet d'obtenir une déformation permanente satisfaisante de ces fibres sans les dégrader et sans altérer leurs propriétés cosmétiques.

En particulier, l'application de la composition selon l'invention sur les fibres kératiniques permet, lors du rinçage, de diminuer la quantité d'eau utilisée ainsi que le temps de rinçage.

D'autre part, le mélange des compositions alcaline et oxydante dont est issue la composition selon l'invention se fait facilement, et le mélange présente de bonnes propriétés d'application, notamment d'étalement et de répartition faciles et homogènes le long des cheveux.

5

10

15

20

25

30

En outre, de par sa texture particulière, et ses propriétés d'imprégnation, on peut utiliser une moindre quantité de composition sur les cheveux pour obtenir un résultat éclaircissant très satisfaisant et comparables aux compositions oxydantes sur le marché.

Un autre avantage de la composition selon l'invention est son aspect translucide, ce qui permet après application sur les cheveux de suivre directement l'évolution de l'éclaircissement sans qu'il soit nécessaire d'enlever partiellement la composition pour vérifier la couleur de la mèche de cheveux comme c'est le cas pour les compositions conventionnelles qui sont opaques. On peut ainsi rincer la composition dès que le résultat voulu est atteint, même avant le temps de pause préconisé.Par « agent oxydant chimique » selon l'invention, on entend un agent oxydant autre que l'oxygène de l'air.

L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques, notamment un procédé de décoloration (ou éclaircissement) ou de déformation permanente des fibres kératiniques, mettant en œuvre cette composition oxydante.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de cette composition oxydante pour le traitement des fibres kératiniques, notamment la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques.

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

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

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

L'expression « au moins un » est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».

# a) Huiles

5

10

15

20

25

30

Ainsi que cela a été mentionné, la composition de l'invention comprend une ou plusieurs huiles. Par « *huile* » on entend un « *corps gras* » qui est liquide à température ambiante (25 °C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg ou 1,013 10<sup>5</sup> Pa).

Par « corps gras », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg ou 1,013 10<sup>5</sup> Pa ) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaine hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.

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

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

Les huiles utilisables dans l'invention peuvent être siliconées ou non siliconées. De préférence, les huiles sont non siliconées.

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

Plus particulièrement, les huiles sont choisies parmi les hydrocarbures liquides en  $C_6$ - $C_{16}$ , les hydrocarbures liquides comprenant plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les huiles de type triglycérides d'origine végétale ou synthétique, les huiles fluorées, les alcools gras liquides, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les éthers d'acide gras, les huiles de silicone, et leurs mélanges.

Il est rappelé que les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 6 à 30, mieux de 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué, en

particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbonecarbone, conjuguées ou non.

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

5

10

15

20

25

30

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

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

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

En ce qui concerne les huiles fluorées, celles-ci peuvent être choisies parmi le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC® PC1" et "FLUTEC® PC3" par la Société BNFL Fluorochemicals; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®" et "PF 5060®" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination "FORALKYL®" par la Société Atochem; le nonafluorométhoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la Société 3M.

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

5

10

15

20

25

30

En ce qui concerne les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés auparavant ; on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en  $C_1$ - $C_{26}$  ou ramifiés en  $C_3$ - $C_{26}$  et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en  $C_1$ - $C_{26}$  ou ramifiés en  $C_3$ - $C_{26}$ , le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 10.

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

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

De préférence parmi les monoesters de monoacides et de monoalcools, on utilisera les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, les myristates d'alkyle tels que le myristate d'isopropyle ou d'éthyle, le stéarate d'isocétyle, l'isononanoate d'éthyl-2-hexyle, l'isononanoate d'isononyle, le néopentanoate d'isodécyle, et le néopentanoate d'isostéaryle, et leurs mélanges.

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

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

5

10

15

20

25

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

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

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

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

Les esters selon cette variante peuvent être également choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges. Ces esters peuvent être par exemple des oléate, laurate, palmitate, myristate, béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linolénate, caprate, arachidonates, ou leurs mélanges comme notamment les esters mixtes oléopalmitate, oléo-stéarate, palmito-stéarate.

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

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

A titre d'éthers d'acides gras, on peut citer les éthers d'acide gras comprenant de 6 à 20 atomes de carbone tel que le dicaprylyl éther.

Les silicones utilisables dans la composition colorante de la présente invention sont des silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de 5.10<sup>-6</sup> à 2,5m<sup>2</sup>/s à 25°C et de préférence 1.10<sup>-5</sup> à 1m<sup>2</sup>/s.

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

15

20

25

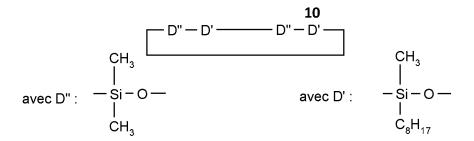
30

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

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

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

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



5

10

15

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

(ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à 5.10<sup>-6</sup>m²/s à 25° C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

On utilise de préférence des polydialkylsiloxanes non volatiles, .

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

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

- les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
  - les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;
  - les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité 60 000 mm²/s ;
- les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

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

5 De préférence les huiles selon l'invention sont non siliconés.

Les huiles sont avantageusement choisies parmi les alcanes liquides en  $C_6$ - $C_{16}$ , en particulier l'undécane, le tridécane, les hydrocarbures liquides comprenant plus de 16 atomes de carbone , les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras liquides différents des triglycérides, en particulier l'isononanoate d'isononyle, l'isopropyl palmitate, l'isopropyl myristate, les éthers d'acide gras, en particulier le dicaprylyl ether et leurs mélanges les alcools gras saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, liquide comportant de 6 à 30 atomes de carbone,

Encore plus préférentiellement, les huiles sont choisies parmi les alcanes liquides en  $C_6$ - $C_{16}$ , en particulier l'undécane, le tridécane, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras liquides différents des triglycérides, en particulier l'isononanoate d'isononyle, l'isopropyl palmitate, l'isopropyl myristate, les éthers d'acide gras, en particulier le dicaprylyl ether et leurs mélanges

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

La composition selon l'invention présente une teneur totale en huile(s) supérieure ou égale à 15% en poids, mieux supérieure ou égale à 18% en poids par rapport au poids total de la composition, mieux encore supérieure ou égale à 20% en poids.

La teneur en huiles peut aller de 15 à 40% en poids, plus préférentiellement de 18 à 30% en poids, de préférence de 18 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

# b) Tensioactifs

10

15

20

Le ou les tensioactifs présents dans la composition selon l'invention sont choisis parmi les tensioactifs anioniques, amphotères, zwitterioniques, cationiques ou non ioniques, et préférentiellement non ioniques.

On entend par «agent tensioactif anionique», un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements -C(O)OH,  $-C(O)O^-$ ,  $-SO_3H$ ,  $-S(O)_2O^-$ ,  $-OS(O)_2OH$ ,  $-OS(O)_2O^-$ ,  $-P(O)OH_2$ ,  $-P(O)OH_2$ ,  $-P(O)OH_2$ ,  $-P(O)OH_3$ ,  $-P(O)OH_4$ ,  $-P(O)OH_5$ ,  $-P(O)OH_6$ ,

5

10

15

20

25

30

A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques utilisables dans la composition colorante selon l'invention, on peut citer les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylsulfonates, les alpha-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les acylsarcosinates, les acylglutamates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et les N-acyltaurates, les sels de monoesters d'alkyle et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques, les acyllactylates, les sels d'acides D-galactoside-uroniques, les sels d'acides alkyl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl aryl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl amidoéther-carboxyliques, et les formes non salifiées correspondantes de tous ces composés, les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 40 atomes de carbone et le groupe aryle désignant un groupe phényle.

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

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

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

A titre d'exemple de sels d'aminoalcools, on peut citer notamment les sels de mono-, di- et triéthanolamine, les sels de mono-, di- ou triisopropanolamine, les sels de 2-

amino-2-méthyl-1-propanol, 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol et tris(hydroxy-méthyl)amino méthane.

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

Parmi les agents tensioactifs anioniques cités, on préfère utiliser les alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )sulfates, les alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )éthersulfates comprenant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.

En particulier, on préfère utiliser les alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)sulfates, les alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.

Le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwittérioniques, de préférence non siliconés, utilisables dans la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éventuellement quaternisées, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut citer en particulier les alkyl( $C_8$ - $C_{20}$ )bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl( $C_8$ - $C_{20}$ )amidoalkyl( $C_3$ - $C_8$ )bétaïnes et les alkyl( $C_8$ - $C_{20}$ )-amidalkyl( $C_6$ - $C_8$ )sulfobétaïnes.

Parmi les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, éventuellement quaternisées utilisables, tels que définis ci-dessus, on peut également citer les composés de structures respectives (B1) et (B2) suivantes :

25 
$$R_a$$
-C(O)-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(R<sub>b</sub>)(R<sub>c</sub>)-CH<sub>2</sub>C(O)O<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, X<sup>-</sup> (B1)

#### Formule dans laquelle :

5

10

15

20

30

- R<sub>a</sub> représente un groupe alkyle ou alcényle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> dérivé d'un acide R<sub>a</sub>COOH, de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle;
- R<sub>b</sub> représente un groupe bêta-hydroxyéthyle ; et
- R<sub>c</sub> représente un groupe carboxyméthyle ;

- M<sup>+</sup> représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin, alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique, et
- X-représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfates, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate; ou alors M<sup>+</sup> et X<sup>-</sup> sont absents;

$$R_{a'}-C(O)-NH-CH_2-CH_2-N(B)(B')$$
 (B2)

## Formule dans laquelle:

5

20

25

30

- B représente le groupe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-X';
- B' représente le groupe -(CH₂)zY', avec z = 1 ou 2 ;
  - X' représente le groupe -CH₂-C(O)OH, -CH₂-C(O)OZ', -CH₂-CH₂-C(O)OH,
     -CH₂-CH₂-C(O)OZ', ou un atome d'hydrogène ;
  - Y' représente le groupe —C(O)OH, -C(O)OZ', -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-SO<sub>3</sub>H ou le groupe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-SO<sub>3</sub>-Z';
- Z' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
  - R<sub>a'</sub> représente un groupe alkyle ou alcényle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> d'un acide R<sub>a'</sub>-C(O)OH de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un groupe en C<sub>17</sub> insaturé.

Ces composés de formule (B1) ou (B2) sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate caprylamphodiacétate de disodium, de disodium, capryloamphodiacétate cocoamphodipropionate de disodium, de disodium, lauroamphodipropionate caprylamphodipropionate de disodium, de disodium, capryloamphodipropionate lauroamphodipropionique, de disodium, acide acide cocoamphodipropionique.

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

On peut aussi utiliser des composés de formule (B'2);

$$R_{a''}$$
-NH-CH(Y'')-(CH2)n-C(O)-NH-(CH<sub>2</sub>)n'-N(Rd)(Re) (B'2)

Formule dans laquelle:

- Y" représente le groupe –C(O)OH, -C(O)OZ", -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-SO<sub>3</sub>H ou le groupe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-SO<sub>3</sub>-Z";
- Rd et Re , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C1\_C4
- Z" représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux,
   tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique;
- R<sub>a"</sub> représente un groupe alkyle ou alcényle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> d'un acide R<sub>a"</sub>-C(O)OH de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée.
- n et n', indépendamment l'un de l'autre, désignent un nombre entier allant de 1 à
   3 .

Parmi les composés de formule (B'2) on peut citer le composé classé dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination sodium diethylaminopropyl cocoaspartamide et commercialisé par la société CHIMEX sous l'appellation CHIMEXANE HB.

15

20

10

5

Parmi les agents tensioactifs amphotères ou zwittérioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl( $C_8$ - $C_{20}$ )bétaïnes telles que la cocobétaïne, les alkyl( $C_8$ - $C_{20}$ )amidoalkyl( $C_3$ - $C_8$ )bétaïnes telles que la cocamidopropylbétaïne, les composés de formule (B'2) tels que le sel de sodium du lauryl amino succinamate de diéthylaminopropyle (nom INCI : sodium diethylaminopropyl cocoaspartamide) et leurs mélanges.

Plus préférentiellement, le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwittérioniques sont choisis parmi la cocamidopropylbétaïne la cocobétaïne et le sel de sodium du lauryl amino succinamate de diéthylaminopropyle, et leurs mélanges.

25

30

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

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

- ceux répondant à la formule générale (B3) suivante :

$$\begin{bmatrix} R_8 & R_{10} \\ R_9 & R_{11} \end{bmatrix}^+ X^-$$
(B3)

## Formule dans laquelle:

5

10

**15** 

20

25

- R<sub>8</sub> à R<sub>11</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel que aryle ou alkylaryle, étant entendu qu'au moins un des groupes R<sub>8</sub> à R<sub>11</sub> comportent de 8 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 24 atomes de carbone; et
- X<sup>-</sup>, représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfates, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- ou alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate.

Les groupes aliphatiques de R<sub>8</sub> à R<sub>11</sub> peuvent en outre comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes.

Les groupes aliphatiques de  $R_8$  à  $R_{11}$  sont par exemple choisis parmi les groupes alkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_{30}$ , polyoxyalkylène ( $C_2$ - $C_6$ ), alkylamide en  $C_1$ - $C_{30}$ , alkyl( $C_{12}$ - $C_{22}$ )amidoalkyle( $C_2$ - $C_6$ ), alkyl( $C_{12}$ - $C_{22}$ )acétate, et hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ ,  $X^-$  est un contre ion anionique choisi parmi les halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )sulfates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )- ou alkyl( $C_1$ - $C_4$ )aryl-sulfonates.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (B3), on préfère d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, les chlorures dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényl triméthylammonium, de distéaryldiméthyl-ammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, le méthosulfate distéaroyléthylhydroxyéthylméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxy éthylammonium ou le méthosulfate de distéaroyléthylhydroxyéthylammonium, ou encore, enfin, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure stéaramidopropyldiméthyl-(myristyl acétate)-ammonium commercialisé sous la dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK ;

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline, comme par exemple ceux de formule (B4) suivante :

$$\begin{bmatrix} R_{13} & & \\ N & & \\ N & & \\ R_{14} & & \\ \end{bmatrix}^{+} X^{-}$$
(B4)

## Formule dans laquelle:

5

**15** 

25

- R<sub>12</sub> représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif ;
- R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone;
  - R<sub>14</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - R<sub>15</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- $X^-$  représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )sulfates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )- ou alkyl( $C_1$ - $C_4$ )aryl-sulfonates.

De préférence,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  désignent un mélange de groupes alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif,  $R_{14}$  désigne un groupe méthyle,  $R_{15}$  désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT® W 75 par la société REWO:

- les sels de di- ou de triammonium quaternaire en particulier de formule (B5) suivante :

$$\begin{bmatrix} R_{17} & R_{19} \\ R_{16} - N - (CH_2)_3 - N - R_{21} \\ R_{18} & R_{20} \end{bmatrix}^{2+} 2X^{-}$$
(B5)

#### Formule dans laquelle:

- 20 R<sub>16</sub> désigne un groupe alkyle comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, éventuellement hydroxylé et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène ;
  - R<sub>17</sub> est choisi parmi l'hydrogène, un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>(R<sub>16a</sub>)(R<sub>17a</sub>)(R<sub>18a</sub>), X<sup>-</sup>;
  - R<sub>16a</sub>, R<sub>17a</sub>, R<sub>18a</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et
  - X<sup>-</sup>, identiques ou différents, représentent un contre ion anionique organique ou inorganique, tels que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates,

nitrates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )sulfates, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )- ou alkyl( $C_1$ - $C_4$ )aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate.

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

-les sels d'ammonium quaternaire contenant une ou plusieurs fonctions esters, tels que ceux de formule (B6) suivante :

$$R_{24} = \begin{pmatrix} X^{-}/(C_sH_{2s})_z - R_{25} \\ O - C_rH_{r2}(OH)_{r1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} C_tH_{t2}(OH)_{t1} - O - \\ R_{22} \end{pmatrix} \times R_{23}$$
(B6)

Formule dans laquelle :

5

**15** 

20

- R<sub>22</sub> est choisi parmi les groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et les groupes hydroxyalkyle ou dihydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,
  - R<sub>23</sub> est choisi parmi :

- le groupe 
$$R_{26}$$
  $C$   $C$ 

- les groupes R<sub>27</sub> hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,
- R<sub>25</sub> est choisi parmi :

- les groupes R<sub>29</sub> hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,
- R<sub>24</sub>, R<sub>26</sub> et R<sub>28</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés;
- r, s et t, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6,
- r1 et t1 identiques ou différents, valant 0 ou 1 avec r2+r1=2r et t1+t2=2t
  - y est un entier valant de 1 à 10,

- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10,
- X⁻ représente un contre ion anionique, organique ou inorganique, sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R<sub>23</sub> désigne R<sub>27</sub> et que lorsque z vaut 0 alors R<sub>25</sub> désigne R<sub>29</sub>.

5 Les groupes alkyles R<sub>22</sub> peuvent être linéaires ou ramifiés, et plus particulièrement linéaires.

De préférence, R<sub>22</sub> désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.

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

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

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

Avantageusement, R<sub>24</sub>, R<sub>26</sub> et R<sub>28</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

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

Avantageusement, y est égal à 1.

25

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

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

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

On utilise plus particulièrement dans la composition colorante selon l'invention, les sels d'ammonium de formule (B6) dans laquelle :

- R<sub>22</sub> désigne un groupe méthyle ou éthyle,
- x et y sont égaux à 1,
- z est égal à 0 ou 1,
- r, s et t sont égaux à 2,
- R<sub>23</sub> est choisi parmi :

5

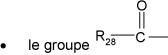
10

**15** 

20

25

- les groupes méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>,
- l'atome d'hydrogène,
- R<sub>25</sub> est choisi parmi :



l'atome d'hydrogène,

- le groupe
  - R<sub>24</sub>, R<sub>26</sub> et R<sub>28</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyle et alcényle en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple parmi les composés de formule (B6) les sels, notamment le chlorure ou le méthylsulfate, de diacyloxyéthyldiméthylammonium, de diacyloxyéthylhydroxyéthylméthylammonium, de monoacyloxyéthyldihydroxyéthyl méthylammonium, de triacyloxyéthylméthylammonium, de monoacyloxy éthylhydroxy éthyldiméthylammonium, et leurs mélanges. Les groupes acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs groupes acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiiso propanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters

méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle, de préférence de méthyle ou d'éthyle, un sulfate de dialkyle, de préférence de méthyle ou d'éthyle, le méthanesulfonate de méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

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

5

10

15

20

25

30

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

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

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

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

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

Des exemples d'agents tensioactifs non ioniques utilisables dans la composition colorante utilisée selon l'invention sont décrits par exemple dans "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178. Ils sont choisis notamment parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)phénols, ces composés étant éthérifiés par des groupes éthoxylés et/ou propoxylés, glycérolés, et ayant au moins une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 1 à 100, plus particulièrement de 2 à 50, encore plus particulièrement de 2 à 30, et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 1 à 30.

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

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

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

les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>)phénols oxyalkylénés ;

5

15

20

25

30

- les alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés, ou glycérolés,;
- les amides, en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés ;
- les esters d'acides en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylène glycols;
- les esters ou éthers de sorbitan tels que les mono ou polyalkylesters ou éthers de sorbitan oxyéthylénés, en particulier les stéarates, palmitates et oléates de sorbitan oxyéthylénés (nom CTFA : Polysorbate), en particulier le Polysorbate 21,
- les dérivés de polyéthylène glycol et d'un mélange de glycérides (mono-, di- et triglycérides) d'acide caprylique et d'acide caprique, de préférence comportant 5 à 10 groupes d'oxyde d'éthylène, tels que celui comportant 7 groupes d'oxyde d'éthylène ou PEG-7 Caprylic/Capric Glycerides, on peut citer notamment le produit commercialisé sous la dénomination CETIOL HE 810 par la société Cognis. (nom CTFA : PEG-7 caprylic/capric glycérides),
- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non ;
- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, entre autres, seuls ou en mélanges,
- Les silicones oxyéthylénées et/ou oxypropylénées.

A titre d'exemple de tensioactifs non ioniques glycérolés, on utilise de préférence les alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, glycérolés.

A titre d'exemple de composés de ce type, on peut citer, l'alcool laurique à 4 moles de glycérol (nom INCI: POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), l'alcool laurique à 1,5 moles de glycérol, l'alcool oléique à 4 moles de glycérol (nom INCI: POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), l'alcool oléique à 2 moles de glycérol (Nom INCI: POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), l'alcool cétéarylique à 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique à 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique à 6 moles de glycérol, et l'octadécanol à 6 moles de glycérol.

5

10

15

20

25

30

Parmi les alcools glycérolés, on préfère plus particulièrement utiliser l'alcool en  $C_8/C_{10}$  à une mole de glycérol, l'alcool en  $C_{10}/C_{12}$  à 1 mole de glycérol et l'alcool en  $C_{12}$  à 1,5 mole de glycérol.

De préférence le tensioactif est choisi parmi les tensioactifs non ioniques, de préférence les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, de préférence encore parmi

- les alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés, ou glycérolés; de préférence oxyalkylénés,
- les esters ou éthers de sorbitane tels que les mono ou polyalkylesters ou éthers de sorbitan oxyéthylénés, en particulier les stéarates, palmitates et oléates de sorbitan oxyéthylénés,
- les dérivés de polyéthylène glycol et d'un mélange de glycérides (mono-, di- et tri-glycérides) d'acide caprylique et d'acide caprique, de préférence comportant de 5 à 10 groupes d'oxyde d'éthylène.

Les tensioactifs oxyalkylénés peuvent présenter un nombre de moles d'oxyde d'alkylène, en particulier d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène allant de 1 à 100, de préférence de 2 à 50, de préférence entre 2 et 30. De manière avantageuse, les tensioactifs non ioniques ne comprennent pas de motifs oxypropylénés.

Conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés sont choisis parmi les alcools en  $C_8$ - $C_{30}$ , de préférence en  $C_8$ - $C_{22}$  oxyéthylénés comprenant de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 35 moles d'oxyde d'éthylène, mieux encore de 2 à 10 moles d'OE .

On peut citer par exemple les produits d'addition d'oxyde d'éthylène et d'alcool décylique comme par exemple l'alcool décylique 3 OE (nom CTFA deceth-3), l'alcool décylique 5 OE (nom CTFA deceth-5), l'alcool décylique 6 OE (nom CTFA deceth-6), l'alcool décylique 8 OE (nom CTFA deceth-8), les produits d'addition d'oxyde

d'éthylène et d'alcool oléique comme l'alcool oléique 5 OE (nom CTFA oleoceteth-5), les produits d'addition d'oxyde d'éthylène et d'alcool caprylique comme l'alcool caprylique 8 OE (nom CTFA capreth-8) et leurs mélanges.

De préférence, le ou les tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques, de préférence oxyalkylénés, mieux encore oxyéthylénés, de préférence choisi parmi ceux cités plus haut.

5

10

15

20

25

30

Selon un mode de réalisation, les tensioactifs non ioniques, de préférence oxyalkylénés, mieux encore oxyéthylénés, représentent l'unique système tensioactif de la composition selon l'invention.

Par « unique », on entend que tout éventuel système tensioactif additionnel est présent en une teneur n'excédant pas 1%, et de préférence n'excédant pas 0,5%. De préférence encore, par « unique », on désigne une absence totale de tout autre système tensioactif.

Dans ce mode de réalisation les tensioactifs non ioniques sont préférentiellement choisi parmi les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés choisis parmi les alcools en  $C_{8}$ - $C_{30}$ , de préférence en C8-C22 oxyéthylénés comprenant de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 35 moles d'oxyde d'éthylène, mieux encore de 2 à 10 moles d'OE .

Selon un mode de réalisation, la composition ne comprend que des tensioactifs non ioniques, de préférence choisis parmi ceux décrits ci-dessus.

La teneur en tensioactifs, de préférence non ioniques, dans la composition selon l'invention est supérieure ou égale à 30% en poids, de préférence supérieure ou égale à 35% en poids, encore mieux supérieure ou égale à 38 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La quantité du ou des agents tensioactifs, de préférence non ioniques, peut varier de de 30 à 65 % en poids, mieux encore de 35 à 60 % en poids, mieux de 38 à 55% par rapport au poids de la composition A et/ou B.

De préférence, le ratio pondéral de la quantité totale de tensioactifs, de préférence non ioniques, sur la quantité totale d'huile(s) varie de 1 à 5, de préférence de 1,5 à 4, mieux de 1,5 à 3, mieux de 1,7 à 2,5, encore mieux de 1,8 à 2. De préférence ce ratio pondéral concerne les tensioactifs non ioniques décrits comme préférés ci-dessus.

De préférence, le ratio pondéral de la quantité totale de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés choisis parmi les alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C8-C22 oxyéthylénés comprenant de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 35 moles d'oxyde d'éthylène, mieux encore de 2 à 10 moles d'OE, sur la quantité totale d'huile(s) varie de 1 à 5, de préférence de 1,5 à 4, mieux de 1,5 à 3, mieux de 1,7 à 2,5, encore mieux de 1,8 à 2.

# c) Agent oxydant chimique

5

10

15

La composition de l'invention comprend un ou plusieurs agents oxydants chimiques. On entend par « agent oxydant chimique » un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air. Plus particulièrement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux

Cet agent oxydant est avantageusement le peroxyde d'hydrogène.

La concentration en agents oxydants chimiques peut varier plus particulièrement de 0,1 à 50% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, mieux de 1 à 15% en poids par rapport au poids de la composition.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition conforme à l'invention ne comprend ni colorant ni sels peroxygénés.

## d) <u>Eau</u>

La composition selon l'invention comprend de l'eau, la teneur en eau dans la composition étant de préférence d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence d'au moins 15% en poids, mieux au moins 20% en poids. Elle peut aller de jusqu'à 70% en poids, de préférence jusqu'à 50%, mieux jusqu'à 40% en poids

## 30 e) Solvant

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, distinct de l'huile décrite précédemment.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C<sub>2</sub>-C6, tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-butanol,; les polyols et éthers de polyols comme le glycérol, le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, l'hexylène glycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, les éthers de glycol poyoxyalkylénés ou (poly)glycérolés tels que le **PPG-3 METHYL ETHER**, ainsi que les alcools ou éthers aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol ; le carbonate de propylène et leurs mélanges.

De préférence le solvant organique est choisi parmi l'éthanol, le n-butanol, l'alcool benzylique, l'hexylène glycol, le PPG-3 methyl ether, la glycérine, le carbonate de propylène et leurs mélanges.

Le ou les solvants organiques, s'ils sont présents, représentent une teneur allant habituellement de 0,1 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,5 à 20 % en poids, mieux de 1 à 10% en poids et encore mieux de 1 à 5% en poids.

### f) Agents alcalinisants :

20

25

30

5

10

15

La composition de l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs agents alcalinisants. Selon un mode de réalisation de l'invention la composition et le procédé de traitement des fibres kératiniques met en œuvre un ou plusieurs agents alcalinisants. Le ou les agents alcalinisants peuvent être minéraux ou organiques ou hybrides.

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

Le ou les agents alcalinisants organiques sont de préférence choisis parmi les amines organiques dont le pK<sub>b</sub> à 25°C est inférieur à 12, et de préférence inférieur à 10, encore plus avantageusement inférieur à 6. Il est à noter qu'il s'agit du pK<sub>b</sub> correspondant

à la fonction de basicité la plus élevée. En outre, les amines organiques ne comprennent pas de chaîne grasse, alkyle ou alcényle, comprenant plus de dix atomes de carbone.

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

5

10

15

20

25

$$R_{x}$$
 $N-W-N$ 
 $R_{t}$ 
(II)

Formule (II) dans laquelle W est un radical divalent alkylène en  $C_1$ - $C_6$  éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR<sub>u</sub>; R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub>, R<sub>t</sub>, R<sub>u</sub> et identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ou hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_6$ , aminoalkyle en  $C_1$ - $C_6$ .

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

Par alcanolamine on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en  $C_1$ - $C_8$  porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxyle.

Conviennent en particulier à la réalisation de l'invention les amines organiques choisies parmi les alcanolamines telles que les mono-, di- ou tri- alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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

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

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

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

De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (III) suivante :

$$R-CH_2-CH_2$$

Formule (III) dans laquelle R représente un groupe choisi parmi : imidazolyle de préférence 4-imidazolyle ; -( $CH_2$ )<sub>3</sub> $NH_2$  ; -( $CH_2$ )<sub>2</sub> $NH_2$ ; -( $CH_2$ )<sub>2</sub> $NH_2$ ; -( $CH_2$ )<sub>3</sub> $NH_$ 

$$-(CH_2)_2NH$$
  $-C$   $-NH_2$   $\parallel$   $NH$ 

5

10

15

20

25

Les composés correspondants à la formule (III) sont l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les amines organiques de type hétérocycliques. On peut en particulier citer, outre l'histidine déjà mentionnée dans les acides aminés, la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, le benzimidazole.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les dipeptides d'acides aminés. A titre de dipeptides d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer la carnosine, l'anserine et la balenine.

L'amine organique peut être aussi choisie parmi les composés comportant une fonction guanidine. A titre d'amines d'amines de ce type utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer outre l'arginine déjà mentionnée à titre d'acide aminé, la créatine, la créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la glycocyamine,

la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidino-propionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)-éthane-1-sulfonique.

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

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

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

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

#### Autres additifs

5

10

15

20

25

La composition selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions de traitement des cheveux, tels que des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges; des agents épaississants minéraux, et en particulier des charges telles que des argiles, le talc; des agents épaississants organiques, différents du polymère épaississant à motifs sulfonique, avec en particulier les épaississants associatifs polymèriques anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères; des agents antioxydants; des agents de pénétration; des agents séquestrants; des parfums; des agents dispersants; des agents filmogènes; des céramides; des agents conservateurs; des agents opacifiants.

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

La composition de l'invention peut se présenter sous diverses formes, comme par exemple une solution, fluide ou gélifiée, translucide, opalescente voire opaque, de préférence opalescente et particulièrement translucide fluide ..

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une microémulsion.

On entend par « microémulsion » un mélange thermodynamiquement stable,, microscopiquement hétérogène, et macroscopiquement homogène, de deux substances liquides non miscibles entre elles, telles qu'une phase huileuse et une phase aqueuse). Les microémulsions peuvent être de type huile dans eau (H/E ou O/W pour oil in water), c'est-à-dire des gouttelettes d'huile solubilisées sous forme de micelles directes gonflées dans une phase continue aqueuse, ou de type eau dans huile (E/H ou W/O pour water in oil), c'est-à-dire des gouttelettes d'eau solubilisées sous forme de micelles inverses gonflées dans une phase continue huileuse, ou encore de type bicontinue, c'est-à-dire sous forme de structures où l'eau et l'huile sont co-solubilisées, l'eau et l'huile pouvant être simultanément considérées comme étant la phase continue ou la phase dispersée.

10

15

20

25

30

Les microémulsions sont à différencier des nanoémulsions qui sont des dispersions thermodynamiquement instables de gouttelettes d'huile ou d'eau au sein d'une phase aqueuse ou huileuse continue.

Les microémulsions se forment par simple mélange des différents constituants, sans nécessité d'apport d'énergie important.

La microémulsion selon l'invention présente l'avantage de pouvoir être préparée à froid, sans apport d'énergie important, ce qui facilite sa fabrication industrielle et, d'autre part, de pouvoir utiliser des actifs thermosensibles qu'il peut être difficile d'incorporer dans des émulsions classiques ou des nanoémulsions quand le procécé de fabrication nécessite une étape de chauffage susceptibles de les dégrader.

En outre les microémulsions présentent généralement une microstructure particulière formée de microgouttelettes dont la taille est telle que la lumière les traverse sans être diffusée, si bien que l'aspect de cette composition est transparent ou translucide alors que l'aspect d'une émulsion classique est opaque.

De plus, la microémulsion selon l'invention présente l'avantage d'être stable, même lorsque la quantité en corps gras présente est élevée, en particulier

lorsqu'elle est supérieure ou égale à 15% en poids par rapport au poids de la composition.

De plus, par rapport à une émulsion classique ou une nanoémulsion, la microémulsion selon l'invention présente l'avantage de permettre une meilleure pénétration des actifs au niveau de la fibre kératinique du fait de la petite taille de ses microgouttelettes et donc de constituer un meilleur vecteur pour les actifs. De plus, une microémulsion selon l'invention peut contenir une plus grande quantité d'actifs, et en particulier d'actifs difficiles à solubiliser.

5

10

15

20

25

30

En particulier, cela permet de réduire la quantité d'actifs et/ou de composition tinctoriale nécessaire et/ou le temps d'application de la composition sur les fibres pour les colorer ou les décolorer,

Dans le cas où la microémulsion selon l'invention se présente sous forme de gouttelettes dispersées dans une phase continue, a taille moyenne en nombre des gouttelettes de la phase dispersée des microémulsions de l'invention est de préférence inférieure à 100 nm, encore plus préférentiellement inférieure à 50 nm, mieux comprise entre 1 et 50 nm,

La taille moyenne en nombre des particules peut être déterminée en particulier selon la méthode connue de diffusion quasi- élastique de la lumière. A titre d'appareil utilisable pour cette détermination, on peut citer l'appareil de marque BROOKHAVEN équipé d'un banc optique SX 200 (avec laser à 532 nm), et d'un corrélateur BI 9000. Cet appareil fournit une mesure du diamètre moyen par spectroscopie de corrélation de photon (ou PCS : "Photon Correlation Spectroscopy") qui permet de déterminer le diamètre moyen en nombre à partir du facteur de polydispersité également mesuré par l'appareil.

La microémulsion peut être préparée par des procédés de préparation classiques de microémulsions, bien connus de l'homme du métier, en particulier suite à l'élaboration des diagrammes de phase permettant de connaître le domaine de formation de la microémulsion

Après passage en centrifugeuse, la microémulsion selon l'invention revient spontanément à son équilibre thermodynamique initial à une température donnée. Par ailleurs, la microémulsion reste stable même après 2 mois de stockage à 45°C.

# Procédé

5

10

15

20

25

30

Un autre objet de la présente invention est un procédé de déformation permanente des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, utilisant une composition oxydante telle que définie ci-dessus.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres kératiniques à traiter une composition réductrice, les fibres kératiniques étant mises sous tension mécanique avant, pendant ou après l'application de la composition réductrice, on rince éventuellement les fibres, on applique sur les fibres éventuellement rincées la composition oxydante de la présente invention puis on rince éventuellement à nouveau les fibres.

La première étape de ce procédé consiste à appliquer sur les cheveux une composition réductrice. Cette application se fait mèche par mèche ou globalement.

La composition réductrice comprend au moins un agent réducteur, qui peut être en particulier choisi parmi l'acide thioglycolique, la cystéine, la cystéamine, le thioglycolate de glycérol, l'acide thiolactique, ou les sels des acides thiolactique ou thioglycolique.

L'habituelle étape de mise sous tension des cheveux sous une forme correspondant à la forme finale désirée pour ces derniers (boucles par exemple) peut être mise en oeuvre par tout moyen, mécanique notamment, approprié et connu en soi pour maintenir sous tension des cheveux, tels que par exemple rouleaux, bigoudis, peignes et analogues.

Les cheveux peuvent également être mis en forme sans l'aide de moyens extérieurs, simplement avec les doigts.

Avant de procéder à l'étape suivante facultative de rinçage, il convient, de manière classique, de laisser reposer pendant quelques minutes, généralement entre 5 minutes et une heure, de préférence entre 10 et 30 minutes, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition réductrice, et ceci de façon à bien laisser le temps au réducteur d'agir correctement sur les cheveux. Cette phase d'attente est effectuée de préférence à une température allant de 35 °C à 45 °C, en protégeant de préférence également les cheveux par un bonnet.

Dans la deuxième étape facultative de rinçage, les cheveux imprégnés de la composition réductrice sont rincés soigneusement par une composition aqueuse.

Puis, dans une troisième étape, on applique sur les cheveux ainsi rincés la composition oxydante selon la présente invention, dans le but de fixer la nouvelle forme imposée aux cheveux.

Comme dans le cas de l'application de la composition réductrice, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition oxydante est ensuite, de manière classique, laissée dans une phase de repos ou d'attente qui dure quelques minutes, généralement entre 3 et 30 minutes, de préférence entre 5 et 15 minutes.

5

10

15

20

25

30

Si la tension des cheveux était maintenue par des moyens extérieurs, on peut retirer de la chevelure ces derniers (rouleaux, bigoudis et analogues) avant ou après l'étape de fixation.

Enfin, dans la dernière étape du procédé selon l'invention, étape facultative également, les cheveux imprégnés de la composition oxydante sont rincés soigneusement, généralement à l'eau.

La composition oxydante selon l'invention peut être une composition d'éclaircissement ou de décoloration des fibres kératiniques utilisée dans un procédé de décoloration ou d'éclaircissement des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux.

Le procédé de décoloration ou d'éclaircissement selon l'invention comprend une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition selon l'invention comprenant de préférence de l'eau oxygénée en milieu alcalin après mélange extemporané. Classiquement, une deuxième étape du procédé de décoloration selon l'invention est une étape de rinçage des fibres kératiniques.

En particulier, la composition selon l'invention est appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides. Elle est laissée en place sur les fibres pour une durée, en général de 1 minute à 1 heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

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

A l'issue du traitement, les fibres kératiniques humaines sont éventuellement rincées à l'eau, subissent éventuellement un lavage avec un shampooing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

La composition selon l'invention est en général préparée par mélange d'au moins deux compositions, elle peut être obtenue par mélange d'une composition comprenant un agent oxydant chimique avec une composition aqueuse ou anhydre contenant de préférence un ou plusieurs agents alcalins. La composition anhydre peut être pulvérulente ou sous forme de pâte et dans les deux cas contient de préférence un ou plusieurs sels peroxygénés, et en particulier un ou plusieurs persulfates. La composition anhydre sous forme de pate contient de plus un ou plusieurs liquides inertes organiques.

En particulier, la composition selon l'invention comprenant les ingrédients a) à d) 10 tels que définis précédemment, est issue du mélange de deux compositions :

- une composition (A) comprenant un ou plusieurs agents alcalins et
- une composition (B) comprenant un ou plusieurs agent(s) oxydant(s) chimique(s) c). étant entendu que :

au moins une des compositions (A) ou (B), de préférence la composition (A) comprend au moins une huile a), telles que celles décrites ci-dessus;

au moins un tensioactif b), de préférence non ionique, tels que décrits ci-dessus, de l'eau d),

éventuellement au moins un solvant distinct de l'huile,

5

25

30

la teneur totale en huile(s) étant supérieure ou égale à 15% en poids par rapport au poids total la teneur totale en huile(s) étant supérieure ou égale à 15% en poids par rapport au poids total du mélange (A)+(B),

la teneur totale en tensioactifs dans le mélange A+B étant supérieure ou égale à 30% en poids par rapport au poids total du mélange.

De préférence, le ratio pondéral de la quantité totale de tensioactifs, de préférence non ioniques, sur la quantité totale d'huile(s) varie de 1 à 5, de préférence de 1,5 à 4, mieux 1,5 à 3, de préférence de 1,7 à 2,5, encore mieux de 1,7 à 2.

La composition A peut être préparée selon le protocole suivant :

a/ préparation de la phase grasse par mélange du ou des tensioactif(s) avec la ou les huile(s) et le ou les solvant(s) si présents,

b) préparation de la phase aqueuse par mélange des agents alcalins si présents dans l'eau..

La phase aqueuse est ensuite ajoutée à la phase grasse sous agitation.

La composition B peut être préparée selon le protocole suivant :

- a) préparation de la phase aqueuse par dissolution des sels de stabilisation (si présents) de l'agent oxydant dans l'eau, puis ajout de l'agent oxydant chimique, puis éventuellement ajustement du pH autour de 2,2 avec un acide.
- b) optionnellement préparation d'une phase grasse par mélange du ou des tensioactif(s) avec la ou les huile(s) et le ou les solvant(s) si présents,

La composition oxydante B peut être constituée de la phase aqueuse seule ou être obtenue par ajout de la phase aqueuse à la phase grasse, si présente, sous agitation

10 Préférentiellement la composition (B) est aqueuse.

La composition B comprend de préférence au moins 20% d'eau, de préférence, au moins 30 % en poids d'eau, et de manière encore plus avantageuse au moins 40 % en poids d'eau, la teneur en eau pouvant aller jusqu'à 90% en poids.

15

20

25

30

5

Les compositions (A) et (B) sont de préférence mélangées dans un rapport pondéral (A)/(B) allant de 0,1 à 10 mieux de 0,2 à 5, encore mieux de 1 à 3,5

La présente invention a également pour objet l'utilisation pour le traitement des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, d'une composition oxydante telle que définie ci-dessus.

La présente invention a également pour objet l'utilisation pour la décoloration ou l'éclaircissement des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, d'une composition oxydante telle que définie ci-dessus.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation pour la déformation permanente des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, d'une composition oxydante telle que définie ci-dessus.

Enfin, l'invention concerne un dispositif à plusieurs compartiments comprenant au moins un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que décrite ci-dessus et au moins un deuxième compartiment renfermant la composition (B) telle que décrite ci-

dessus, les compositions des compartiments étant destinées à être mélangées avant application, pour donner la composition après mélange selon l'invention.

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

5

# **EXEMPLES**

# Exemple 1

On a préparé les compositions suivantes (sauf indication contraire, les quantités sont exprimées en g% de produit tel quel) :

# Composition A1

Monoéthanolamine	7,46
Metabisulfite de sodium	0,38
EDTA	0,35
Acide ascorbique	0,21
eau	Qsp 100

# 15 Composition B1

Myristate d'isopropyle	28
PEG-7 glyceryl cocoate(CETIOL HE de BASF)	56
Peroxyde d'hydrogène	7,5MA
Pyrophosphate tétrasodique	0,04
Stannate de sodium	0,04

Tetrasodium etidronate	0,2
Acide phosphorique	Qs pH 2,2
eau	Qsp 100

La composition A1 est mélangée au moment de l'emploi avec la composition B1 dans les proportions suivantes : 1 g de la composition A1 et 2,5 g de la composition B1.

Les compositions se mélangent facilement et on obtient une composition translucide.

5 Le mélange résultant est ensuite appliqué sur des mèches de hauteur de ton 4 (HT4) à raison de 1 à 5 g de mélange pour 1 g de cheveux.

Le mélange s'étale rapidement et se répartit facilement et de manière homogène sur les mèches de cheveux. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 30 minutes, La composition étant translucide, on peut suivre l'évolution de l'éclaircissement sur les cheveux et les rincer dès que le résultat voulu est atteint.

Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampooing standard et séchés. La composition se rince facilement, sans nécessiter de quantités d'eau excessives.

On obtient un éclaircissement au minimum de 2,5 tons au bout d'environ 30 minutes.

#### 15 Exemple 2

10

Composition	A2	А3
Monoethanolamine	-	10
Hydroxyde d'ammonium (à 20% em ammoniquae)	14,4	-
Octeth-41	-	-
Deceth-5	40	40
Dicaprylyl ether (CETIOL OE de BASF)	20	20

n-butanol	-	-
Glycérine	-	-
eau	Qsp 100	Qsp 100

Composition	B2	В3
Dicaprylyl ether	20	20
Deceth-5	40	40
Peroxyde d'hydrogène	5,4MA	10 MA
Pyrophosphate tétrasodique	0,04	0,04
Salicylate de sodium	-	-
Stannate de sodium	0,035	0,035
Tetrasodium etidronate	0,2	0,2
Acide phosphorique	Qs pH 2,2	Qs pH 2,2
eau	Qsp 100	Qsp 100

Au moment de l'emploi, on mélange 1g de composition A1 avec 2 g de composition B1 et 1 g de composition A2 avec 4 g de composition B2.

5 Les compositions se mélangent facilement et on obtient une composition translucide.

Le mélange résultant est ensuite appliqué sur des mèches de hauteur de ton 4 (HT4) à raison de 1 à 5 g de mélange pour 1 g de cheveux.

Le mélange s'étale rapidement et se répartit facilement et de manière homogène sur les mèches de cheveux. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 30 minutes.

La composition étant translucide, on peut suivre l'évolution de l'éclaircissement sur les cheveux et les rincer dès que le résultat voulu est atteint.

Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampooing standard et séchés. La composition se rince facilement, sans nécessiter de quantités d'eau excessives.

On obtient un éclaircissement au minimum de 2,5 tons au bout d'environ 30 minutes pour le mélange A2 +B2 et de 4 tons au bout d'environ 50 minutes pour le mélange A3 + B3 .

5

Exemple 3

Compositions A4 à A7

Composition	A4	A5	A6	A7
Monoethanolamine		2,8	-	2,8
Hydroxyde d'ammonium (à 20% em ammoniquae)	9,24	-	6,72	
Octeth-41	-	-	28	
Deceth-5	56	56	28	56
Dicaprylyl ether (CETIOL OE de BASF)	28	28	28	28
n-butanol	-	-	-	2
Glycérine	5	5	-	-
eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

# **Composition oxydante B4**

B4
12MA
0,02
0,035

Stannate de sodium	-
Tetrasodium etidronate	-
Acide phosphorique	Qs pH 2,2
eau	Qsp 100

Les compositions A4 à A7 sont chacune mélangées au moment de l'emploi avec la composition B4 dans les proportions suivantes : 1 g de la composition A4 à A7 et 0,4 g de la composition B.

5 Les compositions se mélangent facilement et on obtient une composition translucide.

Le mélange résultant est ensuite appliqué sur des mèches de hauteur de ton 4 (HT4) à raison de 1 à 5 g de mélange pour 1 g de cheveux.

Le mélange s'étale rapidement et se répartit facilement et de manière homogène sur les mèches de cheveux. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 30 minutes.

La composition étant translucide, on peut suivre l'évolution de l'éclaircissement sur les cheveux et les rincer dès que le résultat voulu est atteint.

Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampooing standard et séchés. La composition se rince facilement, sans nécessiter de quantités d'eau excessives.

On obtient un éclaircissement au minimum de 2,5 tons au bout d'environ 30 minutes pour le mélange A4 +B4 et d'au minimum 4 tons au bout de 20 minutes pour les mélanges A5 + B5, A6+B6 et A7+B7.

#### REVENDICATIONS

- 1. Composition cosmétique comprenant :
- a) au moins une huile, la teneur totale en huile(s) étant supérieure ou égale à 15%en poids par rapport au poids total de la composition,
- b) au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés choisis parmi les alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C8-C22 oxyéthylénés comprenant de 2 à 50, plus particulièrement de 2 à 35 moles, d'oxyde d'éthylène, mieux encore de 2 à 10 moles d'OE,

la teneur totale en tensioactifs dans la composition étant supérieure ou égale à 30% en poids par rapport au poids total de la composition,

- c) au moins un agent oxydant chimique
- d) au moins de l'eau.

15

20

25

30

5

10

- 2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la ou les huiles sont choisies parmi les alcanes liquides en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, les hydrocarbures liquides à plus de 16 atomes de carbone, les huiles végétales de type triglycérides, les triglycérides synthétiques liquides, les alcools gras liquides, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les éthers d'acide gras et leurs mélanges.
- 3: Composition selon les revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les huiles sont choisies parmi les alcanes liquides en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, les éthers d'acide gras, et leurs mélanges.
- 4. Composition selon les revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les huiles sont choisies parmi l'undécane, le tridécane, l'isononanoate d'isononyle, l'isopropyl palmitate, l'isopropyl myristate, le dicaprylyl ether et leurs mélanges.

- 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur totale en huile(s) supérieure ou égale à 18% en poids, mieux encore supérieure ou égale à 20% en poids.
- 5 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en tensioactifs, de préférence non ioniques, est supérieure ou égale à 35% en poids, encore mieux supérieure ou égale à 40% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ratio pondéral de la quantité totale de tensioactifs, de préférence non ioniques, sur la quantité totale d'huile(s) varie de 1 à 5, de préférence de 1,5 à 4, mieux 1,5 à 3, de préférence de 1,7 à 2,5, encore mieux de 1,7 à 2.
- 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un solvant organiques, distinct de l'huile, de préférence choisi parmi les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C<sub>2</sub>-C6, tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-butanol, les polyols et éthers de polyols comme le glycérol, le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, l'hexylène glycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monométhyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, les éthers de glycol poyoxyalkylénés ou (poly)glycérolés tels que le PPG-3 methyl ether, ainsi que les alcools ou éthers aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol; le carbonate de propylène et leurs mélanges.
- 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un solvant organique choisi parmi l'éthanol, le n-butanol, l'alcool benzylique, l'hexylène glycol, le PPG-3 methyl ether, la glycérine, le carbonate de propylène et leurs mélanges.
- 30 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée en ce que le ou les solvants organiques représentent de 0,1 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,5 à 20 % en poids, mieux de 1 à 10% en poids et encore mieux de 1 à 5% en poids.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs agents alcalinisants, de préférence minéraux, organiques ou hybrides et particulièrement choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins tels que les carbonates ou bicarbonates de sodium ou de potassium, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les amines organiques choisis parmi les alcanolamines, les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés et les composés de formule (II) ou leurs mélanges :

5

10

15

20

25

$$R_x$$
  $N-W-N$   $R_z$   $R_z$ 

formule (II) dans laquelle W est un radical divalent alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR<sub>u</sub>; R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub>, R<sub>t</sub>, R<sub>u</sub> et identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; particulièrement e) le ou les agents alcalinisants sont choisis parmi les alcanolamines, et plus particulièrement la monoéthanolamine, et les acides aminés sous forme neutre ou ionique.

- 12. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et de préférence le peroxyde d'hydrogène.
- 13. Procédé de traitement, en particulier d'éclaircissement, des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition oxydante telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

# RAPPORT DE RECHERCHE

N° de publication : FR3045343

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## **OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE**

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

#### CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[X] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
☐ Le demandeur a maintenu les revendications.
[x] Le demandeur a modifié les revendications.
$\Box$ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
$\hfill \Box$ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.
DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE
DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE  La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.
La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant,
La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.  [X] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en
La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.  [X] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.  [X] Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique