

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



PCT

(43) Date de la publication internationale  
29 novembre 2007 (29.11.2007)

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2007/135299 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
A61Q 5/04 (2006.01) A61K 8/365 (2006.01)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2007/000872

(22) Date de dépôt international : 23 mai 2007 (23.05.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0651909 24 mai 2006 (24.05.2006) FR  
60/814,904 20 juin 2006 (20.06.2006) US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

Publiée :

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

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: METHOD FOR STRAIGHTENING KERATINOUS FIBERS USING HEATING MEANS AND AN ACID DERIVATIVE

(54) Titre : PROCEDE DE DEFRISSAGE DES FIBRES KERATINIQUES AVEC UN MOYEN DE CHAUFFAGE ET UN DÉRIVE D'ACIDE

(57) Abstract: The invention concerns a method for straightening keratinous fibers including: (i) a step of applying on the keratinous fibers a hair straightening composition containing at least one alpha-hydroxy and/or keto acid derivative, the pH of said composition being not more than 9 (ii) a step of increasing the temperature of the keratinous fibers, using heating means, to a temperature ranging between 110 and 250°C.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de défrisage des fibres kératiniques comprenant : (i) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition de défrisage contenant au moins dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide, le pH de cette composition étant inférieur ou égal à 9, (ii) une étape d'élévation de la température des fibres kératiniques, à l'aide d'un moyen de chauffage, à une température comprise entre 110 et 250°C.

WO 2007/135299 A1

## PROCEDE DE DEFRISSAGE DES FIBRES KERATINIQUES AVEC UN MOYEN DE CHAUFFAGE ET UN DERIVE D'ACIDE

L'invention a pour objet un procédé de défrisage des fibres kératiniques avec un moyen de chauffage et au moins un dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide.

Le procédé de défrisage selon l'invention est réalisé sans utiliser d'agent réducteur, ni d'agent de lanthionisation. Il ne comprend aucune étape de réduction, ni de lanthionisation.

Par "*fibres kératiniques*", on entend, selon l'invention, des fibres d'origine humaine ou animale telles que les cheveux, les poils, les cils, la laine, l'angora, le cachemire ou la fourrure. Bien que l'invention ne soit pas limitée à des fibres kératiniques particulières, il sera néanmoins fait plus particulièrement référence aux cheveux.

Le terme "*défrisage*" englobe, selon l'invention, le défrisage, le lissage ou le décrêpage de cheveux caucasiens ou africains. Le terme « *défriser* » englobe, selon l'invention, défriser, lisser ou décrêper des cheveux caucasiens ou africains.

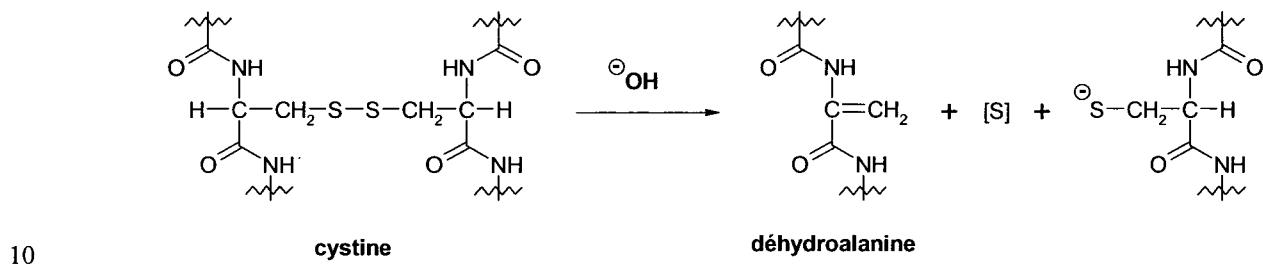
Par « *moyen de chauffage* », on entend tout moyen permettant de chauffer les fibres kératiniques à une température d'au moins 110°C tels que les fers chauffants, par exemple les fers plats ou ronds, les générateurs de micro-ondes, les sources de rayonnement infra-rouge.

Deux techniques sont utilisées pour obtenir une déformation permanente des cheveux. Elles sont basées sur une rupture des liaisons covalentes disulfures présentes dans la kératine (cystine) :

- la première consiste, dans un premier temps à réaliser cette ouverture des liaisons disulfures à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur, puis après avoir, de préférence, rincé les cheveux, à reconstituer dans un second temps les dites liaisons disulfures en appliquant sur les cheveux préalablement mis sous tension par des bigoudis ou autres ou mis en forme ou lissés par d'autres moyens, une composition oxydante encore appelée fixateur, de façon à donner à la chevelure la forme recherchée. Cette technique permet indifféremment de réaliser, soit l'ondulation des cheveux, soit leur défrisage ou leur décrêpage ou leur lissage.

- La seconde consiste à effectuer une opération dite de lanthionisation, à l'aide d'une composition contenant une base appartenant à la famille des hydroxydes. Elle conduit à remplacer des liaisons disulfures ( $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$ ) par des liaisons lanthionines ( $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ ). Cette opération de lanthionisation fait intervenir deux réactions chimiques consécutives :

- La première réaction consiste en une béta-élimination sur la cystine provoquée par un ion hydroxyde, conduisant à la rupture de cette liaison et à la formation de déhydro-alanine.

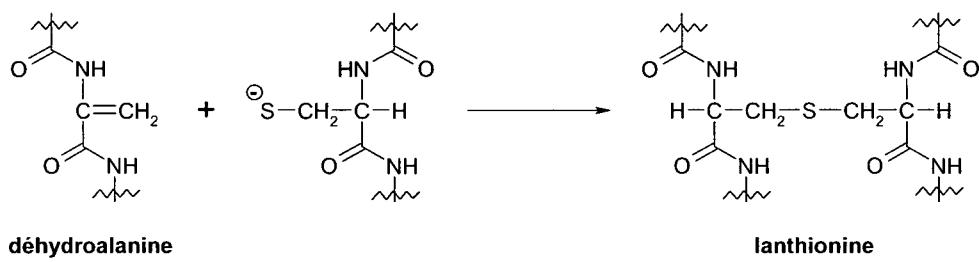


10

## cystine

## déhydroalanine

- La deuxième réaction est une réaction de la déhydro-alanine avec un groupe thiol. En effet, la double-liaison de la déhydro-alanine formée est une double-liaison réactive. Elle peut réagir avec le groupe thiol du résidu cystéine qui a été libéré pour former une nouvelle liaison appelée pont ou liaison ou résidu lanthionine.



20

Par rapport à la première technique mettant en œuvre un agent réducteur, cette technique de lanthionisation ne nécessite pas d'étape de fixation, puisque la formation des ponts lanthionine est irréversible. Elle s'effectue donc en une seule étape et permet indifféremment de réaliser soit l'ondulation des cheveux, soit leur défrisage ou leur

décrêpage ou leur lissage. Cependant, elle est principalement utilisée pour le défrisage des cheveux naturellement crépus.

Pour la première technique, les compositions réductrices généralement utilisées 5 pour la première étape d'une opération de permanente ou de défrisage contiennent à titre d'agent réducteur des thiols ou des sulfites ou des bisulfites. Ces agents sont généralement employés en milieu essentiellement aqueux à des concentrations comprises entre 0,5 et 1M pour obtenir une bonne ouverture des liaisons disulfures. Parmi les thiols, ceux couramment utilisés sont l'acide thioglycolique, la cystéamine, le monothioglycolate 10 de glycérol, l'acide thiolactique et la cystéine. L'acide thioglycolique est particulièrement efficace pour réduire les liaisons disulfures de la kératine à pH alcalin, notamment sous forme de thioglycolate d'ammonium, et constitue le produit le plus utilisé en permanente ("hair waving"). On a toutefois constaté que l'acide thioglycolique doit être utilisé en milieu suffisamment basique (en pratique à pH compris entre 8,5 et 9,5) si on veut obtenir 15 une frisure satisfaisante en intensité. Outre l'inconvénient de dégager une odeur désagréable nécessitant l'usage de parfums plus ou moins efficaces pour masquer les odeurs, l'utilisation d'un thiol à pH alcalin conduit également à des dégradations de la fibre et tout particulièrement à l'altération des colorations artificielles.

Les sulfites ou bisulfites sont principalement utilisés pour le défrisage. Ils 20 possèdent des désavantages similaires aux thiols avec une efficacité moindre.

Les thiols et les sulfites (ou bisulfites) présentent en outre l'inconvénient d'avoir une mauvaise stabilité en solution aqueuse.

D'une façon générale, la durabilité des effets de déformations obtenus avec les thiols et les sulfites par réduction des disulfures puis fixation est jugée très inférieure à 25 celle pouvant être obtenue par la technique de lanthionisation.

Pour la deuxième technique, les compositions généralement utilisées pour effectuer la lanthionisation contiennent à titre de base un hydroxyde tel que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de guanidinium et l'hydroxyde de lithium. Ces actifs de 30 lanthionisation, permettant d'ouvrir les liaisons disulfures par un mécanisme de béta-élimination, sont généralement employés en émulsion eau-huile à des concentrations comprises entre 0,4 et 0,6M, en les laissant agir généralement 10 à 15 minutes à température ambiante. L'hydroxyde de sodium reste l'agent le plus utilisé. L'hydroxyde

de guanidinium est maintenant le composé préféré pour de nombreuses compositions. Ces deux hydroxydes, de sodium et de guanidinium, sont les deux agents principaux utilisés pour le défrisage ou le décrêpage des cheveux naturellement crépus. Ils possèdent plusieurs avantages par rapport au thioglycolate d'ammonium et aux sulfites, en 5 particulier une absence d'odeur désagréable, le fait qu'une seule étape de mise en œuvre est requise (durée du traitement plus courte), et une durabilité et une efficacité beaucoup plus importante de la déformation du cheveu.

Cependant, ces hydroxydes présentent l'inconvénient majeur d'être caustiques. Cette causticité affecte le cuir chevelu en provoquant des irritations parfois sévères. On peut y 10 remédier partiellement par l'application préalable sur le scalp d'une crème protectrice grasse souvent appelée "base" ou "crème base", le mot "base" ici utilisé n'ayant pas la signification d'agent basique au sens chimique. Lorsque la crème protectrice est associée à l'hydroxyde en une seule composition, celle-ci est généralement appelée "no-base", par opposition à l'appellation ci-dessus. Cette technologie "no-base" est préférée.

15

La causticité des hydroxydes affecte également l'état du cheveu en le rendant d'une part râche au toucher et d'autre part beaucoup plus fragile, cette fragilité pouvant aller jusqu'à l'effritement voire la rupture ou même la dissolution des cheveux si le traitement est prolongé. Les hydroxydes provoquent dans certains cas également des 20 décolorations de la couleur naturelle du cheveu.

Les formules contenant de l'hydroxyde de sodium sont généralement dénommées en anglais "lye relaxers" et celles n'en contenant pas sont dénommées "no-lye relaxers".

Les principales formules défrisantes dites "no-lye" mettent en œuvre l'hydroxyde 25 de guanidinium. L'hydroxyde de guanidinium étant instable, celui-ci est généré extemporanément par le mélange de carbonate de guanidine et d'une source d'hydroxyde très peu soluble telle que l'hydroxyde de calcium. La réaction entre ces deux composés conduit à la formation d'hydroxyde de guanidinium et de carbonate de calcium qui précipite dans la composition. La présence de ce précipité rend le rinçage final des 30 cheveux beaucoup plus difficile et laisse sur les cheveux et le scalp des particules minérales qui lui donnent un toucher râche et une apparence inesthétique ressemblant aux pellicules. Le succès récent de l'hydroxyde de guanidinium ("no-lye") face à l'hydroxyde de sodium ("lye") semble provenir d'une meilleure efficacité de défrisage et

d'une meilleure tolérance cutanée. Cependant ces technologies mettant en œuvre des bases de la famille des hydroxydes demeurent très agressives pour le cheveu et le cuir chevelu et demandent un contrôle très strict de la durée d'application pour éviter les irritations trop fortes et l'altération des cheveux pouvant aller jusqu'à la cassure. Cette 5 agressivité provenant de la causticité des hydroxydes justifie que ces compositions pour la lanthionisation du cheveu ne soient pas utilisées pour la permanente ("hair waving") mais réservées au défrisage ("hair straightening" ou "hair relaxing").

De plus, les hydroxydes sont connus pour être de bons agents d'hydrolyse des 10 fonctions amides (cf par exemple March's Advanced Organic Chemistry, 5ed., Wiley Interscience, New York, " Hydrolysis of Amides " pages 474 et suivantes) qui conduisent donc à la rupture des liaisons peptidiques par attaque nucléophile directe. Il est ainsi probable que les altérations constatées au niveau des cheveux et des matières kératiniques au sens large soient en grande partie dues à une hydrolyse partielle des liaisons amides de 15 la kératine.

Il existe donc un réel besoin pour le défrisage de compositions nettement moins agressives pour le cheveu.

20 Diverses études ont été conduites en vue de remédier à la fois aux inconvénients des agents réducteurs (première technique) et/ou des hydroxydes (deuxième technique).

Ainsi pour remplacer l'acide thioglycolique, de nombreux agents réducteurs ont été proposés, mais l'acide thioglycolique sous sa forme de thioglycolate d'ammonium 25 reste à la fois le composé de référence et le plus largement utilisé dans les formulations cosmétiques, aussi bien pour la mise en forme que pour le lissage.

Il a également été proposé dans de très nombreux brevets d'associer des agents réducteurs habituels (thiols ou sulfites ou bisulfites) avec de l'urée ou des alkylurées pour 30 diminuer l'irritation et les dommages causés aux cheveux aussi bien pour la mise en forme que pour le défrisage. On citera par exemple :

- la demande CA 1315204 qui décrit une composition contenant du thioglycolate d'ammonium (5,5-11,5%) et de l'urée ou une monoalkylurée (1-3%) pour la mise en forme des cheveux,
- 5 - la demande US 3847165 qui décrit une composition contenant du thioglycolate d'ammonium (1,2-1,4M) et de l'urée (2,0-2,7M) pour la mise en forme des cheveux à un pH acide,
- la demande NL 6410355 qui décrit une composition contenant un sulfite (0,8-1,5M) et de l'urée (0,6-3,0M) pour la mise en forme et le défrisage des cheveux,
- 10 - la demande JP 2000/229819 qui décrit une composition contenant un sulfite ou bisulfite (0,5-15%), de l'urée (0,5-15%) et un alcool (éthanol et/ou isopropanol, 1-30%) pour la mise en forme et le défrisage des cheveux,

Il a également été proposé dans de très nombreux brevets d'associer des hydroxydes, servant d'actif de lanthionisation, avec certains additifs servant généralement 15 à protéger les cheveux. On citera, à titre d'exemple:

- la demande WO2002/003937, qui décrit une composition contenant des monosaccharides en C3-C5,
- la demande WO2001/064171, qui décrit une composition contenant des agents complexants,
- 20 - le brevet US5641477, qui décrit une composition contenant un hydrolysat d'amidon hydrogéné,
- la demande WO02085317, qui décrit une composition contenant des nucléophiles organiques qui réagissent lors de la deuxième étape avec la déhydro-alanine formée avec des hydroxydes, pour conduire à de nouveaux pontages.

25

Si toutes ces propositions conduisent à des améliorations plus ou moins marquées, elles ne permettent pas de diminuer de façon suffisante les dégâts liés à la causticité même des hydroxydes.

30

Comme indiqué précédemment, l'utilisation d'agents réducteurs conduit à une durabilité médiocre pour le défrisage ou le décrêpage et l'emploi d'hydroxydes, de part leur causticité, limite leur utilisation au domaine du défrisage.

Après d'importantes études, on vient maintenant de découvrir, de façon tout à fait surprenante et inattendue, que l'on pouvait défriser durablement le cheveu en associant l'action d'un dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide et d'un moyen de chauffage à une température supérieure à 110°C. On obtient ainsi d'excellents résultats en terme de 5 défrisage, de propriétés cosmétiques des cheveux et d'intégrité de la fibre.

Sans être liée par la théorie, la Demandereuse pense qu'il existe une action conjointe, sur les fibres kératiniques, d'un dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide et d'un moyen de chauffage, qui permet de les défriser de façon efficace et durable.

10

La Demandereuse a trouvé qu'il était possible de remédier aux inconvénients de l'art antérieur et de remplir les objectifs précités en mettant en œuvre un procédé de défrisage des fibres kératiniques comprenant :

15

- une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition de défrisage contenant au moins un dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide, le pH de cette composition étant inférieur ou égal à 9,
- une étape d'élévation de la température des fibres kératiniques, à l'aide d'un moyen de chauffage, à une température comprise entre 110 et 250°C.

20

Ainsi, l'invention a pour objet un procédé de défrisage des fibres kératiniques comprenant :

- une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition de défrisage contenant au moins un dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide, le pH de cette composition étant inférieur ou égal à 9

25

- puis une étape d'élévation de la température des fibres kératiniques, à l'aide d'un moyen de chauffage, à une température comprise entre 110 et 250°C.

30

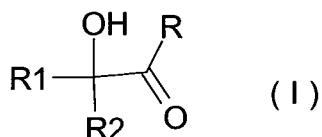
Avantageusement, on élève la température à l'aide du moyen de chauffage à une température comprise entre 120°C et 220°C, plus avantageusement entre 140°C et 220°C.

De préférence, ladite composition est appliquée sur des fibres kératiniques humides.

On peut également avantageusement intercaler entre l'étape d'application de la 5 composition et l'étape d'élévation de température, une étape destinée à éliminer l'excédant de la composition, par exemple au moyen d'une serviette.

Définition des dérivés d'α-hydroxyacides de formule générale (I) :

10



15

R1 = H, OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-COOH, alkyle C1-C4 linéaire ou ramifié

R2 = H, COOH, CHOH-COOH, CF<sub>3</sub>, CH=CH<sub>2</sub>, NHCONH<sub>2</sub>, alkyle C1-C8 linéaire ou ramifié ou cyclique éventuellement substitué par un radical choisi parmi OH, Cl, NH<sub>2</sub>,

20 COOH, CF<sub>3</sub> ou SCH<sub>3</sub> ;

phényle ou benzyle éventuellement substitués par 1 radical OH ou OCH<sub>3</sub> ;

ou encore le radical

R1 et R2 peuvent également former ensemble un radical oxo (=O) ou un cycle 25 cyclopropyle ou cyclobutyle ou hydroxycyclobutyle ou cyclopentyle ou cyclohexyle avec l'atome de carbone qui les porte ou encore un radical

Lorsque R1 = H, R2 peut également représenter le radical (CHOH)2CH2OH ou (CHOH)3CH2OH

- 5 R = OH ou NR3R4 avec R3, R4 = H ou alkyle C1-C4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux OH

Et leurs stéréoisomères et sels organiques ou minéraux et solvates

10

Composés de formule (I) préférés :

L'acide glycolique

L'acide oxalique

15 L'acide lactique

L'acide 1 - hydroxy-1- cyclopropane carboxylique

L'acide 2- hydroxy - 3 - buténoïque

L'acide 2- hydroxy isobutyrique

L'acide 2-hydroxy-n-butyrique

20 L'isosérol

L'acide glycérique

L'acide 2- hydroxy -3 - méthyl butyrique

L'acide 2-hydroxy-2-méthyl butyrique

L'acide 2-hydroxyvalérique

25 L'acide 4-amino-2-hydroxybutyrique

L'acide 1-hydroxycyclohexanecarboxylique

L'acide dihydroxyfumarique

L'acide citramalique

L'acide tartrique

30 L'acide citrique

L'acide 2- hydroxy-4-(méthylthio)butyrique

L'acide mandélique

L'acide 2- hydroxy-3-méthyl valérique

- La glyoxylurée
- L'acide  $\beta$ -imidazole lactique
- L'acide 2- trifluorométhyl-2-hydroxypropionique
- L'acide hexahydromandélique
- 5 L'acide 2-hydroxyoctanoïque
- L'acide arabique
- L'acide 3-phényllactique
- L'hydroxyphényl glycine
- L'acide 3-hydroxy mandélique
- 10 L'acide 4-hydroxy mandélique
- L'acide 2-hydroxynonanoïque
- l'acide L – arginique
- L'acide 3-méthoxy mandélique
- L'acide 4-méthoxy mandélique
- 15 L'acide 3-(4- hydroxyphényl ) lactique
- L'acide tartronique
- L'acide tartrique
- L'acide  $\beta$  – chlorolactique
- L'acide 1-cyclopentanol-1-carboxylique
- 20 L'acide 1,2-dihydroxycyclobutane carboxylique
- L'acide 2-éthyl-2-hydroxy butyrique
- L'acide  $\alpha$  –hydroxyisocaproïque
- L'acide  $\alpha$  –hydroxycaproïque
- L'acide 2- hydroxy-3,3-diméthylbutyrique
- 25 L'acide malique
- L'acide hydroxytartronique
- L'acide gluconique
- Le lactamide
- Le N-méthyl-lactamide
- 30 Le N-éthyl-lactamide
- Le N,N-diméthyl-lactamide
- Le N- 2-hydroxyéthyl-lactamide

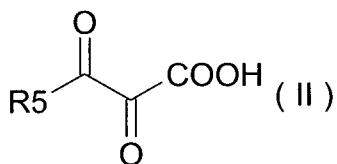
Et leurs stéréoisomères et sels organiques ou minéraux et solvates

Composés de formule (I) particulièrement préférés :

- 5 L'acide glycolique
- L'acide oxalique
- L'acide L lactique
- L'acide DL lactique
- L'acide D lactique
- 10 L'acide malique
- L'acide tartrique
- L'acide DL – glycérique
- L'acide arabique
- L'acide gluconique
- 15 L'acide hydroxytartronique
- Le lactamide
- Le N-méthyl-lactamide
- Le N-éthyl-lactamide
- Le N- 2-hydroxyéthyl-lactamide

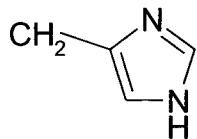
20

Définition des dérivés d'α-cétoacides de formule générale (II) :



25

R5 = COOH, alkyle linéaire ou ramifié en C1-C6 éventuellement substitué par un radical OH ou COOH ou Br ; phényle ou benzyle éventuellement substitués par un radical OH ou COOH ; ou encore un radical indolyl ou



5

Et leurs stéréoisomères et sels organiques ou minéraux et solvates

Composés de formule (II) préférés :

10

L' acide pyruvique  
 L'acide 2-cétobutyrique  
 L'acide  $\beta$ -hydroxypyruvique  
 L'acide 3-méthyl-2-oxobutyrique

15 L'acide 2-oxovalérique

L'acide cétomalonique  
 L'acide 3-méthyl-2oxovalérique  
 L'acide triméthylpyruvique

L'acide oxolacétique

20 L'acide 2- cétoglutarique

L'acide benzylformique

L'acide 2-oxooctanoïque

L'acide 2-oxoadipique

L'acide phénylpyruvique

25 L'acide bromopyruvique

L'acide 2- cétopimélique

L'acide 4-hydroxyphénylpyruvique

L'acide 3-indoleglyoxalique

L'acide imidazolepyruvique, HCl

30 L'acide 2-céto L- gulonique

L'acide 2-carboxy- $\alpha$ -oxobenzène acétique

L'acide indole-3 pyruvique  
L'acide 2-cétoglutarique dihydrate  
Le pyruvamide  
Le N-méthyl- pyruvamide  
5 Le N-éthyl- pyruvamide  
Le N,N-diméthyl-pyruvamide  
Le N-2-hydroxyéthyl- pyruvamide

Et leurs stéréoisomères et sels organiques ou minéraux et solvates

10

Composés de formule (II) particulièrement préférés :

L' acide pyruvique  
L'acide 2-cétobutyrique  
15 L'acide  $\beta$ -hydroxypyruvique  
L'acide cétomalonique  
L'acide oxolacétique  
L'acide 2- cétoglutarique  
L'acide 2-céto L- gulonique  
20 L'acide 2-cétoglutarique dihydrate  
Le pyruvamide

Concentrations d'utilisation

25 La concentration molaire d'utilisation est avantageusement comprise entre 2 et 8M, plus avantageusement entre 4 et 8M

pH

De préférence, le pH d'utilisation est inférieur ou égal à 7

30

Les compositions selon l'invention se présentent soit sous la forme d'une solution aqueuse, soit sous forme d'une crème épaisse de façon à maintenir les cheveux aussi raides que possible. On réalise ces crèmes, sous forme d'émulsions « lourdes ».

5 Ces compositions renferment au moins un dérivé d'alpha-hydroxyacide de formule (I) et/ou au moins un dérivé de cétoacide de formule (II) et/ou leurs mélanges en toutes proportions.

Avantageusement, les compositions de l'invention renferment le dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide comme seul actif de défrisage.

10 Dans le but d'améliorer les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques ou encore d'atténuer ou d'éviter leur dégradation, la composition utilisée selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs actifs cosmétiques supplémentaires.

15 Généralement, le ou lesdits actifs cosmétiques supplémentaires représentent de 0,01 à 30%, de préférence de 0,1 à 10%, en poids du poids total de la composition cosmétique.

Généralement, la composition appliquée sur les fibres kératiniques est appliquée à hauteur de 0,05 à 20 g, de préférence de 0,1 à 10 g de composition par gramme de fibre kératinique sèche.

20

Après application de la composition, et avant l'élévation de la température des fibres kératiniques au moyen d'un moyen de chauffage, on peut laisser poser ladite composition, généralement pendant 30 secondes à 60 minutes, de préférence 5 à 45 minutes.

25

Le procédé selon l'invention comprend, après l'étape d'application de la composition, une étape d'élévation de la température des fibres kératiniques, au moyen d'un moyen de chauffage, à une température comprise entre 110°C et 250°C.

30

Avantageusement, on utilise un fer comme moyen de chauffage.

Au sens de la présente invention, on entend par « fer » un dispositif de chauffage des fibres kératiniques mettant en contact lesdites fibres et le dispositif de chauffage.

5 L'extrémité du fer venant en contact avec les cheveux présente généralement deux surfaces planes. Ces deux surfaces planes peuvent être métalliques. Elles peuvent être lisses ou crantées.

10 A titre d'exemple de fers utilisables dans le procédé selon l'invention, on peut citer tous types de fer plats et, en particulier, de manière non limitative, ceux décrits dans les brevets US 5 957 140, et US 5 046 516.

L'application du fer peut être effectuée par touches séparées successives de quelques secondes, ou par déplacement ou glissement progressif le long des mèches.

15 De préférence, l'application du fer dans le procédé selon l'invention se fait en mouvement continu de la racine à la pointe, en un ou plusieurs passages.

20 Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape supplémentaire de pré-séchage partiel des fibres kératiniques avant l'étape d'élévation de la température, de manière à éviter d'importants dégagements de vapeurs qui pourraient brûler les mains du coiffeur et le cuir chevelu de la personne. Cette étape de pré-séchage peut se faire par exemple au moyen d'un séchoir, d'un casque, ou bien encore par séchage libre.

L'invention concerne également un kit comprenant au moins :

25 -un moyen de chauffage procurant une température comprise entre 110 et 250°C,  
- une composition de défrisage contenant au moins dérivé d'alpha-hydroxy-  
et/ou cétoacide, le pH de cette composition étant inférieur ou égal à 9.

30 Avantageusement, dans le kit, la composition de défrisage contient au moins dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide de formule (I) et/ou (II) et/ou leurs mélanges en toutes proportions tel que défini précédemment.

L'invention pourra être mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et qui constituent des modes de réalisation préférentiels des compositions selon l'invention.

5 EXEMPLE 1:

On réalise une composition de défrisage simplifiée contenant l'acide DL-lactique, à une concentration de 8M dans l'eau, en tant qu'actif de défrisage. On applique cette composition sur des cheveux africains naturellement frisés pendant 15 minutes à une température de 40°C puis on essuie rapidement les cheveux avec une serviette.

10 On procède ensuite à un lissage mèche à mèche de la chevelure à l'aide d'un fer plat chauffé à 180°C pendant 10 à 15 secondes. Les cheveux sont défrisés efficacement et doux au toucher.

EXEMPLE 2:

15 On réalise une composition de défrisage simplifiée contenant l'acide pyruvique, à une concentration de 8M dans l'eau, en tant qu'actif de défrisage. On applique cette composition sur des cheveux africains naturellement frisés pendant 15 minutes à une température de 40°C puis on essuie rapidement les cheveux avec une serviette.

20 On procède ensuite à un lissage mèche à mèche de la chevelure à l'aide d'un fer plat chauffé à 180°C pendant 10 à 15 secondes. Les cheveux sont défrisés efficacement et doux au toucher.

EXEMPLE 3:

25 On réalise une composition de défrisage simplifiée contenant l'acide pyruvique, à une concentration de 4M dans l'eau, en tant qu'actif de défrisage. On applique cette composition sur des cheveux africains naturellement frisés pendant 25 minutes à une température de 40°C puis on essuie rapidement les cheveux avec une serviette.

30 On procède ensuite à un lissage mèche à mèche de la chevelure à l'aide d'un fer plat chauffé à 180°C pendant 10 à 15 secondes. Les cheveux sont défrisés efficacement et doux au toucher.

## EXEMPLE 4:

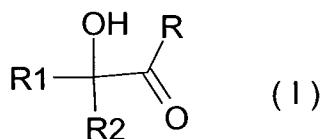
On réalise une composition de défrisage simplifiée contenant l'acide L-lactique, à une concentration de 4M dans l'eau, en tant qu'actif de défrisage. On applique cette composition sur des cheveux africains naturellement frisés pendant 25 minutes à une 5 température de 40°C puis on essuie rapidement les cheveux avec une serviette.

On procède ensuite à un lissage mèche à mèche de la chevelure à l'aide d'un fer plat chauffé à 180°C pendant 10 à 15 secondes. Les cheveux sont défrisés efficacement et doux au toucher.

## REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de défrisage des fibres kératiniques comprenant :
- (i) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition de défrisage contenant au moins dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide, le pH de cette composition étant inférieur ou égal à 9,
- (ii) une étape d'élévation de la température des fibres kératiniques, à l'aide d'un moyen de chauffage, à une température comprise entre 110 et 250°C.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on élève la température à l'aide du moyen de chauffage à une température comprise entre 120°C et 220°C, plus avantageusement entre 140°C et 220°C.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé 15 par le fait que la composition est appliquée sur des fibres kératiniques humides.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les fibres sont partiellement préséchées.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la concentration molaire en dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide est 20 comprise entre 2 et 8M, plus avantageusement entre 4 et 8M
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le pH est inférieur ou égal à 7.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les dérivés d'α-hydroxyacides répondent à la formule générale (I) :

25



30

R1 = H, OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-COOH, alkyle C1-C4 linéaire ou ramifié

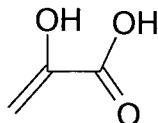
R2 = H, COOH, CHOH-COOH, CF3, CH=CH2, NHCONH2, alkyle C1-C8 linéaire ou ramifié ou cyclique éventuellement substitué par un radical choisi parmi OH, Cl, NH2, COOH, CF3 ou SCH3 ;

5 phényle ou benzyle éventuellement substitués par 1 radical OH ou OCH3 ;



R1 et R2 peuvent également former ensemble un radical oxo (=O) ou un cycle cyclopropyle ou cyclobutyle ou hydroxycyclobutyle ou cyclopentyle ou cyclohexyle

10 avec l'atome de carbone qui les porte ou encore un radical



Lorsque R1 = H, R2 peut également représenter le radical (CHOH)2CH2OH ou (CHOH)3CH2OH

15

R = OH ou NR3R4 avec R3, R4 = H ou alkyle C1-C4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux OH

20 Et leurs stéréoisomères et sels organiques ou minéraux et solvates

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que les composés de formule (I) est choisi parmi:

25 L'acide glycolique

L'acide oxalique

L'acide lactique

L'acide 1 - hydroxy-1- cyclopropane carboxylique

L'acide 2- hydroxy - 3 - buténoïque

- L'acide 2- hydroxy isobutyrique  
L'acide 2-hydroxy-n-butyrique  
L'isoséroline  
L'acide glycérique  
5 L'acide 2- hydroxy -3 – méthyl butyrique  
L'acide 2-hydroxy-2-méthyl butyrique  
L'acide 2-hydroxyvalérique  
L'acide 4-amino-2-hydroxybutyrique  
L'acide 1-hydroxycyclohexanecarboxylique  
10 L'acide dihydroxyfumarique  
L'acide citramalique  
L'acide tartrique  
L'acide citrique  
L'acide 2- hydroxy-4-(méthylthio)butyrique  
15 L'acide mandélique  
L'acide 2- hydroxy-3-méthyl valérique  
La glyoxylurée  
L'acide  $\beta$ -imidazole lactique  
L'acide 2- trifluorométhyl-2-hydroxypropionique  
20 L'acide hexahydromandélique  
L'acide 2-hydroxyoctanoïque  
L'acide arabique  
L'acide 3-phényllactique  
L'hydroxyphényl glycine  
25 L'acide 3-hydroxy mandélique  
L'acide 4-hydroxy mandélique  
L'acide 2-hydroxynonanoïque  
L'acide L – arginique  
L'acide 3-méthoxy mandélique  
30 L'acide 4-méthoxy mandélique  
L'acide 3-(4- hydroxyphényl ) lactique  
L'acide tartronique  
L'acide tartrique

- L'acide  $\beta$  – chlorolactique  
L'acide 1-cyclopentanol-1-carboxylique  
L'acide 1,2-dihydroxycyclobutane carboxylique  
L'acide 2-éthyl-2-hydroxy butyrique  
5 L'acide  $\alpha$  –hydroxyisocaproïque  
L'acide  $\alpha$  –hydroxycaproïque  
L'acide 2- hydroxy-3,3-diméthylbutyrique  
L'acide malique  
L'acide hydroxytartronique  
10 L'acide gluconique  
Le lactamide  
Le N-méthyl-lactamide  
Le N-éthyl-lactamide  
Le N,N-diméthyl-lactamide  
15 Le N- 2-hydroxyéthyl-lactamide

Et leurs stéréoisomères et sels organiques ou minéraux et solvates

- 20 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé par le fait que le composés de formule (I) est choisi parmi:

- L'acide glycolique  
L'acide oxalique  
25 L'acide L lactique  
L'acide DL lactique  
L'acide D lactique  
L'acide malique  
L'acide tartrique  
30 L'acide DL – glycérique  
L'acide arabique  
L'acide gluconique  
L'acide hydroxytartronique

Le lactamide

Le N-méthyl-lactamide

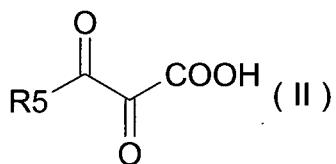
Le N-éthyl-lactamide

Le N- 2-hydroxyéthyl-lactamide

5

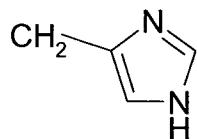
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que les dérivés d' $\alpha$ -cétoacides répondent à la formule générale (II) :

10



15 R5 = COOH, alkyle linéaire ou ramifié en C1-C6 éventuellement substitué par un

radical OH ou COOH ou Br ; phényle ou benzyle éventuellement substitués par un radical OH ou COOH ; ou encore un radical indolyl ou



20 Et leurs stéréoisomères et sels organiques ou minéraux et solvates

25 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que les composés de formule (II) sont choisis parmi:

L' acide pyruvique

L'acide 2-cétobutyrique

L'acide  $\beta$ -hydroxypyruvique

- L'acide 3-méthyl-2-oxobutyrique
- L'acide 2-oxovalérique
- L'acide cétomalonique
- L'acide 3-méthyl-2oxovalérique
- 5 L'acide triméthylpyruvique
- L'acide oxolacétique
- L'acide 2- cétoglutarique
- L'acide benzylformique
- L'acide 2-oxooctanoïque
- 10 L'acide 2-oxoadipique
- L'acide phénylpyruvique
- L'acide bromopyruvique
- L'acide 2- cétopimélique
- L'acide 4-hydroxyphénylpyruvique
- 15 L'acide 3-indoleglyoxalique
- L'acide imidazolepyruvique, HCl
- L'acide 2-céto L- gulonique
- L'acide 2-carboxy- $\alpha$ -oxobenzène acétique
- L'acide indole-3 pyruvique
- 20 L'acide 2-cétoglutarique dihydrate
- Le pyruvamide
- Le N-méthyl- pyruvamide
- Le N-éthyl- pyruvamide
- Le N,N-diméthyl-pyruvamide
- 25 Le N-2-hydroxyéthyl- pyruvamide

Et leurs stéréoisomères et sels organiques ou minéraux et solvates

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé par le fait que les composés de formule (II) sont choisis parmi:

- L' acide pyruvique
- L'acide 2-cétobutyrique
- L'acide  $\beta$ -hydroxypyruvique
- 5 L'acide cétomalonique
- L'acide oxolacétique
- L'acide 2- cétoglutarique
- L'acide 2-céto L- gulonique
- L'acide 2-cétoglutarique dihydrate
- 10 Le pyruvamide

13. Kit comprenant au moins :

- un moyen de chauffage procurant une température comprise entre 110 et 250°C.
- une composition de défrisage contenant au moins dérivé d'alpha-hydroxy-  
15 et/ou cétoacide, , le pH de cette composition étant inférieur ou égal à 9.

14. Kit selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la composition de défrisage contient au moins dérivé d'alpha-hydroxy- et/ou cétoacide de formule (I) et/ou (II) et/ou leurs mélanges en toutes proportions tel que défini dans les revendications 7 à 12.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2007/000872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. A61Q5/04 A61K8/365

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)  
A61K A61Q

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, BIOSIS, EMBASE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 125 856 A (YAMASHITA YUKO [JP]) 3 October 2000 (2000-10-03) column 3, line 43 - line 65 column 6, line 18 - line 41 column 6, line 53 - line 62 column 8, line 3 - line 36 -----	1-9,13, 14
X	US 2006/024257 A1 (CHANG TAE S [KR] ET AL) 2 February 2006 (2006-02-02) paragraphs [0011], [0097], [0155] - [0174], [0185] - [0192], [0265] -----	1-9,13, 14
Y	US 2006/104928 A1 (FURTADO LUCIMAR [US]) 18 May 2006 (2006-05-18) paragraphs [0005], [0010], [0018]; figures -----	1-14
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*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

9 October 2007

Date of mailing of the international search report

23/10/2007

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

KRATTINGER, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/000872

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/143173 A1 (BUCK CAROL J [US]) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraphs [0002], [0014], [0028], [0036], [0037], [0039] -----	1-14
Y	US 5 957 140 A (MCGEE ROBERT J [US]) 28 September 1999 (1999-09-28) cited in the application column 2, line 61 - column 3, line 4 -----	1-14
Y	EP 1 532 963 A (OREAL [FR]) 25 May 2005 (2005-05-25) page 6, line 35, paragraph 60 -----	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/000872

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6125856	A 03-10-2000	AU 767056 B2		30-10-2003
		AU 1892300 A		10-11-2000
		BR 0006078 A		20-03-2001
		CA 2335770 A1		02-11-2000
		CN 1297334 A		30-05-2001
		EP 1099391 A1		16-05-2001
		HU 0105128 A2		29-06-2002
		ID 29775 A		11-10-2001
		WO 0064298 A1		02-11-2000
		JP 3340999 B2		05-11-2002
		MX PA00012750 A		24-04-2002
		NO 20006528 A		19-02-2001
		NZ 509467 A		30-01-2004
		PL 345326 A1		17-12-2001
		RU 2230473 C2		20-06-2004
		TR 200003901 T1		21-06-2001
US 2006024257	A1 02-02-2006	KR 20060048891 A		18-05-2006
		KR 20060048892 A		18-05-2006
US 2006104928	A1 18-05-2006	NONE		
US 2003143173	A1 31-07-2003	NONE		
US 5957140	A 28-09-1999	NONE		
EP 1532963	A 25-05-2005	BR 0404919 A		19-07-2005
		FR 2862214 A1		20-05-2005
		ZA 200409265 A		12-07-2005

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000872

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. A61Q5/04 A61K8/365

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)  
A61K A61Q

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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, EMBASE

## 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 6 125 856 A (YAMASHITA YUKO [JP]) 3 octobre 2000 (2000-10-03) colonne 3, ligne 43 - ligne 65 colonne 6, ligne 18 - ligne 41 colonne 6, ligne 53 - ligne 62 colonne 8, ligne 3 - ligne 36 -----	1-9, 13, 14
X	US 2006/024257 A1 (CHANG TAE S [KR] ET AL) 2 février 2006 (2006-02-02) alinéas [0011], [0097], [0155] - [0174], [0185] - [0192], [0265] -----	1-9, 13, 14
Y	US 2006/104928 A1 (FURTADO LUCIMAR [US]) 18 mai 2006 (2006-05-18) alinéas [0005], [0010], [0018]; figures ----- -/-	1-14

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

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  
**9 octobre 2007**

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  
**23/10/2007**

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
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

Fonctionnaire autorisé

**KRATTINGER, B**

## C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2003/143173 A1 (BUCK CAROL J [US]) 31 juillet 2003 (2003-07-31) alinéas [0002], [0014], [0028], [0036], [0037], [0039] -----	1-14
Y	US 5 957 140 A (MCGEE ROBERT J [US]) 28 septembre 1999 (1999-09-28) cité dans la demande colonne 2, ligne 61 - colonne 3, ligne 4 -----	1-14
Y	EP 1 532 963 A (OREAL [FR]) 25 mai 2005 (2005-05-25) page 6, ligne 35, alinéa 60 -----	1-14

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000872

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6125856	A 03-10-2000	AU 767056 B2		30-10-2003
		AU 1892300 A		10-11-2000
		BR 0006078 A		20-03-2001
		CA 2335770 A1		02-11-2000
		CN 1297334 A		30-05-2001
		EP 1099391 A1		16-05-2001
		HU 0105128 A2		29-06-2002
		ID 29775 A		11-10-2001
		WO 0064298 A1		02-11-2000
		JP 3340999 B2		05-11-2002
		MX PA00012750 A		24-04-2002
		NO 20006528 A		19-02-2001
		NZ 509467 A		30-01-2004
		PL 345326 A1		17-12-2001
		RU 2230473 C2		20-06-2004
		TR 200003901 T1		21-06-2001
US 2006024257	A1 02-02-2006	KR 20060048891 A		18-05-2006
		KR 20060048892 A		18-05-2006
US 2006104928	A1 18-05-2006	AUCUN		
US 2003143173	A1 31-07-2003	AUCUN		
US 5957140	A 28-09-1999	AUCUN		
EP 1532963	A 25-05-2005	BR 0404919 A		19-07-2005
		FR 2862214 A1		20-05-2005
		ZA 200409265 A		12-07-2005