

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 31.05.02.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 05.12.03 Bulletin 03/49.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

72 Inventeur(s) : DUPUIS CHRISTINE, ROLLAT ISABELLE, BENABDILLAH KATARINA, SAMAIN HENRI et GAWTREY JONATHAN.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CASALONGA ET JOSSE.

54 DISPOSITIF AEROSOL A DEUX COMPARTIMENTS COMPRENANT UNE COMPOSITION AQUEUSE DE COIFFAGE ET PROCEDE DE COIFFAGE.

57 La présente invention concerne un dispositif aérosol à deux compartiments, comprenant dans un premier compartiment, une composition aqueuse de coiffage et dans un deuxième compartiment, un gaz comprimé choisi parmi l'air, l'azote, le gaz carbonique et leurs mélanges. Ladite composition de coiffage comprend moins de 5 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition, d'alcools monohydriques en C₁C₄, et au moins un polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible, ledit polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible étant différent d'un homopolymère de vinylpyrrolidone.

Ce dispositif constitue de préférence une laque pour cheveux. L'invention concerne également un procédé de coiffage mettant en œuvre le dispositif selon l'invention.

FR 2 840 213 - A1



**DISPOSITIF AÉROSOL À DEUX COMPARTIMENTS
COMPRENANT UNE COMPOSITION AQUEUSE DE COIFFAGE
ET PROCÉDÉ DE COIFFAGE**

5 La présente invention est relative à un dispositif aérosol à deux compartiments comprenant une composition aqueuse de coiffage et un gaz comprimé, et à un procédé de coiffage.

10 Les compositions de coiffage, telles que les laques et les sprays, conditionnées sous forme de spray aérosol sont généralement composées d'une phase liquide comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable alcoolique ou hydroalcoolique, au moins un polymère filmogène, et d'un agent propulseur qui est un gaz liquéfié sous pression réduite ou dissous dans la phase liquide.

15 Dans le domaine des produits capillaires, on cherche à fabriquer des laques en aérosol ne comportant aucun composé organique volatil tel que l'éthanol ou le diméthyléther, et ce pour des raisons essentiellement écologiques, tout en conservant de bonnes propriétés de mise en forme et de maintien de la coiffure.

20 Le document US 5 626 840 décrit des compositions de fixation des cheveux qui peuvent se trouver sous la forme d'aérosol. Elle comprennent un polyuréthane dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique, une base minérale ou organique, et un solvant qui peut être de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant organique polaire.

25 Ce document décrit une nette diminution des composés organiques volatils dans les compositions de coiffage.

30 La Demanderesse a découvert de manière surprenante que l'utilisation d'un dispositif à deux compartiments, comprenant dans un premier compartiment une composition aqueuse de coiffage et dans un second compartiment un gaz comprimé, permettait d'obtenir de bonnes conditions de pulvérisation ainsi qu'une laque présentant des propriétés de mise en forme et de maintien tout à fait équivalentes à celles des laques de l'état de la technique et ne comportant en outre aucun composé organique volatil.

Lesdites propriétés sont obtenues en particulier lorsque la composition de coiffage comprend au moins un polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible, différent des homopolymères de vinylpyrrolidone.

5

La présente invention a donc pour objet un dispositif aérosol à deux compartiments comprenant, dans un premier compartiment, une composition aqueuse de coiffage telle que décrite ci-dessous, et dans un second compartiment, un gaz comprimé tel que décrit ci-dessous.

10

Un autre objet de la présente invention consiste en un procédé de coiffage mettant en œuvre le dispositif de l'invention.

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

15

Le dispositif aérosol à deux compartiments de l'invention comprend :

- a) dans un premier compartiment, une composition aqueuse de coiffage comprenant moins de 5 % en poids par rapport au poids total de ladite composition, d'alcools monohydriques en C_1-C_4 , et au moins un polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible, et
 - b) dans un deuxième compartiment, un gaz comprimé choisi parmi l'air, l'azote, le gaz carbonique et leurs mélanges, l'air étant particulièrement préféré,
- 25 sous réserve que le polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible ne soit pas un homopolymère de vinylpyrrolidone.

Ledit gaz comprimé est utilisé de préférence sous une pression comprise entre 1 et 12 bars, mieux encore comprise entre 9 et 11 bars.

Ladite composition de coiffage comprend de préférence moins de 2 % en poids, et encore plus préférentiellement 0 % en poids d'alcools monohydriques en C_1-C_4 .

30

Par polymère hydrosoluble, on entend au sens de la présente invention des polymères qui, introduits dans l'eau à 25°C, à une concentration en poids égale à 0,1%, tels quels ou sous forme

neutralisée, permettent l'obtention d'une solution ou suspension macroscopiquement homogène et transparente, c'est-à-dire ayant une valeur de transmittance de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 70%,
5 de préférence d'au moins 80%.

Par polymère hydrodispersible, on entend au sens de la présente invention des polymères qui, introduits dans l'eau à 25°C, à une concentration en poids égale à 0,1%, conduisent à une dispersion de particules insolubles. On peut en particulier utiliser des latex ou
10 des pseudolatex.

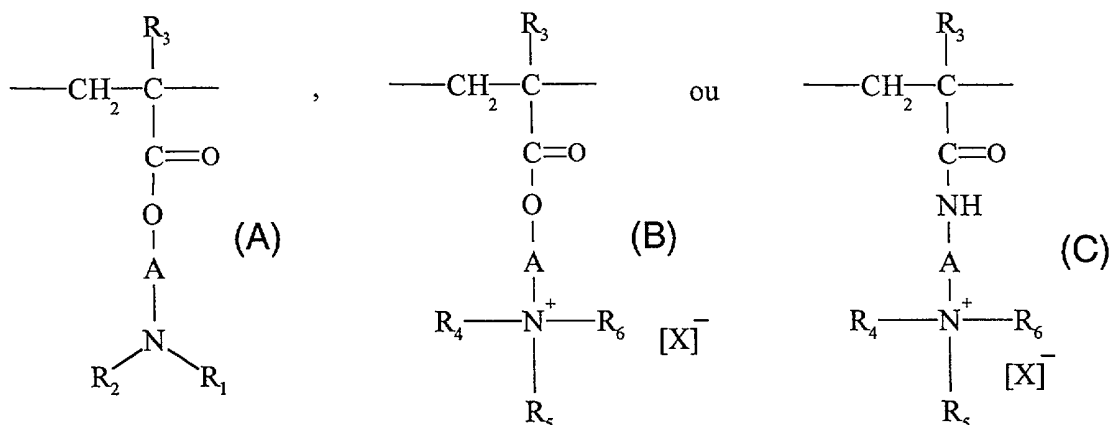
L'utilisation de ces polymères dans le dispositif de l'invention permet également d'éviter un phénomène de bouchage des buses de pulvérisation par la composition.

Les polymères fixants convenant dans l'invention sont
15 notamment choisis parmi les polymères cationiques, anioniques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges.

Les polymères fixants cationiques utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou
20 quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et environ 5 000 000, et de préférence entre 1 000 et 3 000 000.

Parmi ces polymères, on peut citer plus particulièrement les
25 polymères cationiques suivants :

(1) les homopolymères ou copolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques, à fonctions aminées, comportant au moins un des motifs de formules suivantes :



dans lesquelles:

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;

R_3 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe CH_3 ;

A est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;

R_4 , R_5 , R_6 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe benzyle ;

X désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les copolymères de la famille (1) contiennent en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone-acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des groupes alkyle inférieur (C_{1-4}), des groupes dérivés des acides acryliques ou méthacryliques ou de leurs esters, de vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, d'esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle, tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC® par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

5 - les copolymères d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, tels que celui vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,

10 - les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT[®]" par la société ISP comme, par exemple, "GAFQUAT[®] 734" ou "GAFQUAT[®] 755", ou bien les produits dénommés "COPOLYMER[®] 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français Nos 2 077 143 et 2 393 573,

15 - les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone tels que le produit commercialisé sous la dénomination GAFFIX[®] VC 713 par la société ISP, et

20 - les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé tels que notamment le produit commercialisé sous la dénomination "GAFQUAT[®] HS 100" par la société ISP ;

25 (2) les polysaccharides cationiques, de préférence à ammonium quaternaire, tels que ceux décrits dans les brevets américains 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommés de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 par la société MEYHALL ;

30 (3) les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole ;

(4) les chitosanes ou leurs sels ; les sels utilisables sont en particulier l'acétate, le lactate, le glutamate, le gluconate ou le pyrrolidone-carboxylate de chitosane.

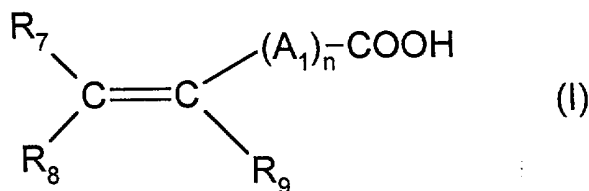
Parmi ces composés, on peut citer le chitosane ayant un taux de désacétylation de 90,5 % en poids vendu sous la dénomination KYTAN BRUT STANDARD par la société ABER TECHNOLOGIES, le pyrrolidone-carboxylate de chitosane commercialisé sous la dénomination KYTAMER® PC par la société AMERCHOL.

(5) les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble comportant un ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl-celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "CELQUAT L 200" et "CELQUAT H 100" par la Société National Starch.

Les polymères fixants anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 500 et 5 000 000.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono- ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A₁ désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du

groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1, par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₇ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R₈ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle.

Dans la formule précitée, un groupement alkyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, les groupements méthyle et éthyle.

Les polymères fixants anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

A) Les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL[®] E ou K par la société ALLIED COLLOID, et ULTRAHOLD[®] par la société BASF, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leurs sels de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène-glycol tel que le polyéthylène-glycol, et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français n° 1 222 944 et la demande allemande n° 2 330 956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois n°s 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₄ et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀, par exemple, de lauryle, tels que celui commercialisé par la

société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE® LM et les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de tertio-butyle tels que le produit commercialisé sous la dénomination LUVIMER® 100 P par la société BASF.

5 On peut aussi citer les copolymères acide méthacrylique/acide acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle en dispersion aqueuse, commercialisé sous la dénomination AMERHOLD® DR 25 par la société AMERCHOL.

10 C) Les copolymères d'acide crotonique, tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle, et éventuellement d'autres monomères tels que les esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, à longue chaîne hydrocarbonée, comme ceux comportant au moins 5 atomes de
15 carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés ou réticulés, ou encore un autre monomère ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α - ou β -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français n°s 1 222 944, 1 580 545, 2 265 782, 2 265 781, 1 564 110 et 2 439 798. Des
20 produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 commercialisées par la société National Starch.

D) Les copolymères d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C₄-C₈ choisis parmi :
25 - les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant
30 éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US n°s 2 047 398, 2 723 248, 2 102 113, le brevet GB n° 839 805. Des produits commerciaux sont notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ® AN ou ES par la société ISP.

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs motifs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupements acrylamide, méthacrylamide, α -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français n^{os} 2 350 384 et 2 357 241 de la demanderesse.

E) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Les homopolymères et copolymères comprenant des groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphthalène-sulfonique ou acrylamido-alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant une masse moléculaire comprise entre environ 1 000 et 100 000, ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters, ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.

- les sels de l'acide polystyrène-sulfonique tels que les sels de sodium vendus par exemple sous les dénominations Flexan[®] 500 et Flexan[®] 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2 198 719.

- les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US 4 128 631, et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane-sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel.

Selon l'invention, les polymères fixants anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendus notamment sous la dénomination ULTRAHOLD[®] STRONG par

la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle/tertio-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus notamment sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique monoestérifié vendus, par exemple, sous la dénomination GANTREZ® par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT® L par la société ROHM PHARMA, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendus sous la dénomination LUVIMER® MAEX ou MAE par la société BASF et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique vendus notamment sous la dénomination LUVISET CA 66 par la société BASF et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique greffés par du polyéthylèneglycol vendus sous la dénomination ARISTOFLEX® A par la société BASF.

Parmi les polymères fixants anioniques cités ci-dessus, on préfère plus particulièrement utiliser dans le cadre de la présente invention les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique monoestérifiés vendus sous la dénomination GANTREZ® ES 425 par la société ISP, les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendus sous la dénomination ULTRAHOLD® STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT® L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle/tertio-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendus sous la dénomination LUVIMER® MAEX OU MAE par la société BASF, les terpolymères vinylpyrrolidone/acide

acrylique/méthacrylate de lauryle vendus sous la dénomination ACRYLIDONE® LM par la société ISP.

5 Les polymères fixants amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant
10 de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

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

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

(1) les copolymères à motifs vinyliques acides et à motifs vinyliques basiques, tels que ceux résultant de la copolymérisation
25 d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique, tel que plus particulièrement les
30 méthacrylate et acrylate de dialkylaminoalkyle, les dialkylaminoalkyl-méthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

(2) les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'atome d'azote par un groupe alkyle,

5 b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

10 Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les composés dont les groupes alkyle comportent de 2 à 12 atomes de carbone, et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutylacrylamide, le N-tertiooctylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

15 Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléïque ou fumarique.

20 Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butylaminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

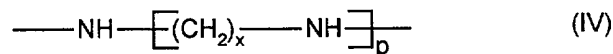
25 On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER® ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH.

30 (3) les polyaminoamides réticulés et acylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R_{10} représente un groupe divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un groupe dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis-primaire ou bis-secondaire, et Z désigne un groupe dérivant d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono- ou bis-secondaire et de préférence représenté :

10 a) dans les proportions de 60 à 100 % en moles, le groupe

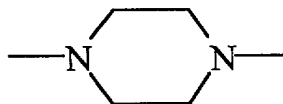


où $x=2$ et $p=2$ ou 3, ou bien $x=3$ et $p=2$

15 ce groupe dérivant de la diéthylène-triamine, de la triéthylène-tétraamine ou de la dipropylène-triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 % en moles, le groupe (IV) ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylène-diamine, ou le groupe dérivant de la pipérazine :

20



c) dans les proportions de 0 à 20 % en moles, le groupe -NH-(CH₂)₆-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine,

25 ces polyaminoamides étant réticulés par réaction d'addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis-insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide, et acylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane-sultone ou de leurs sels.

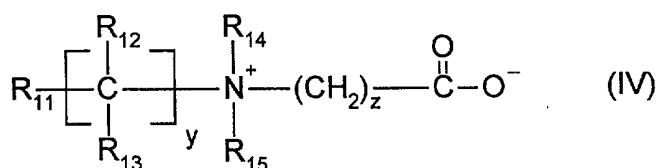
30

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que les acides

adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme, par exemple, les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

5 Les alcane-sultones utilisées dans l'acylation sont de préférence la propane- ou la butane-sultone, les sels des agents d'acylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



10

dans laquelle R_{11} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{12} et R_{13} représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle ou propyle, R_{14} et R_{15} représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{14} et R_{15} ne dépasse pas 10.

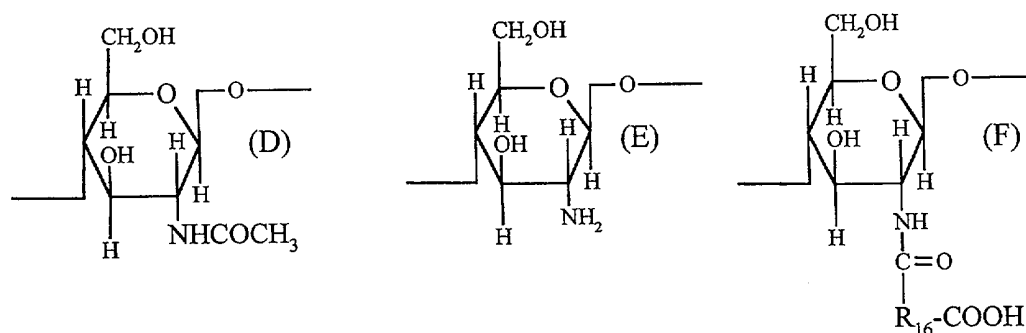
15

20 Les polymères comprenant de tels motifs peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl- ou diéthylaminoéthyle ou des acrylates ou méthacrylates d'alkyle, des acrylamides ou méthacrylamides, ou l'acétate de vinyle.

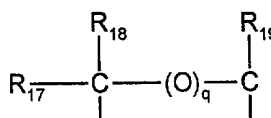
25 A titre d'exemple, on peut citer les copolymères méthacrylate de méthyle/diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle, tels que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :

30



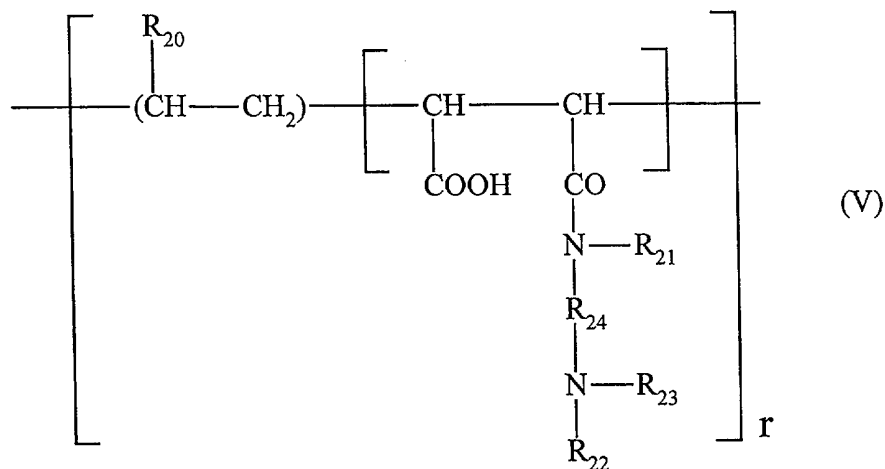
le motif (D) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (E) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (F) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant
 5 entendu que dans ce motif (F), R_{16} représente un groupe de formule :



dans laquelle si $q=0$, R_{17} , R_{18} et R_{19} , identiques ou différents,
 10 représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste
 15 alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des groupes R_{17} , R_{18} et R_{19} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si $q=1$, R_{17} , R_{18} et R_{19} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

20 (6) Les polymères répondant à la formule générale (V) sont, par exemple, décrits dans le brevet français 1 400 366 :



dans laquelle R_{20} représente un atome d'hydrogène, un groupe CH_3O ,
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{21} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe
 alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{22} désigne un atome
 5 d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur en $\text{C}_1\text{-C}_6$ tel que méthyle,
 éthyle, R_{23} désigne un groupe alkyle inférieur en $\text{C}_1\text{-C}_6$ tel que
 méthyle, éthyle ou un groupe répondant à la formule : $-\text{R}_{24}\text{-N}(\text{R}_{22})_2$, R_{24}
 représentant un groupement $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$, R_{22} ayant les significations mentionnées ci-dessus.

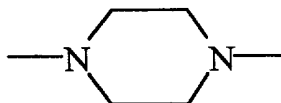
10 (7) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du
 chitosane comme le N-carboxyméthyl-chitosane ou le N-carboxybutyl-
 chitosane, vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN
 DEKKER.

15 (8) Les polymères amphotères du type -D-X-D-X choisis parmi:
 a) les polymères obtenus par action de l'acide
 chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés
 comportant au moins un motif de formule :



20

où D désigne un groupe

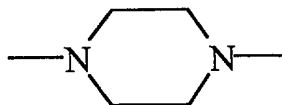


et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alcénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

b) Les polymères de formule :



où D désigne un groupe



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E' ; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs groupes hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther/anhydride maléique modifiés partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec un N,N-dialkylaminoalcool. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Parmi les polymères fixants amphotères décrits ci-dessus, les plus particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (3) tels que les copolymères dont la dénomination CTFA est Octylacrylamide/ acrylates/butylamino-ethylmethacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER[®], AMPHOMER[®] LV 71 ou LOVOCRYL[®] 47 par la société NATIONAL STARCH et ceux de la famille (4) tels que les copolymères méthacrylate de méthyle/diméthyl-carboxyméthylammonio-éthyl-méthacrylate de méthyle vendu par exemple sous la dénomination DIAFORMER[®] Z301 par la société SANDOZ.

Les polymères fixants non ioniques utilisables selon la présente invention sont choisis, par exemple, parmi :

- les polyalkyloxazolines ;
- les homopolymères d'acétate de vinyle ;
- 15 - les copolymères d'acétate de vinyle tels que, par exemple, les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique, les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène, ou les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque, par exemple, de maléate de dibutyle ;
- les homopolymères et copolymères d'esters acryliques tels que, par exemple, les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle tels que les produits proposés par la société ROHM & HAAS sous les dénominations PRIMAL[®] AC-261 K et EUDRAGIT[®] NE 30 D, par la société BASF sous la dénomination 8845, par la société HOECHST sous la dénomination APPRETAN[®] N9212 ;
- 25 - les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisis, par exemple, parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle ; on peut citer les produits proposés sous la dénomination CJ 0601 B par la société ROHM & HAAS ;
- 30 - les homopolymères de styrène ;
- les copolymères de styrène comme, par exemple, les copolymères de styrène et de (méth)acrylate d'alkyle tels que les produits MOWILITH[®] LDM 6911, MOWILITH[®] DM 611 et MOWILITH[®] LDM 6070 proposés par la société HOECHST, les

produits RHODOPAS® SD 215 et RHODOPAS® DS 910 proposés par la société RHONE POULENC ; les copolymères de styrène, de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate d'alkyle ; les copolymères de styrène et de butadiène ; ou les copolymères de styrène, de butadiène et de vinylpyridine ;

5

- les polyamides ;

- les homopolymères de vinyl lactame différents des homopolymères de vinyl pyrrolidone, tels que le polyvinyl caprolactame commercialisé sous la dénomination Luviskol® PLUS par la société BASF ; et

10

- les copolymères de vinyl lactame tels qu'un copolymère poly(vinyl pyrrolidone/vinyl lactame) vendu sous le nom commercial Luvitec® VPC 55K65W par la société BASF, les copolymères poly(vinyl pyrrolidone/acétate de vinyle) comme ceux commercialisés sous la dénomination PVPVA® S630L par la société ISP, Luviskol® VA 73, VA 64, VA 55, VA 37 et VA 28 par la société BASF ; et les terpolymères poly(vinyl pyrrolidone/acétate de vinyle/propionate de vinyle) comme, par exemple, celui commercialisé sous la dénomination Luviskol® VAP 343 par la société BASF.

15

20

Les groupes alkyle des polymères non ioniques mentionnés ci-dessus ont, de préférence, de 1 à 6 atomes de carbone.

Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères fixants de type siliconés greffés, comprenant une partie polysiloxane et une partie constituée d'une chaîne organique non siliconée, l'une des deux parties constituant la chaîne principale du polymère et l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale.

25

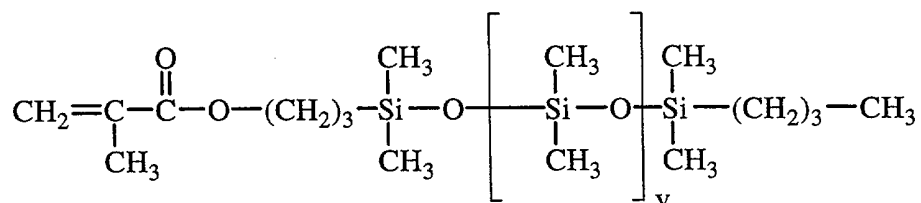
Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0 582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037.

30

Ces polymères peuvent être amphotères, anioniques ou non ioniques, et ils sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont, par exemple, les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères formé :

- 5 a) de 50 à 90 % en poids d'acrylate de tertiobutyle,
 b) de 0 à 40 % en poids d'acide acrylique,
 c) de 5 à 40 % en poids d'un macromère siliconé de formule



10 où v est un nombre allant de 5 à 700, les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type poly(acide (méth)acrylique) et du type poly((méth)acrylate d'alkyle), et des
 15 polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

Comme autre type de polymères fixants siliconés, on peut citer le produit Luviflex® Silk commercialisé par la société BASF.
 20

On peut également utiliser comme polymères fixants, des polyuréthanes fonctionnalisés ou non, siliconés ou non, cationiques, non-ioniques, anioniques ou amphotères, ou leurs mélanges.

25 Les polyuréthanes particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les demandes EP 0 751 162, EP 0 637 600, EP 0 648 485 et FR 2 743 297 dont la demanderesse est titulaire, ainsi que dans les demandes EP 0 656 021 et WO 94/03510 de la société BASF, et EP 0 619 111 de la société National Starch.

30 Comme polyuréthanes convenant particulièrement bien dans la présente invention, on peut citer les produits commercialisés sous les

dénominations LUIVSET PUR® et LUIVSET® Si PUR par la société BASF.

5 Le polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible est notamment présent en une quantité comprise entre 0,05 et 30 % en poids, de préférence entre 0,1 et 30 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 0,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition de coiffage.

10 La composition de coiffage contenue dans le dispositif selon l'invention présente une teneur en eau comprise de préférence entre 30 et 99,9 % en poids, mieux encore entre 50 et 99 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 75 et 98 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

15 La composition de coiffage peut comprendre en outre des additifs tels que des silicones sous forme soluble, dispersée, micro-dispersée, des actifs traitants, des hydratants comme le glycérol, des filtres UV, des acides, des bases, des agents plastifiants, des agents solubilisants, des agents conservateurs, des vitamines et des provitamines, des colorants, des pigments, des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, des parfums, des agents anti-corrosion, et leurs mélanges.

20 L'homme de métier veillera à choisir les éventuels additifs et leur quantité de manière à ce qu'ils ne nuisent pas aux propriétés des compositions de la présente invention.

25 Ces additifs sont notamment présents dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 De préférence, le dispositif aérosol à deux compartiments est constitué par un bidon aérosol externe comportant une poche interne soudée hermétiquement à une valve. La composition est introduite dans la poche interne et un gaz comprimé est introduit entre la poche et le bidon à une pression suffisante pour faire sortir le produit sous forme d'un spray à travers l'orifice d'une buse. Un tel dispositif est commercialisé sous le nom EP SPRAY par la société EP-SPRAY SYSTEM SA.

Les dispositifs aérosols de l'invention sont de préférence des laques pour cheveux.

La présente invention concerne également un procédé de coiffage qui consiste en ce que l'on vaporise la composition de coiffage contenue dans le dispositif aérosol selon l'invention, sur les

cheveux mouillés ou non.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif de la présente invention.

10

Exemple 1

On a préparé une composition de coiffage à partir des ingrédients suivants :

15

	% en poids
Polymère acide diméthylol-propionique/diisocyanate/ néopentylglycol/polyesterdiols à 37 % dans de l'eau	5 MA*
Eau déminéralisée qsp	100

* Matière active

On a introduit la composition préparée ci-dessus dans un dispositif de distribution aérosol commercialisé sous le nom EP SPRAY par la société EP SPRAY SYSTEM S.A. décrit ci-dessus. Une valve de référence 6001 format D6 est fixée sur un bidon aérosol classique, et le diffuseur est un diffuseur à buse tourbillonnaire.

20

La poche est remplie avec la composition comme indiqué ci-dessus. De l'air comprimé est introduit entre la poche et le bidon.

25

On a vaporisé la composition sur des cheveux secs. La pulvérisation se fait sous forme d'un spray doux.

On obtient après séchage, une chevelure présentant un bon maintien.

Exemple 2

5 On a préparé une deuxième composition de coiffage à partir des ingrédients suivants :

	% en poids
Polyvinylcaprolactame à 27 % dans l'eau	2 MA*
Monoéthyléther de tripropylèneglycol	0,25 MA*
Eau déminéralisée qsp	100

* Matière active

10 On a introduit la composition préparée ci-dessus dans un dispositif de distribution aérosol commercialisé sous le nom EP SPRAY tel que décrit dans l'exemple 1.

On a vaporisé la composition sur des cheveux secs.

On obtient des résultats proches de ceux obtenus dans le cas de l'exemple 1.

15

Exemple 3

20 On a préparé une composition de coiffage à partir des ingrédients suivants :

	% en poids
Copolymère vinylpyrrolidone/vinylactame à 30 % dans de l'eau	2 MA*
Eau déminéralisée qsp	100

* Matière active

On a introduit la composition préparée ci-dessus dans un dispositif de distribution aérosol commercialisé sous le nom EP SPRAY tel que décrit dans l'exemple 1.

On a vaporisé la composition sur des cheveux secs.

5 On obtient des résultats proches de ceux obtenus dans le cas de l'exemple 1.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif aérosol à deux compartiments, comprenant :
- 5 a) dans un premier compartiment, une composition aqueuse de coiffage comprenant moins de 5 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition, d'alcools monohydriques en C₁-C₄, et au moins un polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible, et
- 10 b) dans un deuxième compartiment, un gaz comprimé choisi parmi l'air, l'azote, le gaz carbonique et leurs mélanges, sous réserve que le polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible ne soit pas un homopolymère de vinylpyrrolidone.
2. Dispositif aérosol selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz comprimé est l'air.
3. Dispositif aérosol selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la pression du gaz comprimé est comprise entre 1 et 12 bars.
- 15 4. Dispositif aérosol selon la revendication 3, caractérisé en ce que la pression du gaz comprimé est comprise entre 9 et 11 bars.
5. Dispositif aérosol selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible est choisi parmi les polymères fixants cationiques, anioniques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges.
- 20 6. Dispositif aérosol selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible est cationique et choisi parmi les homopolymères ou copolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques à fonctions aminées, les polysaccharides cationiques, les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, et les chitosanes.
- 25 7. Dispositif aérosol selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible est anionique et choisi parmi les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique et méthacrylique ou leurs sels, les copolymères d'acide crotonique, les copolymères d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C₄-C₈, les polyacrylamides à groupements carboxylates, les homopolymères ou copolymères à groupes sulfoniques, les
- 30

polyuréthanes anioniques, et les polymères siliconés greffés anioniques.

5 8. Dispositif aérosol selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible est amphotère et choisi parmi les copolymères à motifs vinyliques acides et à motifs vinyliques basiques, les polyaminoamides réticulés et acylés, les polymères à motifs zwitterioniques, les polymères dérivés du chitosane, les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther/anhydride maléique
10 greffés amphotères.

9. Dispositif aérosol selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible est non ionique et choisi parmi les polyalkyloxazolines, les homopolymères et copolymères d'acétate de vinyle, les homopolymères et copolymères
15 d'esters acryliques, les copolymères d'acrylonitrile, les homopolymères et copolymères de styrène, les polyamides, les homopolymères de vinyl lactame différents des homopolymères de vinylpyrrolidone, les copolymères de vinyl lactame, les polyuréthanes non ioniques, et les polymères siliconés greffés non ioniques.

20 10. Dispositif aérosol selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible est présent en une quantité comprise entre 0,05 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition de coiffage.

25 11. Dispositif aérosol selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polymère fixant hydrosoluble ou hydrodispersible est présent en une quantité comprise entre 0,1 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition de coiffage.

30 12. Dispositif aérosol selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de coiffage présente une teneur en eau comprise entre 30 et 99,9 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition de coiffage.

13. Dispositif aérosol selon la revendication 10, caractérisé en ce que la teneur en eau est comprise entre 50 et 99 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

14. Dispositif aérosol selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de coiffage comprend en outre des additifs choisis parmi des silicones sous forme soluble, dispersée, micro-dispersée, des actifs traitants, des hydratants, des filtres UV, des acides, des bases, des agents plastifiants, des agents solubilisants, des agents conservateurs, des vitamines et des provitamines, des colorants, des pigments, des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, des parfums, des agents anti-corrosion, et leurs mélanges.

15. Dispositif aérosol selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il constitue une laque pour cheveux.

16. Procédé de coiffage, caractérisé en ce que l'on vaporise la composition de coiffage contenue dans le dispositif aérosol selon l'invention, sur les cheveux mouillés ou non.

15

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		
A	WO 00 25736 A (OREAL ; VILBERT ARNAUD (FR)) 11 mai 2000 (2000-05-11) * page 10 - page 26 * -----	1,5-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		26 juin 2003	Pelli Wablat, B
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1
 EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0206735 FA 626544**

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 26-06-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2222997	A	25-10-1974	AU 6725274	A 02-10-1975
			CA 1020090	A1 01-11-1977
			DE 2414617	A1 17-10-1974
			FR 2222997	A1 25-10-1974
			IT 1030030	B 30-03-1979
			US 3966087	A 29-06-1976
			ZA 7402030	A 26-11-1975
GB 1462632	A	26-01-1977	AUCUN	
US 5911979	A	15-06-1999	BR 9510141	A 30-12-1997
			CN 1177288	A 25-03-1998
			EP 0802781	A1 29-10-1997
			JP 10512258	T 24-11-1998
			WO 9621417	A1 18-07-1996
GB 2326889	A	06-01-1999	AU 8473598	A 19-01-1999
			BR 9810503	A 05-09-2000
			CN 1267210	T 20-09-2000
			EP 0991400	A1 12-04-2000
			JP 2001506278	T 15-05-2001
			WO 9900105	A1 07-01-1999
WO 0025736	A	11-05-2000	FR 2785182	A1 05-05-2000
			AU 746529	B2 02-05-2002
			AU 6345599	A 22-05-2000
			CA 2316398	A1 11-05-2000
			CN 1292675	T 25-04-2001
			EP 1043969	A1 18-10-2000
			WO 0025736	A1 11-05-2000
			JP 2002528479	T 03-09-2002
			PL 341481	A1 23-04-2001