

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 887 876**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **05 51810**

⑤① Int Cl⁸ : C 07 C 211/51 (2006.01), A 61 K 8/41, A 61 Q 5/10

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29.06.05.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.01.07 Bulletin 07/01.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : BORDIER THIERRY et SABELLE
STEPHANE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ NOUVELLES PARA-PHENYLENEDIAMINES DOUBLES RELIEES PAR UN BRAS DE LIAISON SUBSTITUE
PAR UN OU PLUSIEURS RADICAUX CARBOXYLIQUES ET/OU DERIVES ET UTILISATION EN COLORATION.

⑤⑦ La présente demande concerne une nouvelle famille
de para-phénylènediamines doubles reliées par un bras de
liaison substitué par un ou plusieurs radicaux carboxyliques
et/ou dérivés et leur utilisation pour la coloration des fibres
kératiniques.

Ces nouvelles para-phénylènediamines sont utiles en
tant que base d'oxydation pour la teinture des fibres kérati-
niques.

FR 2 887 876 - A1



**NOUVELLES PARA-PHÉNYLÈNEDIAMINES DOUBLES RELIÉES PAR UN
BRAS DE LIAISON SUBSTITUÉ PAR UN OU PLUSIEURS RADICAUX
CARBOXYLIQUES ET/OU DÉRIVÉS ET UTILISATION EN COLORATION**

5 La présente demande concerne une nouvelle famille de para-phénylènediamines doubles reliées par un bras de liaison substitué par un ou plusieurs radicaux carboxyliques et/ou dérivés et leur utilisation pour la coloration des fibres kératiniques.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

15 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diaminobenzènes aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques et pyridiniques.

20 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

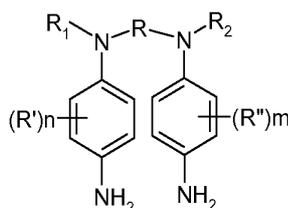
La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs tels que la lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les frottements.

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui est en général différemment sensibilisée (c'est-à-dire abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles bases d'oxydation capables de colorer les fibres kératiniques avec des nuances variées, puissantes,

esthétiques et peu sélectives ainsi que des colorations résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les fibres telles que la lumière, la sueur et les shampoings.

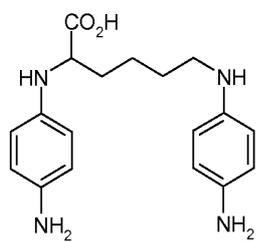
Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une nouvelle famille de para-phénylènediamine double de formule (I) suivante ainsi que les sels d'addition correspondants:



(I)

dans laquelle :

- R représente un radical alkylène en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux :
 - carboxyle
 - aminocarbonyle
 - (monoalkyl(C₁-C₆) ou dialkyl(C₁-C₆))aminocarbonyle
 - alkoxy(C₁-C₁₆)carbonyle
- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre,
 - un atome d'hydrogène
 - un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié.
 - un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alkoxy en C₁-C₄, amino, monoalkyl amino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄
- R' et R'' représentent, indépendamment l'un de l'autre,
 - un radical alkyle en C₁-C₆,
 - un radical alkoxy en C₁-C₆,
 - un radical hydroxy-alkoxy en C₁-C₆,
 - un radical alkoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆,
 - un radical mono ou poly-hydroxy alkyle en C₁-C₆
- n et m représentent, indépendamment l'un de l'autre, un entier variant de 0 à 4 à l'exception de

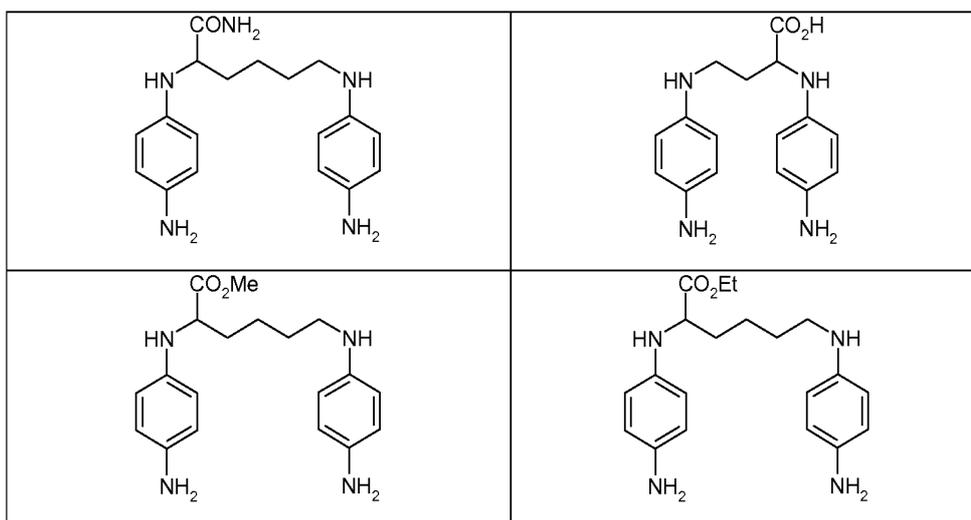


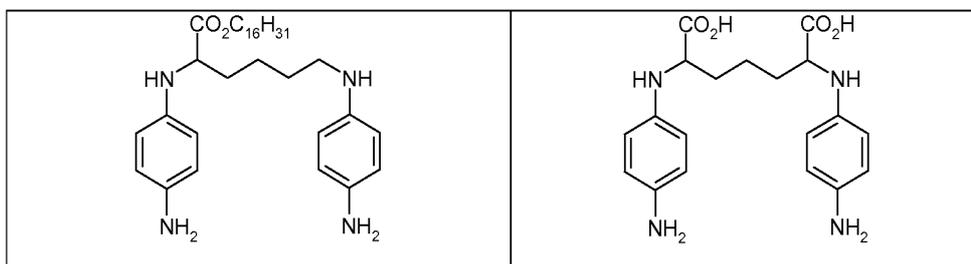
La composition de la présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration de fibres kératiniques très puissante, peu sélective et tenace, en particulier à la lumière.

- 5 Un autre objet de l'invention concerne des compositions pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une para-phénylènediamine de formule (I).

L'invention a aussi pour objet un procédé de coloration mettant en œuvre cette composition, l'utilisation de la composition selon la présente invention pour la coloration des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux et un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture.

A titre d'exemple, on peut citer les para-phénylènediamines suivantes :





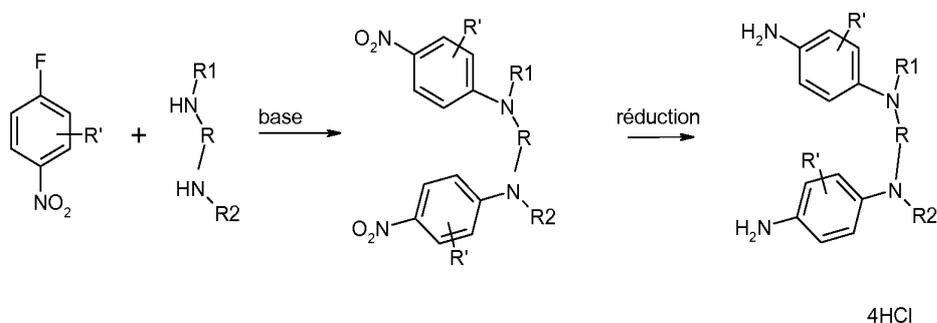
Selon un mode de réalisation particulier, les para-phénylènediamines de formule (I) sont telles que R₁ et R₂ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué. R représente de préférence Un radical alkylène en C₂-C₇ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux alkoxy(C₁-C₄)carbonyle, carboxyle, amino-carbonyle. Selon un mode de réalisation particulier, n et m sont égal à 0 ou 1.

D'une manière générale, les sels d'addition utilisables sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique, l'acide citrique, l'acide succinique, l'acide tartrique, l'acide lactique, l'acide para-toluènesulfonique, l'acide benzènesulfonique, l'acide phosphorique et l'acide acétique.

Ils peuvent aussi être sous forme de solvates par exemple un hydrate ou un solvate d'alcool linéaire ou ramifié tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

Les para-phénylènediamines de formule (I) selon la présente demande peuvent être préparés suivant une méthode de synthèse classique. On pourra par exemple se reporter à la demande de brevet DE10144226A.

A titre d'illustration, les para-phénylènediamines de formule (I) peuvent être synthétisés selon le schéma réactionnel suivant :

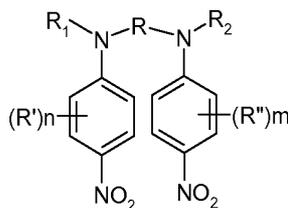


La première étape de la synthèse est une substitution nucléophile d'une diamine sur un dérivé de para-fluoro-nitrobenzène, étape inspirée des publications Synthesis 1990 (12), 1147-1148 et Synth. Commun. 1990, 20 (22), 3537-3545. La deuxième étape est une étape de réduction classique, pouvant être par exemple une

5 réaction d'hydrogénation par catalyse hétérogène en présence de Pd/C, Pd(II)/C, Ni de Raney ou encore une réaction de réduction par un métal, par exemple par du zinc, fer, étain... (Advanced Organic Chemistry, 4th edition, 1992, J. MARCH, WILEY Interscience ; Reduction in Organic Chemistry, M. Hudlicky, 1983, Ellis Horwood series Chemical Science).

10

La présente demande concerne aussi les composés nitrés de formule (II) suivante qui peuvent être utilisés pour l'obtention des para-phénylènediamines de formule (I):



15

(II)

dans laquelle R_1 , R_2 , R' , R'' , R , n et m sont tels que définis précédemment.

L'invention a aussi pour objet une composition de coloration comprenant dans un milieu approprié à la coloration au moins une base d'oxydation du type para-phénylènediamine de formule (I) telle que définie précédemment.

20

La quantité en para-phénylènediamine de formule (I) dans la composition de teinture est en général comprise entre 0,0001% et 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01% et 10%.

La composition selon l'invention contient de préférence au moins un coupleur d'oxydation.

25

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

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène (ou résorcinol), le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le
5 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphтол, le 2 méthyl-1-naphтол, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine, la
10 3,5-diamino-2,6-diméthoxy pyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition.

Généralement, la quantité du ou des coupleurs d'oxydation est comprise entre 0,0001 et 20%, de préférence entre 0,005 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 La composition selon l'invention peut également contenir au moins une base d'oxydation additionnelle différente des bases d'oxydation de formule (I).

Les bases d'oxydation peuvent notamment être choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para--aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

20 Parmi les para-phénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl para-phénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2-fluoro para-phénylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl)
25 para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl
30 para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl

3-méthyl para-phénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) para-phénylènediamine, la N-phényl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) para-phénylènediamine, le 2 thiényl para-phénylène diamine, le 2- β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4' aminophényl)pyrrolidine, la 6-(4-Amino-phenylamino)-hexan-1-ol et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-phénylènediamines citées ci-dessus, la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, la 6-(4-Amino-phenylamino)-hexan-1-ol et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-amino-3'-méthylphényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 2-chloro phénol, le 4-amino 3-chloro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -

hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, le 4-amino-2,6-dichlorophénol, le 4-amino-6[[(5'-amino-2'-hydroxy-3'-méthyl)phényl)méthyl]-2-méthylphénol, le bis(5'-amino-2'-hydroxy)phénylméthane et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, le 5-[(2-hydroxyéthyl)amino]-2-méthylphenol et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés
10 pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1026978 et GB 1153196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-
20 pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-
25 a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-

amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou
5 demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les
10 brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2733749 et DE 19543988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le
15 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl
20 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition.

25 Généralement la concentration de la ou des bases d'oxydation additionnelle est comprise entre 0,0001 et 20%, de préférence entre 0,005 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisi parmi les colorants nitrés
30 de la série benzénique, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques

neutres, acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs méthiniques, azométhiniques, triarylméthaniques, indoaminiques et les colorants directs naturels. De préférence, la composition selon l'invention
5 comprend au moins un colorant choisi parmi les colorants directs cationiques et les colorants directs naturels.

Parmi les colorants directs cationiques utilisables selon l'invention, on peut citer les colorants directs azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO-95/01772 et EP-714954.

10 Parmi ces composés, on peut tout particulièrement citer les colorants suivants :

- chlorure de 1,3-diméthyl-2-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-1H-Imidazolium,
- chlorure de 1,3-diméthyl-2-[(4-aminophényl)azo]-1H-Imidazolium,
- méthylsulfate de 1-méthyl-4-[(méthylphénylhydrazono) méthyl]-pyridinium.

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

Le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,001 à 20% en poids
20 environ du poids total de la composition prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10% en poids environ.

Le milieu approprié pour la coloration est avantageusement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique tel que, par exemple, les alcools inférieurs en C₁-C₄, ramifiés ou non, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les
25 polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, le glycérol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40% en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30% en poids environ.

Avantageusement, la composition de coloration comprend au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les agents anti-oxydants, les agents de pénétration, les agents séquestrants, les parfums, les tampons, les agents dispersants, les tensioactifs, les agents conditionneurs, les agents filmogènes, les polymères, les céramides, les agents conservateurs, les agents nacrants ou opacifiants, les vitamines ou provitamines.

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.

Le pH de la composition conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques autres que les diacides carboxyliques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

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



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les adjuvants, précurseurs de colorants d'oxydations additionnels, coupleurs d'oxydation, colorants directs de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou
5 substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10 Un autre objet de la présente demande concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques dans lequel on applique sur les fibres la composition de l'invention telle que définie précédemment, et on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin. L'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi. Il peut être mis en œuvre à
15 partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

A titre d'agents oxydants, on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les
20 oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases, le peroxyde d'hydrogène étant particulièrement préféré.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet
25 agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

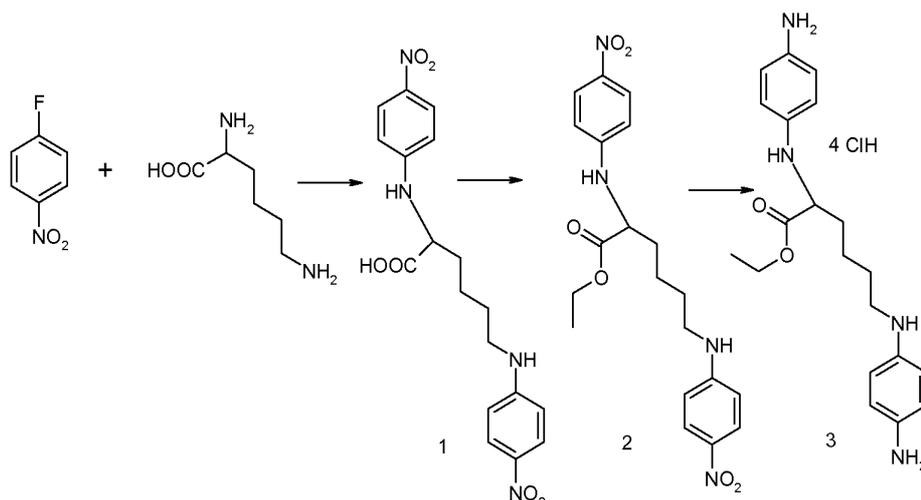
La composition oxydante peut renfermer divers adjuvants utilisés classiquement
30 dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents
5 acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une
10 teinture des fibres kératiniques, notamment humaines et en particulier les cheveux humains.

La présente demande concerne également l'utilisation de la composition cosmétique selon l'invention comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une para-phénylènediamine de formule (I) pour la teinture des fibres
15 kératiniques, de préférence les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de coloration dans lequel un premier compartiment renferme une composition tinctoriale contenant une para-phénylènediamine de formule (I) et un deuxième compartiment renferme une composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen
20 permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

EXEMPLES DE SYNTHÈSE**EXEMPLE 1 : Synthèse du tétrachlorhydrate de l'éthyl 2,6-bis[(4-aminophényl)amino]hexanoate (3)**

5

Etape 1 : synthèse de l'acide 2,6-bis[(4-nitrophényl)amino]hexanoïque (1)

Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, 5 g (34,2 mmoles) de L-lysine sont dissous dans 100 ml d'eau en présence de 1,4 g (1éq.) de soude et 8,6 g (3éq.) de bicarbonate de soude. Une solution de 10,8 ml (3éq.) de 4-fluoro-nitrobenzène dans 60 ml d'éthanol est versée au mélange lequel est porté au reflux (85°-90°C) pendant 5 jours. Le mélange refroidi est extrait avec de l'éther éthylique. La phase aqueuse est acidifiée jusqu'à pH~3 par de l'acide chlorhydrique 5N. Un précipité gommeux se forme lequel est extrait par du dichlorométhane en présence d'un peu de méthanol. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de sodium puis évaporée pour donner une huile orangée qui cristallise en présence d'éther éthylique. On obtient 11,7 g d'un produit cristallin jaune soit un rendement de 88%.

15

Etape 2 : synthèse de l'éthyl 2,6-bis[(4-nitrophényl)amino]hexanoate (2)

Dans un tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 5 g d'acide 2,6-bis[(4-nitrophényl)amino]hexanoïque dissous dans 50 ml d'éthanol et 1,5 ml d'acide sulfurique, puis on chauffe au reflux pendant une nuit.

5 Le mélange homogène est ensuite refroidi puis évaporé à sec. Le résidu est repris par du dichlorométhane puis la phase organique résultante est lavée par une solution saturée aqueuse 1N d'hydrogénocarbonate de sodium, puis par de l'eau.

Après séchage sur du sulfate de sodium, la phase organique est évaporée à sec. On obtient un solide jaune d'une masse de 2,9 g avec un rendement de 54%.

10

Etape 3 : synthèse du tétrachlorhydrate de l'éthyl 2,6-bis[(4-aminophényl)amino]hexanoate (5)

Dans un hydrogénéateur de 250 ml, on introduit 2 g d'éthyle 2,6-bis[(4-nitrophényl)amino]hexanoate dissous dans 100 ml d'un mélange d'isopropanol/eau (7/3) en présence de 4 g de palladium sur charbon.

15

Après introduction d'hydrogène pendant une heure à 53°C et sous 10 bars, le milieu réactionnel est filtré puis concentré sous vide.

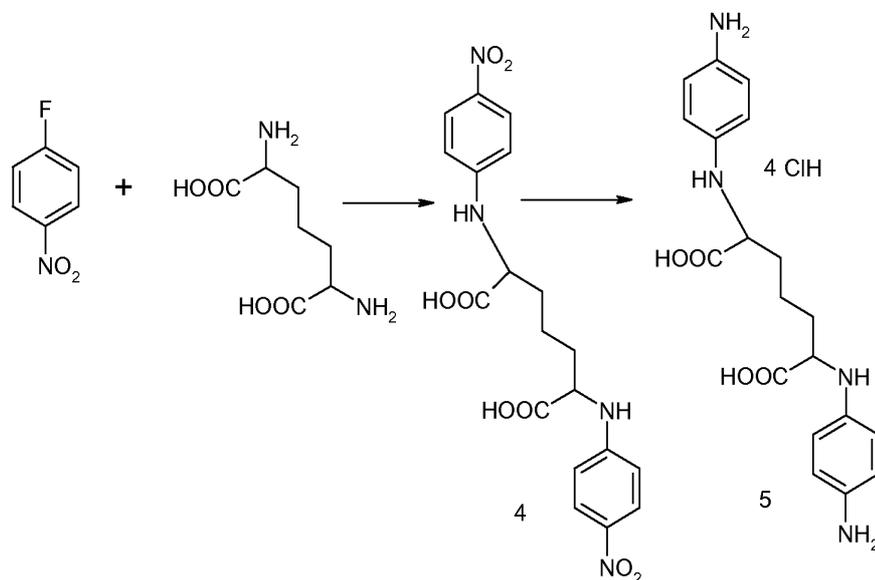
Ce milieu est repris par un mélange d'isopropanol /acétone/HCl (4N) puis on filtre le précipité obtenu et on le lave à l'éther éthylique. On obtient 1,8 g de tétrachlorhydrate d'éthyl 2,6-bis[(4-aminophényl) amino]hexanoate (5) avec un rendement de 75%.

20

Les spectres RMN du proton et de masse sont conformes à la structure attendue du produit.

EXEMPLE 2 : Synthèse du tétrachlorhydrate de l'acide 2,6-bis[(4-aminophényl)amino] heptanedioïque (5)

25



Etape 1 : synthèse de l'acide 2,6-bis[(4-nitrophényl)amino]heptanedioïque (4)

Dans un tricol de 250 ml, on introduit 5 g d'acide 2,6 diaminopimélique dissout dans
 5 50 ml d'eau, 2,1 g de soude (2éq.) et 6,6 g d'hydrogénocarbonate de sodium. Puis
 8,4 ml de 4-fluoro nitrobenzène en solution dans 50 ml d'éthanol sont versés dans le
 mélange et on porte la réaction au reflux pendant 4 jours. Le mélange est ensuite
 refroidi, la phase aqueuse est acidifiée à pH=3 par HCl 1N. Un dépôt huileux marron se
 forme ; le milieu réactionnel est extrait avec du dichlorométhane et de l'éthanol. On
 10 ajoute ensuite de l'éther éthylique pour amorcer la cristallisation. Après filtration et
 séchage du solide formé, on obtient 7,7 g d'un solide orange avec un rendement de
 68%.

Etape 2: synthèse dutétrachlorhydrate de l'acide 2,6-bis[(4-aminophényl)amino]heptanedioïque (5)

Dans l'hydrogénateur de 250 ml, on introduit 3 g d'acide 2,6-bis[(4-nitrophényl)amino]heptanedioïque et 3 g de palladium sur charbon dans un mélange
 70/30 ml éthanol/eau. Le produit est hydrogéné sous 7 bars pendant 1 heure à

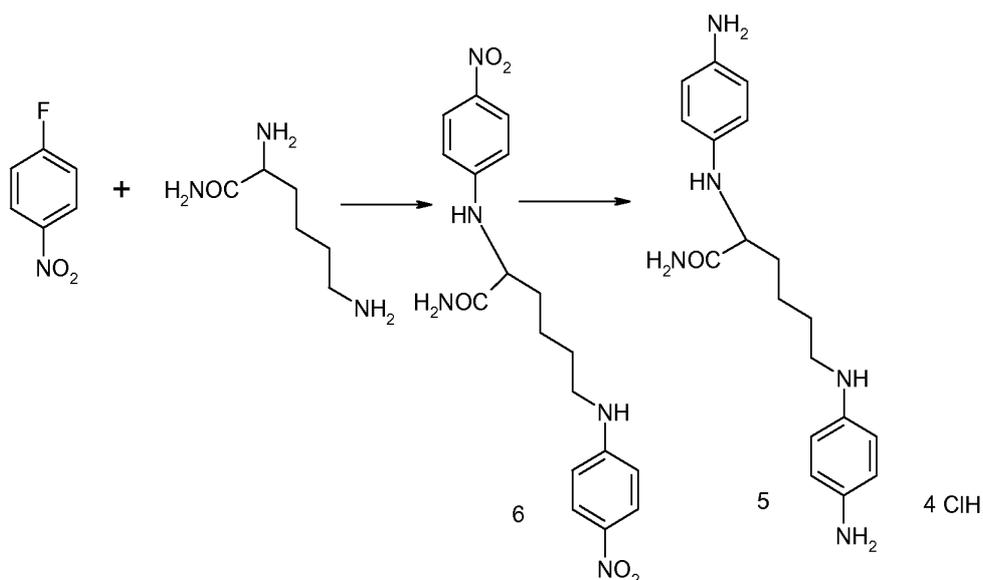
température ambiante. Sous azote, le mélange est soutiré et récupéré dans 50 ml d'eau et 5,5 ml HCl 5N ; on filtre sur célite puis lave à l'eau .

Le filtrat est évaporé à sec puis repris dans l'acétone. Le solide est alors filtré et lavé à l'acétone, puis à l'éther éthylique.

- 5 Après séchage, on obtient 2,4 g d'un solide crème avec un rendement de 67%.

Les spectres RMN du proton et de masse sont conformes à la structure attendue du produit.

10 **EXEMPLE 3 : Synthèse du tétrachlorhydrate de 2,6-bis[(4-aminophényl)amino]hexanamide (7)**



Etape 1 : synthèse de l'acide 2,6-bis[(4-nitrophényl)amino]heptanedioïque (4)

- 15 2,3 g de 4-fluoronitrobenzène (2 éq.) sont dissous dans 10 ml de DMSO. 1,2 équivalent de 2,6-diaminohexanamide et 4 équivalents de triéthylamine sont ajoutés à la solution. Le milieu réactionnel est porté à 60°C pendant 24 heures. Le mélange est ensuite versé sur de la glace pilée, un précipité se forme. Ce dernier est filtré, lavé à l'eau, puis séché.

Etape 2: synthèse du tétrachlorhydrate du 2,6-bis[(4-aminophényl)amino]

- 20 **hexanamide (5)**

Dans un hydrogénéateur de 250 ml, on introduit 0,815 mg d'acide 2,6-bis[(4-nitrophényl)amino]heptanedioïque (4) et 140 mg de palladium sur charbon dans 100 ml éthanol. Le produit est hydrogéné sous 7 bars pendant 1 heure à température ambiante. Sous azote, le mélange est soutiré et récupéré dans 50 ml d'isopropanol et 5,5 ml
5 d'isopropanol chlorhydrique. Après ajout d'éther isopropylique dans le filtrat, le solide est filtré sur célite puis lavé à l'acétone et à l'éther éthylique. Après séchage, on obtient 755 mg d'un solide crème.

Les spectres RMN du proton et de masse sont conformes à la structure attendue du produit.

(*) : support de teinture (1) pH 7

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
Na ₂ HPO ₄	0,28 g
KH ₂ PO ₄	0,46 g

5 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 7.

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 minutes de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-dessous :

10

Exemple	1	2	3	4	5	6	7
Nuance observée	gris intense	gris violet intense	gris violet-rouge intense	brun rouge intense	gris violet-rouge intense	bleu intense	violet intense

Exemples 8 à 14 : teinture en milieu basique

Les compositions tinctoriales suivantes sont préparées :

Exemple	8	9	10	11	12	13	14
tétrachlorhydrate du 2,6-bis[(4-aminophenyl) amino]hexanamide (7)	10-3 mole						
Benzene-1,3-diol	10-3 mole						
5-Amino-2-methyl-phenol		10-3 mole					
1H-Indol-6-ol			10-3 mole				
2-Amino-pyridin-3-ol				10-3 mole			
3,6-Dimethyl-1H- pyrazolo[5,1-c][1,2 ,4]triazole					10-3 mole		
chlorhydrate du 2-(2,4- Diamino-phenoxy)- ethanol,						10-3 mole	
chlorhydrate du 3-Amino- 2-chloro-6-methyl-phenol,							10-3 mole
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100g						

(*) : support de teinture (2) pH 9.5

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
NH ₄ Cl	4,32 g
Ammoniaque à 20% de NH ₃	2,94 g

5

Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 9,5.

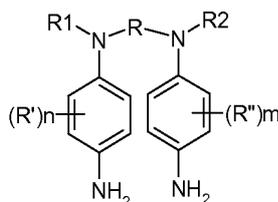
Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 minutes de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-dessous :

Exemple	8	9	10	11	12	13	14
Nuance observée	brun orangé	violet- rouge intense	rouge	brun rouge	rouge chromatique intense	bleu intense	violet intense

REVENDICATIONS

1. Para-phénylènediamine de formule (I) suivante et sels d'addition correspondants :

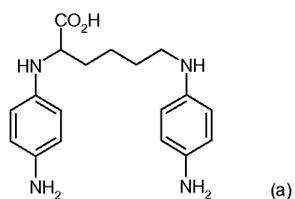


5

(I)

dans laquelle :

- R représente un radical alkylène en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux :
 - 10 - carboxyle
 - aminocarbonyle
 - (monoalkyl(C₁-C₆) ou dialkyl(C₁-C₆))aminocarbonyle
 - alkoxy(C₁-C₁₆)carbonyle
- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre,
 - 15 -un atome d'hydrogène
 - un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié.
 - un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alkoxy en C₁-C₄, amino, monoalkyl amino en C₁-C₄, dialkylamino en C₁-C₄
- R' et R'' représentent, indépendamment l'un de l'autre,
 - 20 -un radical alkyle en C₁-C₆,
 - un radical alkoxy en C₁-C₆,
 - un radical hydroxy-alkoxy en C₁-C₆,
 - un radical alkoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆,
 - un radical mono ou poly-hydroxy alkyle en C₁-C₆
- 25 • n et m représentent, indépendamment l'un de l'autre, un entier variant de 0 à 4 à l'exception de



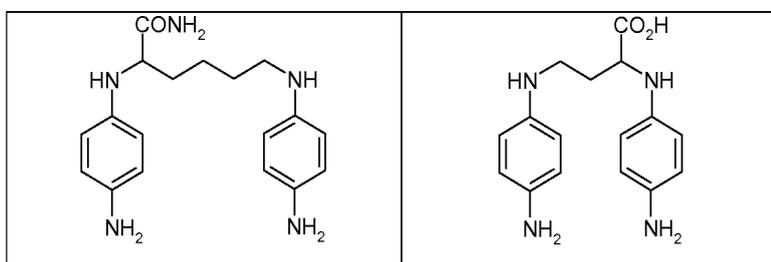
2. Para-phénylènediamine selon la revendication 1 dans laquelle R représente un radical alkylène en C₂-C₇ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux alkoxy(C₁-C₄)carbonyle, carboxyle, aminocarbonyle.

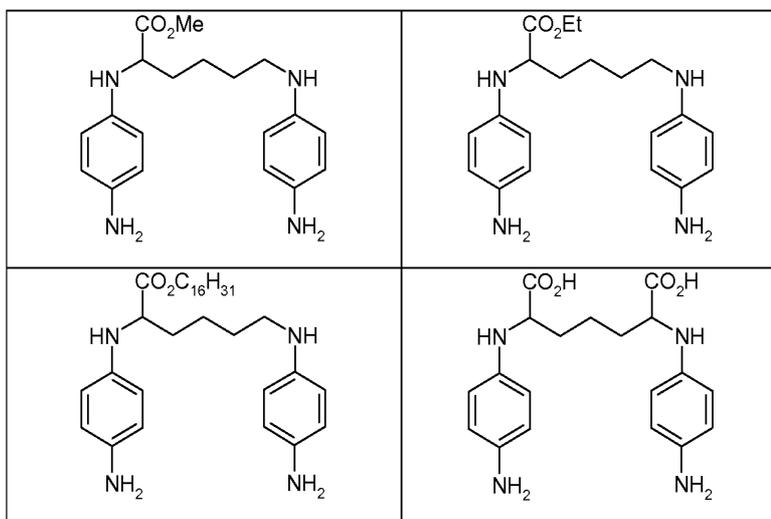
3. Para-phénylènediamine selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle R₁ et R₂ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué.

4. Para-phénylènediamine selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle n et m représentent indépendamment 0 ou 1.

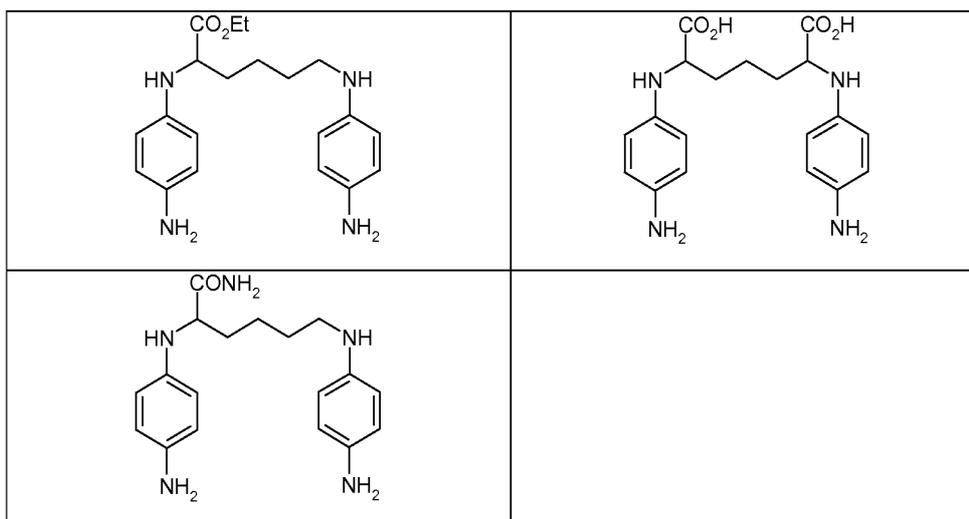
5. Para-phénylènediamine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle les sels d'addition avec un acide des para-phénylènediamines de formule générale (I) sont choisis parmi l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique, l'acide citrique, l'acide succinique, l'acide tartrique, l'acide lactique, l'acide para-toluènesulfonique, l'acide benzènesulfonique, l'acide phosphorique et l'acide acétique, ces composés pouvant éventuellement être sous forme de solvates.

6. Para-phénylènediamine selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 choisie parmi :





7. Para-phénylènediamine selon la revendication 6 choisies parmi :



8. Composition de coloration comprenant, dans un milieu approprié à la coloration, au moins une base d'oxydation para-phénylènediamine de formule (I) telle que définie précédemment aux revendications 1 à 7 à l'exception de celle de formule (a).

9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle la quantité en para-phénylènediamine de formule (I) est comprise entre 0,0001% et 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01% et 10%.

10. Composition selon la revendication 8 ou 9 comprenant de plus au moins un coupleur d'oxydation.

11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle le coupleur d'oxydation est choisi parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-
5 diphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 11 comprenant de plus au moins une base d'oxydation additionnelle différente des bases d'oxydation de formule (I).

10 13. Composition selon la revendication 12 dans laquelle les bases d'oxydation peuvent être choisies parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 13 comprenant
15 au moins un colorant direct.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 14 dans laquelle le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau contenant éventuellement au moins un solvant organique.

16. Composition selon la revendication 15 dans laquelle le solvant organique est
20 choisi parmi les alcools inférieurs en C₁-C₄, ramifiés ou non, ainsi que les alcools aromatiques et leurs mélanges.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 16 comprenant au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les agents anti-oxydants, les agents de pénétration, les agents séquestrants, les parfums, les tampons, les agents
25 dispersants, les tensioactifs, les agents conditionneurs, les agents filmogènes, les polymères, les céramides, les agents conservateurs, les agents nacrants ou opacifiants, les vitamines ou provitamines.

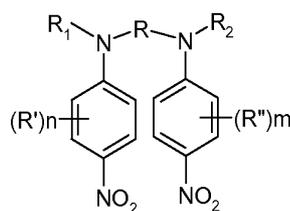
18. Composition selon la revendication 17 dans laquelle la quantité en adjuvant cosmétique est comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par
30 rapport au poids total de la composition.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un agent oxydant.

20. Procédé de coloration des fibres kératiniques caractérisée par le fait qu'on applique sur les fibres au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 18 en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

21. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale pour la coloration des fibres kératiniques telle que définie à l'une quelconque des revendications 8 à 18 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

22. Procédé de préparation des para-phénylènediamines de formule (I) à l'exception de celle de la formule (I) par réduction des composés nitrés de formule (II) :

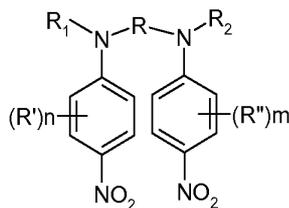


(II)

15

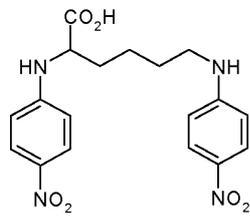
dans laquelle R_1 , R_2 , R , R' , R'' , n , m sont tels que définis aux revendications 1 à 7.

23. Composé nitré de formule (II)



(II)

20 dans laquelle R_1 , R_2 , R , R' , R'' , n , m sont tels que définis aux revendications 1 à 7 à l'exception de





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

N° d'enregistrement
national

FA 668931
FR 0551810

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 908 445 A (L'OREAL) 14 avril 1999 (1999-04-14) * page 6, ligne 16, alinéa 17 * * page 9, ligne 35 - ligne 55 * * revendications 1,5 * -----	1-23	C07C211/51 A61K7/13
A	US 3 532 743 A (GREGOIRE KALOPISSIS ET AL) 6 octobre 1970 (1970-10-06) * le document en entier * -----	1-23	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 mai 2006		Bedel, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0551810 FA 668931**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04-05-2006

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0908445 A	14-04-1999	DE 69802884 D1	24-01-2002
		DE 69802884 T2	01-08-2002
		ES 2169898 T3	16-07-2002
		FR 2769309 A1	09-04-1999
		JP 3202198 B2	27-08-2001
		JP 11255721 A	21-09-1999
		JP 2000281633 A	10-10-2000
		US 6630004 B1	07-10-2003

US 3532743 A	06-10-1970	BE 679760 A	20-10-1966
		CH 496444 A	30-09-1970
		CH 457480 A	15-06-1968
		CH 457481 A	15-06-1968
		CH 457482 A	15-06-1968
		DE 1569809 A1	09-07-1970
		DE 1569810 A1	09-07-1970
		DE 1569811 A1	09-07-1970
		DE 1617693 A1	22-04-1971
		DE 1619612 A1	17-09-1970
		FR 1458155 A	04-03-1966
		GB 1076915 A	26-07-1967
		NL 6605333 A	24-10-1966
		US 3676049 A	11-07-1972
