

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/38118 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/135, 7/09, 7/06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03430

(22) Date de dépôt international :
6 novembre 2001 (06.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/14321 8 novembre 2000 (08.11.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
LEGRAND, Frédéric [FR/FR]; 3, avenue du Chateau
du Loir, F-92400 Courbevoie (FR). DE LA METTRIE,
Roland [FR/FR]; 6, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le
Vesinet (FR).

(74) Mandataire : MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal/D.P.I., 6,
rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION FOR BLEACHING OR PERMANENT WAVING OF KERATINOUS FIBRES COMPRISING A CATIONIC ASSOCIATIVE POLYURETHANE

(54) Titre : COMPOSITION POUR LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION PERMANENTE DES FIBRES KERATI-
NIQUES COMPRENANT UN POLYURETHANE ASSOCIATIF CATIONIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a composition for bleaching or permanent waving of keratinous fibres, in particular human keratinous fibres and more particularly hair, comprising, in a medium suitable for bleaching or permanent waving, at least a reducing agent and furthermore at least a cationic associative polyurethane. The invention also concerns methods and devices for bleaching or permanent waving of keratinous fibres using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition pour la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration ou la déformation permanente, au moins un agent réducteur et en outre au moins un polyuréthane associatif cationique. L'invention concerne également les procédés et les dispositifs de décoloration ou de déformation permanente des fibres kératiniques mettant en oeuvre ladite composition.

WO 02/38118 A1

**COMPOSITION POUR LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION PERMANENTE
DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT
UN POLYURETHANE ASSOCIATIF CATIONIQUE**

- 5 La présente invention concerne une composition pour la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant au moins un agent réducteur et au moins un polyuréthane associatif cationique.
- 10 Il est connu de décolorer les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de décoloration contenant un ou plusieurs agents oxydants. Parmi les agents oxydants classiquement utilisés, on peut citer le peroxyde d'hydrogène ou des composés susceptibles de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse, tels que le peroxyde d'urée ou les persels comme les perborates, les percarbonates et les
- 15 persulfates, le peroxyde d'hydrogène et les persulfates étant particulièrement préférés.
- Mais il est également connu de décolorer les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux et en particulier les cheveux teints artificiellement avec des colorants exogènes, à l'aide d'agents réducteurs tels que l'acide ascorbique ou les thiols comme la cystéine.
- Il est connu aussi de procéder à la déformation permanente des cheveux en appliquant
- 20 sur ceux-ci des compositions contenant un ou plusieurs réducteurs, les cheveux ayant été, de préférence, préalablement mis sous tension, en particulier à l'aide de dispositifs mécaniques tels que des bigoudis, les cheveux ainsi réduits étant alors réoxydés dans la forme souhaitée, le plus souvent après rinçage, par l'intermédiaire de l'oxygène de l'air, mais plus généralement via un oxydant qui est de préférence choisi parmi l'eau oxygénée
- 25 ou les bromates alcalins.
- Les réducteurs préférentiellement utilisés dans le cadre de la déformation permanente des cheveux sont les thiols tels que l'acide thioglycolique, ses sels et ses esters, l'acide thiolactique et ses sels, la cystéine ou la cystéamine, et les sulfites.
- 30 Les compositions destinées à la décoloration des cheveux à l'aide d'agents réducteurs se présentent principalement sous forme de compositions prêtes à l'emploi constituées de produits anhydres (poudres ou crèmes) contenant le ou les agents réducteurs que l'on mélange au moment de l'emploi avec une composition aqueuse contenant éventuellement un agent de pH. Les compositions de décoloration se présentent
- 35 également sous forme de compositions prêtes à l'emploi aqueuses contenant le ou les agents réducteurs au pH approprié.

Les compositions réductrices pour la déformation permanente des cheveux se présentent généralement sous forme de compositions aqueuses prêtes à l'emploi ou sous forme de compositions anhydres pulvérulents ou liquides que l'on mélange au moment de l'emploi
5 avec une composition aqueuse au pH approprié.

Pour localiser le produit de décoloration ou de déformation permanente à l'application sur les cheveux, afin qu'il ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de traiter, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels
10 que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, certains polyuréthanes, les cires, et en outre, dans le cas des compositions de décoloration, à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

15 Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des décolorations ou des déformations permanentes suffisamment puissantes et homogènes.

Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions de décoloration ou de
20 déformation permanente des cheveux, prêtes à l'emploi, contenant le ou les agents réducteurs, et en outre les systèmes épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient
25 maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de décoloration ou de déformation permanente des cheveux contenant au moins un agent réducteur, prêtes à l'emploi, qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des décolorations ou des déformations permanentes puissantes et homogènes, si on introduit dans la composition une quantité efficace d'un
30 polymère polyuréthane associatif cationique

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet une composition prête à l'emploi pour la
35 décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration ou la déformation permanente, au moins un agent

réducteur, qui est caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polyuréthane associatif cationique.

5 Par "composition prête à l'emploi" on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou plusieurs compositions.

10 Lorsque la composition prête à l'emploi selon l'invention résulte du mélange extemporané de plusieurs compositions, le polyuréthane associatif cationique peut être présent dans une ou plusieurs ou dans la totalité des compositions mélangées.

De la sorte, le polyuréthane associatif cationique peut être présent dans une composition anhydre sous forme de poudre de préférence pulvérulente ou de crème et/ou dans une ou plusieurs compositions aqueuses.

15

De préférence selon l'invention, le ou les polyuréthanes associatifs cationiques sont présents dans au moins une composition aqueuse que l'on mélange au moment de l'emploi avec une composition soit aqueuse soit anhydre sous forme de poudre ou de crème et contenant au moins un agent réducteur.

20 Une autre forme préférée de l'invention est une composition unique contenant le ou les agents réducteurs et le ou les polyuréthanes associatifs cationiques.

Un autre objet visé par la présente invention est une composition anhydre comprenant au moins un agent réducteur et au moins un polyuréthane associatif cationique, ladite composition étant destinée à être diluée avant application sur les fibres.

25

L'invention vise également un procédé de décoloration ou un procédé de déformation permanente des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux utilisant la composition de décoloration ou de déformation permanente prête à l'emploi telle que décrite selon l'invention, l'application
30 de ladite composition pouvant être suivie, dans le cas de la déformation permanente, par l'application, éventuellement après rinçage, d'une composition oxydante.

L'invention vise aussi des dispositifs ou "Kits" d'emballage pour la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des
35 cheveux, comprenant une telle composition prête à l'emploi.

Ainsi, un dispositif à deux compartiments comprend un premier compartiment comprenant au moins une poudre ou une crème anhydre ou une composition aqueuse, et le deuxième compartiment une composition aqueuse, l'un au moins des deux compartiments comprenant au moins un agent réducteur et l'un au moins des deux

5 compartiments comprenant au moins un polyuréthane associatif cationique.

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

10 Les polymères associatifs sont des polymères dont les molécules sont capables, dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

Un cas particulier de polymères associatifs sont des polymères amphiphiles, c'est-à-dire des polymères comportant une ou plusieurs parties hydrophiles qui les rendent solubles

15 dans l'eau et une ou plusieurs zones hydrophobes (comprenant au moins une chaîne grasse) par lesquelles les polymères interagissent et se rassemblent entre eux ou avec d'autres molécules.

Polyuréthanes associatifs cationiques

20 Les polyuréthanes associatifs cationiques selon la présente invention sont plus particulièrement choisis parmi les polyuréthanes amphiphiles associatifs cationiques, hydrosolubles ou hydrodispersibles.

Le terme "hydrosoluble" ou "soluble dans l'eau" concernant les polyuréthanes associatifs de la présente invention signifie que ces polymères ont une solubilité dans

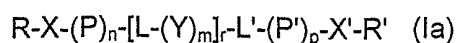
25 l'eau à température ambiante au moins égale à 1 % en poids, c'est-à-dire que jusqu'à cette concentration, aucun précipité ne peut être détecté à l'œil nu et la solution est parfaitement limpide et homogène.

On entend par polyuréthanes "hydrodispersibles" ou "dispersibles dans l'eau" des polymères qui, lorsqu'on les met en suspension dans l'eau, forment spontanément des

30 globules ayant une taille moyenne, mesurée par diffusion de la lumière sur un appareil de type Coulter, comprise entre 5 nm et 600 nm, et en particulier entre 5 nm et 500 nm.

La famille de polyuréthanes associatifs cationiques selon l'invention a été décrite par la demanderesse dans la demande de brevet français N°-0009609; elle peut être

35 représentée par la formule générale (Ia) suivante :



dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

5 X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L'' ;

L, L' et L'', identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

10 P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et en particulier entre 1 et 25,

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

15 la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

Dans un mode de réalisation préféré des polyuréthanes de la présente invention, les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

20

Une famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) décrite ci-dessus et dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

X, X' représentent chacun un groupe L'' ;

25 n et p valent entre 1 et 1000 et

L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :

30 R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L'', n et p valent 0, et L, L', L'', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

35 Le fait que n et p valent 0 signifie que ces polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation. Les fonctions amine protonées de ces polyuréthanes résultent de l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type RQ ou R'Q, dans lequel R et

R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

5 Encore une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire,

n et p valent zéro, et

10 L, L', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polyuréthanes associatifs cationiques est comprise de préférence entre 400 et 500 000, en particulier entre 1000 et 400 000 et idéalement entre 1000 et 300 000.

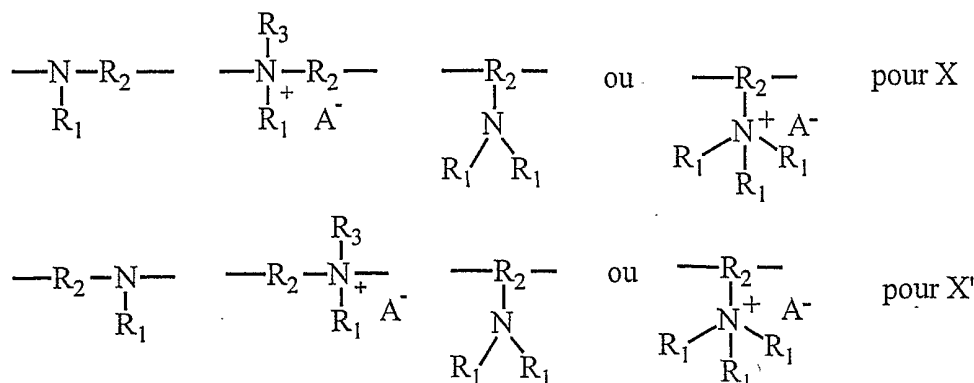
15 Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que P, O, N, S, ou un radical à chaîne perfluorée ou siliconée. Lorsqu'il désigne un radical hydrocarboné, le groupement hydrophobe comporte au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel.

25 A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylque. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :

30



dans lesquelles :

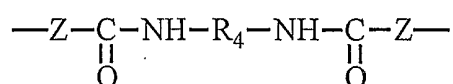
5 R_2 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C_1 - C_{30} , linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

A^- est un contre-ion physiologiquement acceptable.

10

Les groupements L, L' et L'' représentent un groupe de formule :



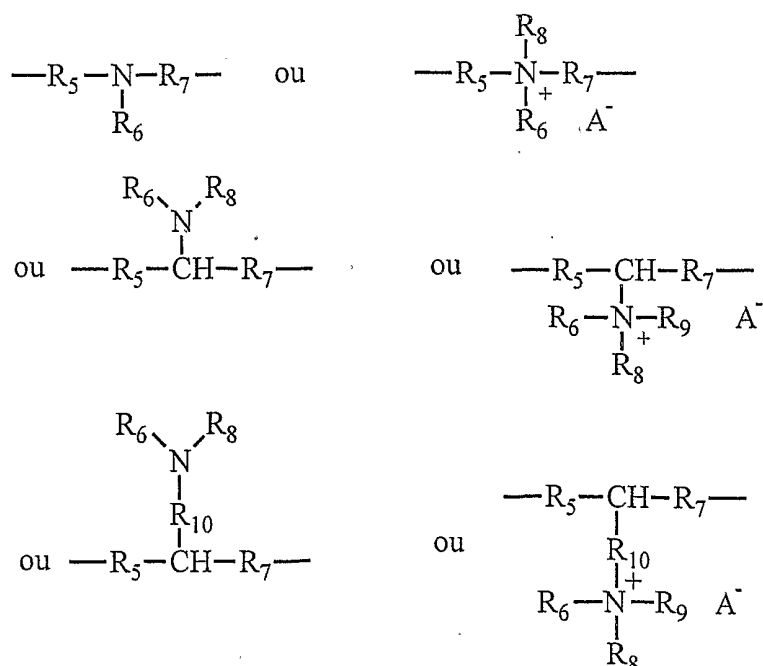
dans laquelle :

15 Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

R_4 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

20

Les groupements P et P', comprenant une fonction amine peuvent représenter au moins l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

R_5 et R_7 ont les mêmes significations que R_2 défini précédemment;

R_6 , R_8 et R_9 ont les mêmes significations que R_1 et R_3 définis précédemment ;

- 5 R_{10} représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P, et A^- est un contre-ion physiologiquement acceptable.

- 10 En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

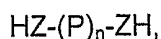
- 15 Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

- 20 Les polyuréthanes associatifs cationiques de formule (Ia) selon l'invention sont formés à partir de diisocyanates et de différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanate, respectivement des polyuréthanes, des polyurées et des polythiourées. Le terme "polyuréthanes" de la présente invention englobe ces trois
- 25 types de polymères à savoir les polyuréthanes proprement dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.

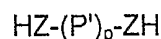
- Un premier type de composés entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé comportant au moins un motif à fonction amine. Ce
- 30 composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut également utiliser un mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le
- 35 pourcentage de composés multifonctionnels est faible.

Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant une répétition du motif à fonction amine.

Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :



ou



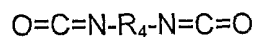
5

dans lesquelles Z, P, P', n et p sont tels que définis plus haut.

A titre d'exemple de composé à fonction amine, on peut citer la N-méthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine, la N-sulfoéthyl-diéthanolamine.

10

Le deuxième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un diisocyanate correspondant à la formule :



15 dans laquelle R₄ est défini plus haut.

A titre d'exemple, on peut citer le méthylène-diphényl-diisocyanate, le méthylène-cyclohexane-diisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluène-diisocyanate, le naphthalène-diisocyanate, le butane-diisocyanate, l'hexane-diisocyanate.

20

Un troisième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule (Ia).

Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.

25

A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que notamment l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylrique, l'alcool décylrique. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné - hydroxyle.

30

Le groupe hydrophobe du polyuréthane de formule (Ia) peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

35

Le polyuréthane associatif cationique peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant

dans la préparation du polymère. Ce composé peut être multifonctionnel. Il est de préférence difonctionnel. On peut également avoir un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.

5 Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

10 Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

15 Le groupe hydrophile noté Y dans la formule (Ia) est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une solution aqueuse.

Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère cependant des polyuréthanes associatifs cationiques comportant un tel groupe.

20 Lesdits polyuréthanes associatifs cationiques sont hydrosolubles ou hydrodispersibles.

Le ou les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés de préférence en une
25 quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture prête à l'emploi. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

30 Les agents réducteurs utilisables selon l'invention sont choisis de préférence parmi les thiols tels que la cystéine, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, leurs sels et leurs esters, la cystéamine et ses sels ou les sulfites.

Dans le cas des compositions destinées à la décoloration, on peut aussi utiliser l'acide ascorbique, ses sels et ses esters, l'acide érythorbique, ses sels et ses esters, les sulfinates comme l'hydroxyméthanesulfinat de sodium.

35

Ces réducteurs sont utilisés dans lesdites compositions prêtes à l'emploi dans des concentrations comprises entre 0,1 et 30% environ, de préférence entre 0,5 et 20% environ en poids, par apport au poids total de la composition.

Plus particulièrement, les compositions selon l'invention peuvent en outre comprendre, au moins un polymère substantif amphotère ou cationique différent des polyuréthanes associatifs cationiques de l'invention.

5

Polymères cationiques

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

10

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

15

Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

20

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

25

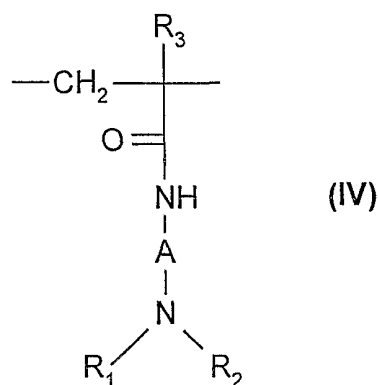
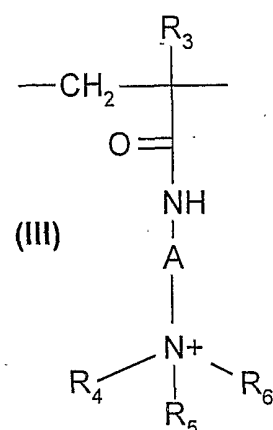
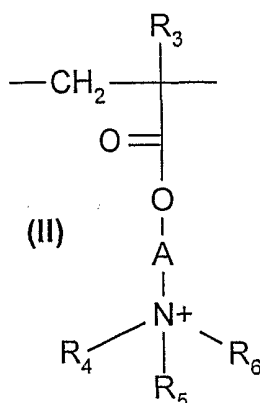
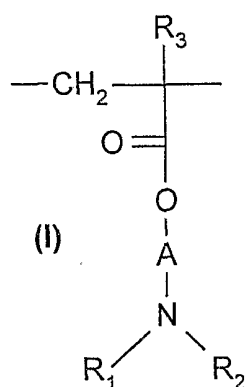
Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

30

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:

12



dans lesquelles:

- 5 R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;
 A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle 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
 10 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
 R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;
 X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate
 15 ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des

alkyles inférieurs (C₁-C₄), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques. Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- 5 - les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un holo-génure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium 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,
- 10 - le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- 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
- 15 produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- 20 - les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP .

25

- (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également
- 30 définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées
5 notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl 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.

10

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

15 De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

25 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant
30 de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou
35 plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoylalcoylalcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

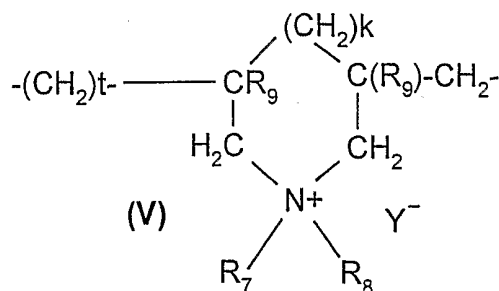
5 Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminoalcoylalcoylalcoylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

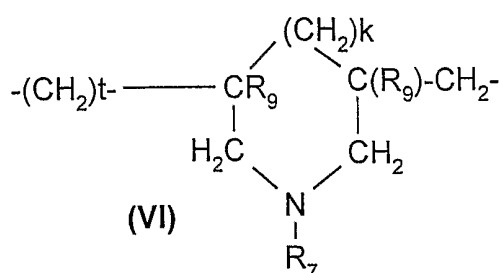
10

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

15 20 Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

25 (9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :

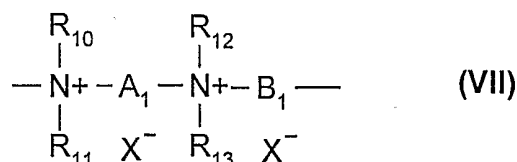




formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₇ et R₈, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C₁-C₄), ou R₇ et R₈ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R₇ et R₈ indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien

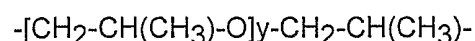
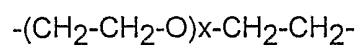
R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R₁₄-D ou -CO-NH-R₁₄-D où R₁₄ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

5 A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

10 X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A1, R₁₀ et R₁₂ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement - (CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- dans lequel D désigne :

15 a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



20 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

25 -CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂- ;

d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- .

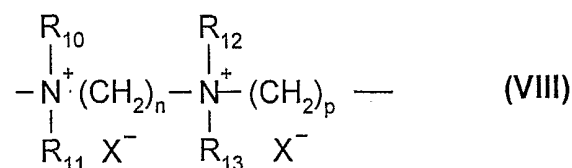
De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

30 Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

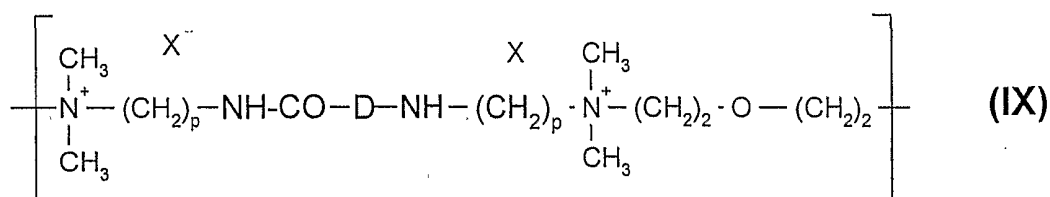
35

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



dans laquelle R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX):



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement -(CH₂)_r-CO- dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X⁻ est un anion;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

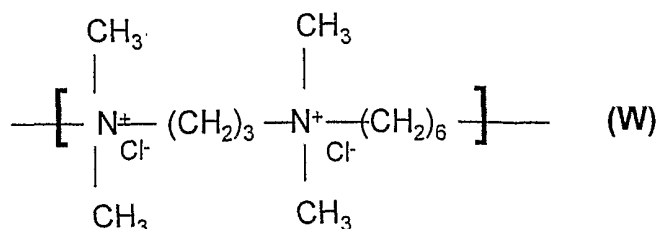
25

(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

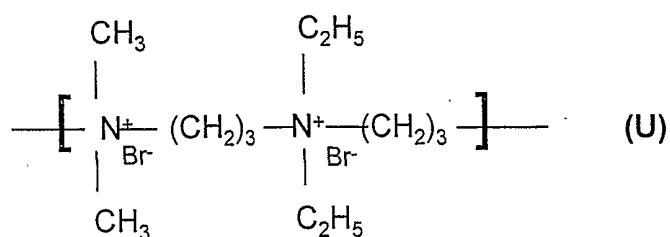
(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄) ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé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

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

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

- 5 La concentration en polymère cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

10 Polymères amphotères

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

- 15 K et M 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 l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

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

- (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, 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 dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et
- 30

acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

5 Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthylidiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

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

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

15 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.

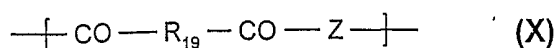
20 Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

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

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

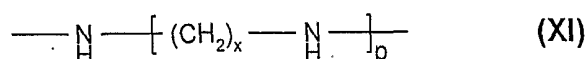
30 On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R₁₉ représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical
 5 dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

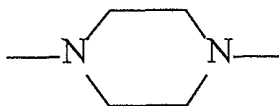
a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



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

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



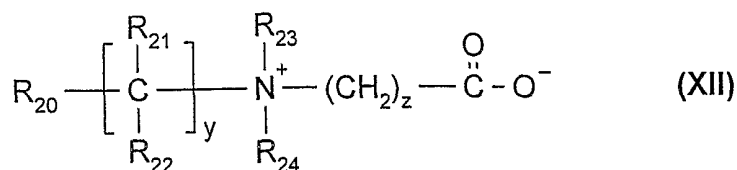
15

c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH₂)₆-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par 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
 20 groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme
 25 par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

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

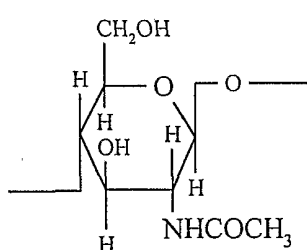


dans laquelle R₂₀ désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R₂₁ et R₂₂ représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R₂₃ et R₂₄ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R₂₃ et R₂₄ ne dépasse pas 10.

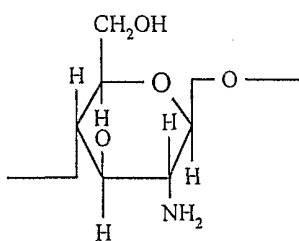
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

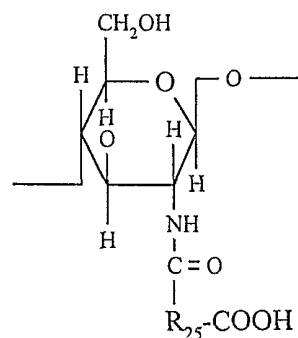
(5) les polymères dérivés du chitosane décrits notamment dans les brevets français N°-2137684 ou US-3879376, comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes réunies dans leur chaîne:



(XIII)

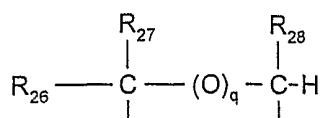


(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R₂₅ représente un radical de formule :



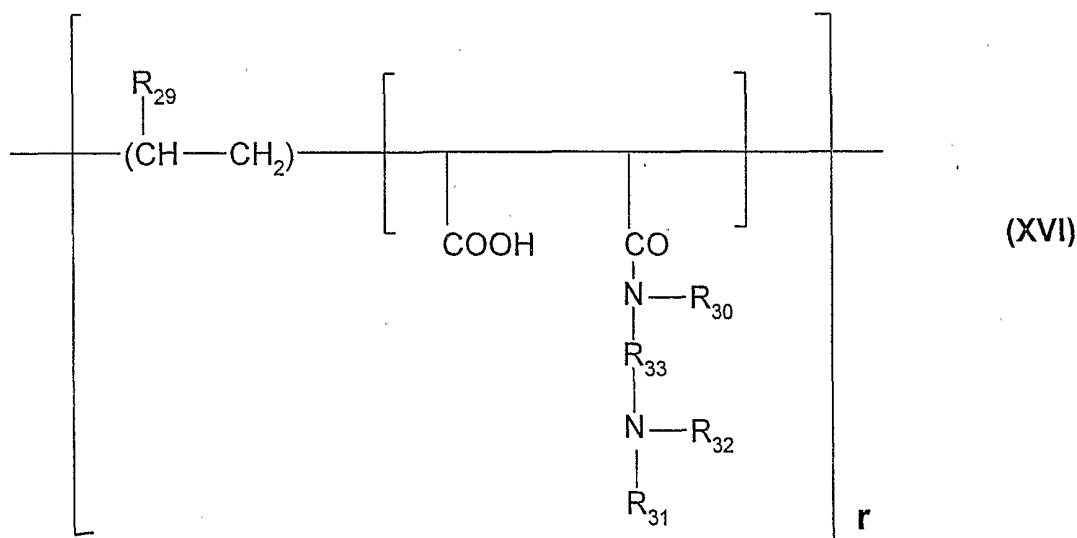
dans laquelle q désigne zéro ou 1 ;

si q=0, R₂₆, R₂₇ et R₂₈, identiques ou différents, 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 alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R₂₆, R₂₇ et R₂₈ étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si q=1, R₂₆, R₂₇ et R₂₈ représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

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

(7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



dans laquelle R₂₉ représente un atome d'hydrogène, un radical CH₃O, CH₃CH₂O, phényle, R₃₀ désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R₃₁ désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R₃₂ désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : -R₃₃-N(R₃₁)₂, R₃₃ représentant un groupement -CH₂-CH₂- , -CH₂-CH₂-CH₂- , -CH₂-CH(CH₃)- , R₃₁ ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

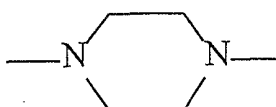
r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des 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 :



où D désigne un radical

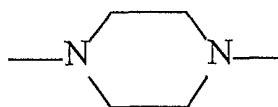


- et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en 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, alkénylamine, 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 radical



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

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

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

10 Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

15 Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs. Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) éthersulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfoacétates ; les acyl(C₆-C₂₄) sarcosinates et les acyl(C₆-C₂₄) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement

phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C₆-C₂₄) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

10

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C₁₀ - C₁₄) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

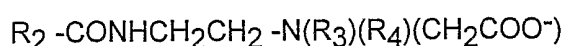
35

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non

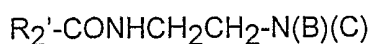
limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les
 5 alkyl (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaines ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés
 10 dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R₂ désigne un radical alkyle d'un acide R₂-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃ désigne un groupement
 15 bêta-hydroxyéthyle et R₄ un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX', C représente -(CH₂)_z -Y', avec z = 1 ou 2,

20 X' désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

R₂' désigne un radical alkyle d'un acide R_g -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C₇, C₉, C₁₁ ou C₁₃, un radical alkyle en C₁₇ et sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

25

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.
 30

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL[®] C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

(iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialalkylbenzylammonium, de trialalkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

10 Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

15 Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés(hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane..), les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et
20 les polymères associatifs ioniques ou non ioniques tels que les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN TR1 ou TR2 par la société GOODRICH, SALCARE SC90 par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN 22, 28, 33, 44, ou 46 par la société ROHM & HAAS et ELFACOS T210 et T212 par la société AKZO.

25 Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,05 à 10% en poids du poids total de la composition.

Le pH de la composition prête à l'emploi est généralement compris entre environ 1,5 et 12.

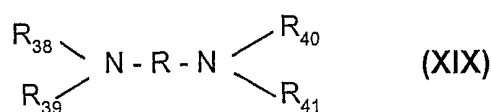
30 Plus préférentiellement, le pH des compositions de l'invention prêtes à l'emploi destinées à la décoloration est compris entre environ 1,5 et 10, et encore plus préférentiellement entre environ 1,5 et 7.

35 Plus préférentiellement, le pH des compositions de l'invention prêtes à l'emploi destinées à la déformation permanente est compris entre environ 6 et 12 et encore plus préférentiellement entre environ 7 et 11.

Ce pH peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en décoloration ou en déformation permanente des fibres kératiniques.

- 5 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins ou d'ammonium, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :

10



- dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₃₈, R₃₉, R₄₀ et R₄₁, identiques ou différents, 15 représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

- Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides 20 sulfoniques.

Les agents alcalinisants ou acidifiants peuvent représenter environ 0,01 à 30% en poids du poids total de la composition de décoloration ou de déformation permanente.

- 25 Les compositions de l'invention peuvent également comprendre des agents séquestrants comme par exemple l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA).

Lorsque les compositions comprenant l'agent réducteur et le polyuréthane associatif cationique sont sous forme anhydre (poudre ou crème), elles comprennent les agents 30 principaux et additifs mentionnés ci-dessus sous forme de solides ou de liquides essentiellement anhydres.

Elles peuvent également comprendre des charges minérales ou organiques telles que la silice ou les argiles, des liants tels que la vinylpyrrolidone, les huiles ou les cires, les polyalkylèneglycols ou les dérivés de polyalkylèneglycols, des lubrifiants comme les 35 stéarates de polyol ou les stéarates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, ainsi que des

agents colorants ou matifiants comme les oxydes de titane, chacun de ces additifs pouvant être présent à une concentration allant de 0 à 30% en poids du poids total de la composition.

- 5 Lorsque le milieu contenant l'agent réducteur est un milieu aqueux, il peut éventuellement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique
- 10 d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et
- 15 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition de décoloration ou de déformation permanente selon l'invention peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en décoloration ou en déformation permanente des fibres kératiniques, tels que

20 divers adjuvants usuels comme des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non organomodifiées, des conservateurs, des céramides, des cires ou des huiles, végétales, minérales ou synthétiques, des acides et en particuliers des AHA, d'autres polymères associatifs que ceux de l'invention et en particulier des polyuréthanes polyéthers

25 associatifs non ioniques, etc...

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de décoloration ou de déformation

30 permanente des fibres kératiniques selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

De préférence, le procédé de décoloration selon l'invention consiste à appliquer la composition réductrice prête à l'emploi, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et

35 à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

De préférence, le procédé de déformation permanente selon l'invention consiste à appliquer la composition réductrice prête à l'emploi sur les fibres kératiniques sèches ou humides, à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer éventuellement les fibres, puis à appliquer une composition oxydante et laisser agir pendant un temps de pause compris entre 1 et 20 minutes et de préférence entre 1 et 10 minutes, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

Des moyens mécaniques de mise sous tension des fibres kératiniques peuvent être utilisés avant, pendant ou après application de la composition réductrice et ôtés avant ou après le rinçage de la composition oxydante.

Des exemples concrets illustrant l'invention sont indiqués ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

15

EXEMPLE 1 :

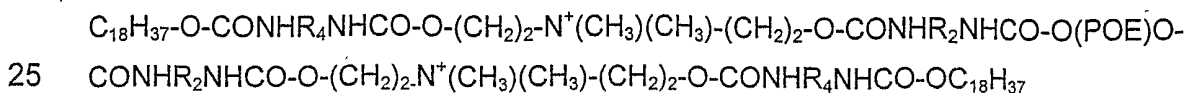
On a préparé les compositions de décoloration aqueuses prêtes à l'emploi suivantes (exprimées en grammes):

20

	A	B
Acide citrique.....	7,4	7,4
Citrate trisodique dihydraté...	1	1
Hydroxyéthylcellulose.....	1,5	1,5
Acide 2-oxoglutarique.....	0,8	0,8
Ascorbate de sodium.....	5,7	5,7
L-cystéine.....	2	2
Polymère 1.....	0,3 MA*	
Polymère 2.....		0,3 MA*
Sulfate de magnésium.....	1	1
Eau.....qsp.....	100	100

MA*= Matière Active

Le polymère 1 est le polymère suivant :



avec :

R_4 = méthylènedicyclohexyle

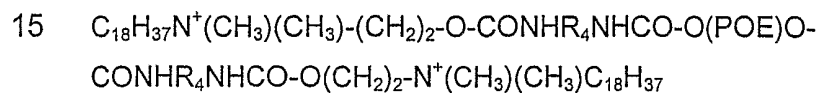
contre ion : CH_3SO_4^-

5

Il est synthétisé à partir des réactifs suivants :

	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	2 moles
	Méthylènedicyclohexyldiisocyanate.....	4 moles
	Polyéthylèneglycol.....	1 mole
10	N-méthyléthanolamine.....	2 moles
	Agent quaternisant $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	2 moles

Le polymère 2 est le polymère suivant :



avec :

R_4 = méthylènedicyclohexyle

Contre ion : Cl^-

20

Il est synthétisé à partir des réactifs suivants :

	Méthylènedicyclohexyldiisocyanate.....	2 moles
	Polyéthylèneglycol.....	1 mole
	N,N-diméthyléthanolamine.....	2 moles
25	Agent quaternisant $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	2 moles

Les compositions de décoloration ci-dessus ont permis une décoloration régulière des cheveux teints artificiellement par une teinture d'oxydation.

EXEMPLE 2 :

On a préparé les compositions de déformation permanente suivantes (exprimées en grammes):

5

	C	D
Acide thioglycolique.....	9,2	9,2
Ammoniaque à 20% de NH3..	9,3	9,3
Carbonate d'ammonium.....	4,5	4,5
Cocoylamidopropylbétaine / Monolaurate de glycérol (25/5).....	0,4MA*	0,4 MA*
EDTA.....	0,4	0,4
Polymère cationique de formule W en solution à 60% dans l'eau.....	1 MA*	1MA*
Polymère 1.....	0,3 MA*	
Polymère 2.....		0,3MA*
Eau.....qsp.....	100	100

MA* = Matière Active

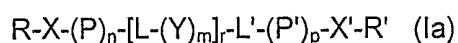
10 Les compositions de déformation permanente ci-dessus ont été appliquées 15 minutes sur des cheveux mouillés préalablement enroulés sur des rouleaux de mise en plis, puis rincées abondamment à l'eau. On a appliqué alors pendant 5 minutes une solution d'eau oxygénée à 8 volumes et de pH 3, puis on a rincé à nouveau, on a enlevé les rouleaux et on a séché.

Les cheveux ont présenté dans les deux cas une belle frisure homogène.

REVENDEICATIONS

1. Composition prête à l'emploi pour la décoloration ou la déformation des fibres
 5 kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des
 cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un agent
 réducteur, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polyuréthane
 associatif cationique.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le polyuréthane
 10 associatif cationique est de formule (Ia) suivante :



dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe
 ou un atome d'hydrogène ;

15 X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant
 une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le
 groupement L'' ;

L, L' et L'', identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un
 diisocyanate ;

20 P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant
 une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50
 et en particulier entre 1 et 25,

25 n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

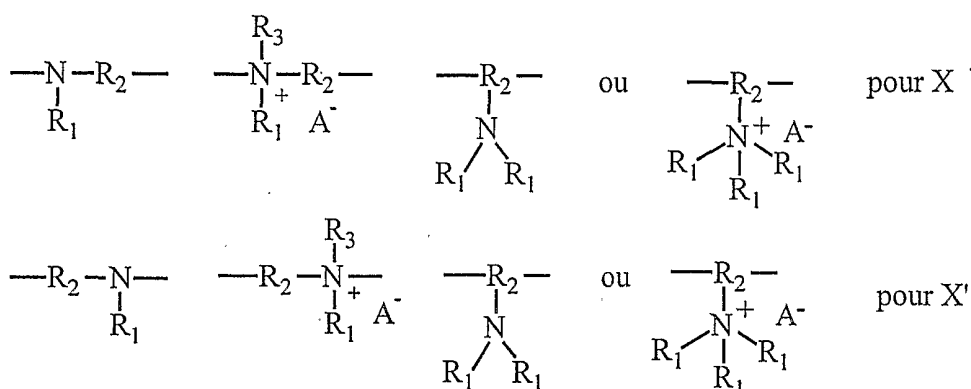
la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au
 moins un groupement hydrophobe.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée par le fait R et R' représentent tous
 30 les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un
 groupe L'', n et p valent entre 1 et 1000 et L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification
 indiquée dans la revendication 2.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que R et R' représentent
 35 tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X et X' représentent tous les
 deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire, n et p valent
 zéro, et L, L', Y et m ont la signification indiquée dans la revendication 2.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait que R et R' représentent un radical ou un polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, dans laquelle un ou plusieurs des atomes de carbone peut être
 5 remplacé par un hétéroatome choisi parmi S, N, O et P, ou à chaîne siliconée ou perfluorée.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisée par le fait que X et X' représentent l'une des formules :



10

dans lesquelles :

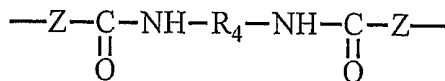
R₂ représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un
 15 hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

R₁ et R₃, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C₁-C₃₀, linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

A⁻ est un contre-ion physiologiquement acceptable.

20

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que les groupements L, L' et L'', identiques ou différents, représentent la formule :

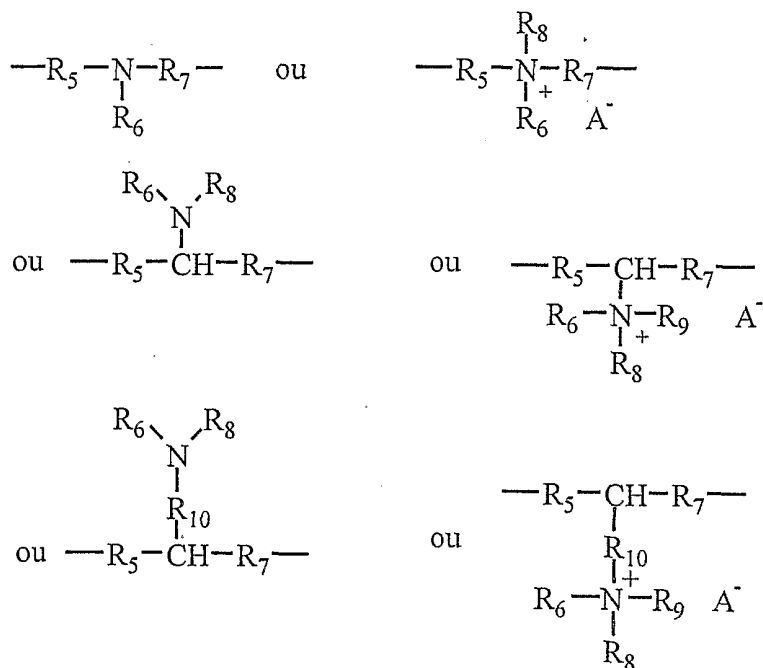


dans laquelle :

25 Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

R₄ représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou non saturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisée par le fait que les groupements P et P', identiques ou différents, représentent au moins l'une des formules suivantes :



5

dans lesquelles :

R₅ et R₇ ont les mêmes significations que R₂ ;

R₆, R₈ et R₉ ont les mêmes significations que R₁ et R₃ ;

R₁₀ représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P, et

10

A⁻ est un contre-ion physiologiquement acceptable.

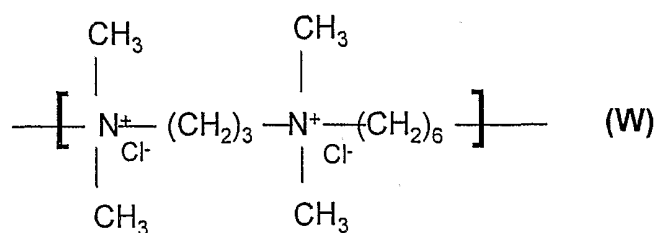
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée par le fait que Y représente un groupe dérivé d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol ou de propylèneglycol, ou un groupe dérivé d'un polymère choisi parmi les polyéthers, les polyesters sulfonés et les polyamides sulfonés.

15

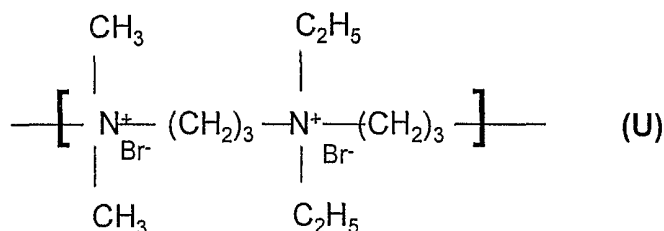
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs cationiques ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 500000, de préférence entre 1000 et 400000 et en particulier entre 1000 et 300000.

20

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 5 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.
- 10 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les agents réducteurs sont choisis parmi les thiols tels que la cystéine, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, leurs sels et leurs esters, la cystéamine et ses sels, ou les sulfites.
- 15 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les agents réducteurs sont choisis parmi l'acide ascorbique, ses sels et ses esters, l'acide érythorbique, ses sels et ses esters.
- 20 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, caractérisée par le fait que la concentration en agent réducteur peut varier de 0,1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle peut varier de 0,5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère amphotère ou cationique différent des polyuréthanes associatifs cationiques tels que décrits à l'une quelconque des revendications 2 à 12.
- 30 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :



19. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :



20. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomères de l'acide acrylique et un sel de diméthylallylammonium.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,01 % à 10 %, de préférence de 0,05 % à 5 %, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les tensioactifs représentent 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% en poids, du poids total de la composition.

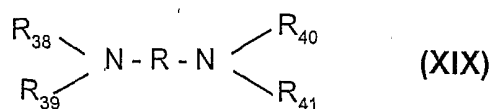
24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un agent épaississant additionnel.

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que l'agent épaississant additionnel est un dérivé de cellulose, un dérivé de guar, une gomme d'origine microbienne, un épaississant synthétique.

5 26. Composition selon les revendications 24-25, caractérisée par le fait que le ou les agents épaississants additionnels représentent 0,05 à 10% en poids du poids total de la composition.

10 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent alcalinisant ou acidifiant dans des quantités allant de 0,01 à 30% en poids du poids total de la composition.

15 28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que l'agent alcalinisant est choisi parmi l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



20

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₃₈, R₃₉, R₄₀ et R₄₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

25 29. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que l'agent acidifiant est choisi parmi les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique ou les acides sulfoniques.

30 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange extemporané au moment de l'emploi d'une composition anhydre comprenant au moins un agent réducteur et d'au moins une composition aqueuse, l'une au moins des compositions anhydre ou aqueuse comprenant au moins un polyuréthane associatif cationique.

35

- 5 31. Composition anhydre pour la décoloration ou la déformation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant au moins un agent réducteur, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polyuréthane associatif cationique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 2-12.
32. Composition selon les revendications 30 ou 31, caractérisée par le fait que la composition anhydre est sous forme pulvérulente.
- 10 33. Composition selon les revendications 30, 31 ou 32, caractérisée par le fait que la composition anhydre comprend au moins un additif choisi parmi les charges minérales ou organiques telles que la silice ou les argiles, les liants tels que la vinylpyrrolidone, les huiles ou les cires, les polyalkylèneglycols ou les dérivés de polyalkylèneglycols, les lubrifiants comme les stéarates de polyol ou les stéarates de métaux alcalins ou alcalino-
15 terreux et les agents colorants ou matifiants comme les oxydes de titane.
34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait que chacun des additifs est présent à une concentration allant de 0 à 30% en poids du poids total de la composition.
20
35. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisée par le fait qu'elle est aqueuse.
- 25 36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que le milieu aqueux contient un ou plusieurs solvants organiques.
- 30 37. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que la concentration en solvant(s) varie de 0,5 à 20% et, de préférence, de 2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 35 38. Composition selon l'une quelconque des revendications 1-30 et 32-37, caractérisée par le fait que la composition possède un pH allant de 1,5 à 12.
39. Composition pour la décoloration selon l'une quelconque des revendications 1-30 et 32-38, caractérisée par le fait que le pH est compris entre 1,5 et 10 et de préférence entre 1,5 et 7.

40. Composition pour la déformation permanente selon l'une quelconque des revendications 1-30 et 32-38, caractérisée par le fait que le pH est compris entre 6 et 12 et de préférence entre 7 et 11.

5 41. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que le polymère polyuréthane associatif cationique se trouve dans une composition aqueuse.

10 42. Procédé de décoloration ou de déformation permanente des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, consistant à appliquer sur les fibres, sèches ou humides, une composition prête à l'emploi comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un agent réducteur et au moins un polyuréthane associatif cationique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 2 à 12, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer éventuellement
15 les fibres, à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher, l'application de ladite composition pouvant être suivie, dans le cas de la déformation permanente, par l'application, éventuellement après rinçage, d'une composition oxydante qu'on laisse agir pendant un temps de pause compris entre 1 et 20 minutes et de préférence entre 1 et 10 minutes, puis on lave éventuellement au shampoing, on rince à
20 nouveau, et on sèche.

43. Dispositif à deux compartiments ou « Kit » pour la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, caractérisé par le fait que le premier compartiment comprend au moins une poudre ou
25 une composition aqueuse, et le deuxième compartiment une composition aqueuse, l'un au moins des deux compartiments comprenant au moins un agent réducteur et l'un au moins des deux compartiments comprenant au moins un polyuréthane associatif cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 2-12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PC 01/03430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/135 A61K7/09 A61K7/06				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 5 650 159 A (CAZENEUVE COLETTE ET AL) 22 July 1997 (1997-07-22) claims 1,2	1-43		
A	FR 2 773 991 A (OREAL) 30 July 1999 (1999-07-30) claims 1,13-16,29,33	1-43		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">4 March 2002</p>		Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">12/03/2002</p>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Beys, E</p>		

Follow up of Box I.2

Claims nos.: 1-43

Claims 1-43 of the present application concern a very wide variety of products. However, a support basis as defined by PCT Article 6 and/or a disclosure as defined by PCT Article 5 can be found for only a very limited number of said claimed products. In the present case, the claims are so lacking in support basis and the disclosure of the invention in the description is so limited that it is not possible to carry out any meaningful search covering the whole claimed spectrum. Consequently the search was limited to those parts of the claims which are supported and sufficiently disclosed, that is those parts concerning products prepared in examples 1 and 2 and their close homologues.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03430

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5650159	A	22-07-1997	FR 2721034 A1	15-12-1995
			AT 144136 T	15-11-1996
			CA 2151189 A1	09-12-1995
			DE 69500069 D1	21-11-1996
			DE 69500069 T2	20-02-1997
			EP 0687462 A1	20-12-1995
			ES 2095784 T3	16-02-1997
			JP 2587801 B2	05-03-1997
			JP 7330539 A	19-12-1995
			FR 2773991	A
AU 2059499 A	09-08-1999			
EP 1051144 A1	15-11-2000			
WO 9937276 A1	29-07-1999			
JP 2002501011 T	15-01-2002			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No
PCT/FR 01/03430

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/135 A61K7/09 A61K7/06		
Selon la classification Internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 650 159 A (CAZENEUVE COLETTE ET AL) 22 juillet 1997 (1997-07-22) revendications 1,2 ----	1-43
A	FR 2 773 991 A (OREAL) 30 juillet 1999 (1999-07-30) revendications 1,13-16,29,33 -----	1-43
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
4 mars 2002	12/03/2002	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Beyss, E	

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-43

Les revendications 1-43 présentes ont trait à une très grande variété de produits. Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces produits revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux produits ceux préparés dans les exemples 1 et 2 et leurs homologues proches.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. nationale No
PCT/FR 01/03430

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5650159	A	22-07-1997	FR	2721034 A1	15-12-1995
			AT	144136 T	15-11-1996
			CA	2151189 A1	09-12-1995
			DE	69500069 D1	21-11-1996
			DE	69500069 T2	20-02-1997
			EP	0687462 A1	20-12-1995
			ES	2095784 T3	16-02-1997
			JP	2587801 B2	05-03-1997
			JP	7330539 A	19-12-1995
			FR 2773991	A	30-07-1999
AU	2059499 A	09-08-1999			
EP	1051144 A1	15-11-2000			
WO	9937276 A1	29-07-1999			
JP	2002501011 T	15-01-2002			