

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 857 584

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

②① N° d'enregistrement national :

03 08678

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/11, A 61 K 7/06

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.07.03.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.01.05 Bulletin 05/03.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : ROLLAT CORVOL ISABELLE et
SAMAIN HENRI.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE CONDUCTEUR ET DES PARTICULES RIGIDES
NON FILMOGENES, PROCEDE LA METTANT EN OEUVRE ET UTILISATION.

⑤⑦ L'invention concerne une composition comprenant,
dans un milieu cosmétiquement acceptable, (a) des particules rigides non filmogènes, (b) au moins un polymère conducteur de préférence comprenant au moins une unité répétitive du type des anilines, pyrroles, thiophènes ou bis-thiophènes, furanes, para-phénylène-sulfures, paraphénylène vinylènes, indoles, amides aromatiques, hydrazides aromatiques, azométhines aromatiques, esters aromatiques particuliers.

Elle concerne de plus un procédé mettant en oeuvre une telle composition.

FR 2 857 584 - A1



**COMPOSITION COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE CONDUCTEUR
ET DES PARTICULES RIGIDES NON FILMOGENES,
PROCEDE LA METTANT EN ŒUVRE ET UTILISATION**

5

L'invention concerne une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère conducteur et des particules rigides non filmogènes. Elle concerne également un procédé de traitement de fibres kératiniques mettant en œuvre la composition précitée, ainsi que l'utilisation de cette dernière comme base de produit capillaire pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure.

10

La présente invention a plus particulièrement trait au domaine des traitements de fibres kératiniques, de préférence humaines telles que notamment les cheveux.

15

La plupart des traitements appliqués aux fibres kératiniques, comme notamment les procédés de coloration, de décoloration ou encore de déformation permanente ont des conséquences importantes sur les caractéristiques des fibres, et notamment sur leur brillance. Ainsi, à la suite de traitements répétés, il n'est pas rare de constater que les fibres traitées deviennent plus ou moins ternes, et cela malgré les améliorations qui ont été apportées aux procédés mis en œuvre.

20

Afin de compenser ces effets négatifs, et dans le but d'apporter de la brillance aux cheveux, il est connu d'utiliser par exemple des substances hydrophobes lubrifiantes, telle que des huiles ou des cires organiques ou des silicones.

25

Toutefois, l'effet de brillance obtenu manque d'intensité et donne en général aux fibres, un aspect artificiel.

De plus, ces compositions apportent aux fibres, un toucher gras ou collant non souhaité.

30

La présente invention a donc pour but de proposer des compositions qui apportent aux fibres kératiniques traitées un aspect optique, comme par exemple la brillance, sans les inconvénients rencontrés avec les compositions classiques.

Par ailleurs, dans certains cas, la composition selon l'invention peut apporter de la couleur aux fibres kératiniques sur lesquelles elle est appliquée.

35

La présente invention a ainsi pour premier objet une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,

- (a) des particules rigides non filmogènes,
5 (b) au moins un polymère conducteur.

L'invention concerne de plus un procédé de traitement des fibres kératiniques notamment humaines, et plus particulièrement des cheveux, dans lequel on applique sur les fibres sèches ou humides, la composition selon l'invention, puis on sèche ou on laisse sécher
10 les fibres.

Elle a enfin pour objet l'utilisation de la composition comme base pour produits coiffants et/ou fixants.

15 La composition selon l'invention apporte aux fibres, et de façon uniforme, notamment une brillance plus intense, plus naturelle, et plus esthétique qu'avec les moyens de l'art antérieur.

Par ailleurs, lorsque les polymères conducteurs présents dans la composition selon
20 l'invention absorbent dans le spectre visible, on obtient simultanément un effet optique, comme de la brillance, et de la couleur.

Enfin, les fibres traitées avec la composition selon l'invention présente un toucher doux,
25 non gras.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui suivent.

Au sens de la présente invention, le terme effet optique recouvre des effets de brillance,
30 de couleur, métallique, goniochromatique, moiré.

Par ailleurs, et plus particulièrement, il est à noter que la brillance correspond à l'intensité lumineuse réfléchie sous un angle α lorsque la mèche de cheveux est éclairée sous un angle $-\alpha$. L'angle α classiquement utilisé pour mesurer cette réflexion spéculaire,
35 autrement dit la brillance, est égal à 20° . Cet apport de brillance peut être mesuré par

utilisation d'un brillancemètre comme il est par exemple décrit dans la norme ISO 2813 - 1994 de l'AFNOR (août 1994, rectificatif février 1997).

Polymères conducteurs

5 Selon la présente invention, on entend par "polymère conducteur" une structure moléculaire dans laquelle le ou les monomères présentent une forte délocalisation électronique et dont la disposition dans le squelette du polymère permet aux orbitales π de se recouvrir. Cette caractéristique chimique se traduit par un phénomène de conduction électrique qui s'accompagne ou non d'un phénomène d'absorption dans le spectre UV-visible, voire dans l'infrarouge.

10 Par polymère conducteur absorbant dans le visible, on entend au sens de la présente invention, tout polymère conducteur présentant une absorbance non nulle dans le domaine de longueur d'ondes allant de 400 à 800 nm, même si les maxima d'absorption du polymère se situent en dehors de cette gamme.

Les polymères conducteurs mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont des polymères conducteurs solubles ou dispersibles dans le milieu cosmétique approprié à l'application.

20 On dit que le polymère est soluble dans le milieu lorsqu'il forme un liquide limpide isotrope à 25°C dans le milieu comprenant de l'eau ou un mélange eau/solvant ; ceci étant obtenu dans tout ou partie d'une gamme de concentration comprise entre 0,01 et 50 % en poids de polymère conducteur.

25 De façon préférée, les polymères conducteurs mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont des polymères conducteurs solubles ou dispersibles dans un milieu aqueux, avantageusement dans l'eau.

30 On dit que le polymère est dispersible dans le milieu comprenant de l'eau ou un mélange eau/solvant si, à 0,01% en poids, à 25°C, il forme une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 μm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

35 Il est à noter que de manière avantageuse, ces polymères ne nécessitent pas l'emploi d'un agent dispersant.

De préférence, les polymères conducteurs se présentent sous une forme soluble dans le milieu de la composition.

- 5 De plus, les polymères présentent de manière avantageuse, une conductivité comprise entre 10^{-5} et $5 \cdot 10^5$ siemens/cm, plus particulièrement comprise entre 10^{-3} et 10^5 siemens/cm, et de préférence comprise entre 10^{-1} et 10^4 siemens/cm.

La conductivité est mesurée à l'aide d'un générateur de courant (RM2 Test Unit commercialisé par la société Jandel) muni d'une tête de mesure dite quatre pointes (Universal four-point probes commercialisé par la société Jandel). Les quatre pointes alignées et distantes du même espacement d sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide de la source de courant créant ainsi une variation de potentiel. La tension U est mesurée entre les deux pointes internes reliées au voltmètre du générateur de courant.

15

Dans cette configuration la conductivité de l'échantillon exprimée en S/cm est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = (K \times I) / (U \times e)$$

Avec :

- 20 K coefficient dépendant de la position des contacts sur la surface de l'échantillon.

Lorsque les pointes sont alignées et équidistantes, K est égal à : $\pi / \log(2)$

I : valeur du courant injecté exprimé en ampères

U : valeur de la tension mesurée exprimée en volts

e : épaisseur de l'échantillon exprimée en cm

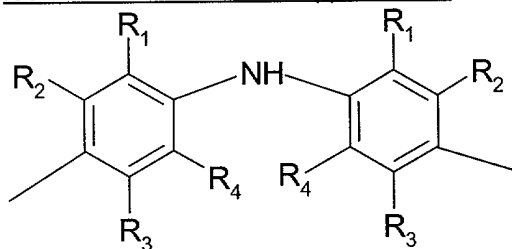
25

Cette expression ne peut être utilisée que lorsque l'épaisseur du matériau est négligeable devant la distance d existant entre deux pointes ($e/d < 0,25$). Pour obtenir des épaisseurs suffisamment faibles et ainsi pouvoir calculer la conductivité du matériau, il est préconisé de réaliser la mesure sur un support non conducteur (par exemple, une lame de verre)

- 30 recouvert du matériau à analyser obtenu par évaporation d'une solution diluée. Afin d'améliorer l'homogénéité du revêtement à analyser, il est également préconisé d'utiliser la technique de dépôt dite du spin coating.

Selon un mode de réalisation particulier, les polymères conducteurs présents dans la composition sont choisis parmi les polymères comprenant au moins une unité répétitive de formules suivantes :

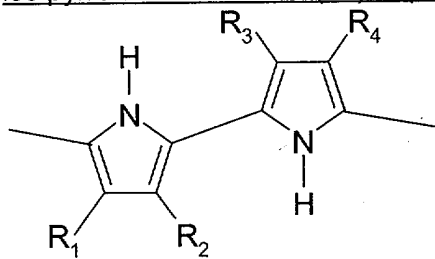
les anilines de structure (I) suivante :



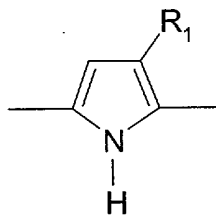
5

(I)

les pyrroles de structure (IIa) et (IIb) suivantes :

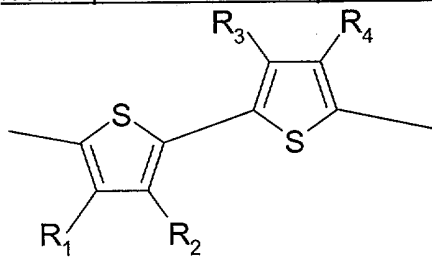


(IIa)

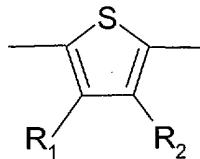


(IIb)

les thiophènes ou bisthiophènes de formules (IIIa), (IIIb) et (IIIc) suivantes :

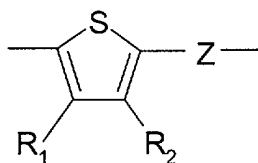


(IIIa)



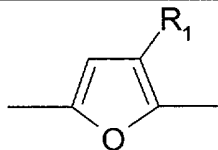
(IIIb)

10



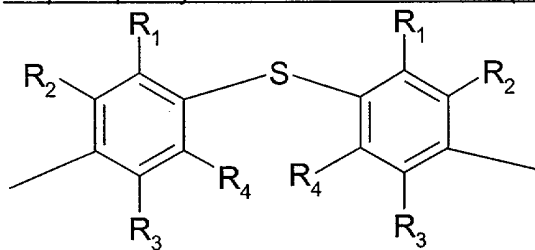
(IIIc)

les furanes de formule (IV) suivante :



(IV)

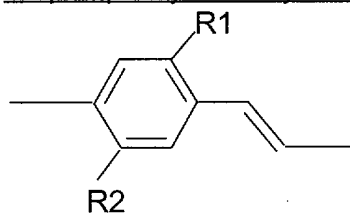
les *para*-phénylène-sulfure de structure (V) suivante :



(V)

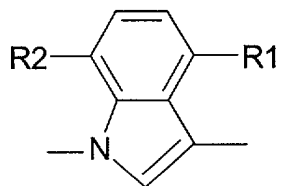
5

les paraphénylène vinylène de formule (VI) suivante :



(VI)

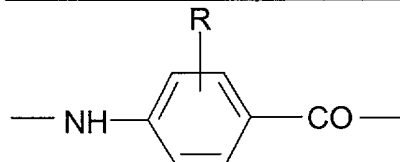
les indoles de formule (VII) suivante :



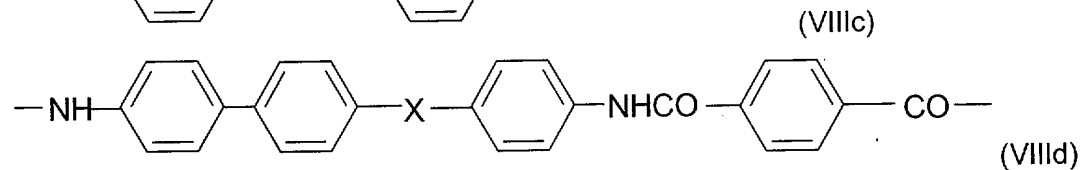
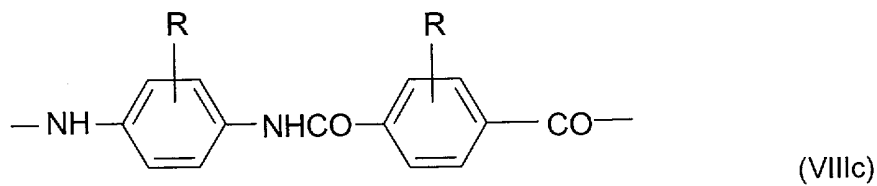
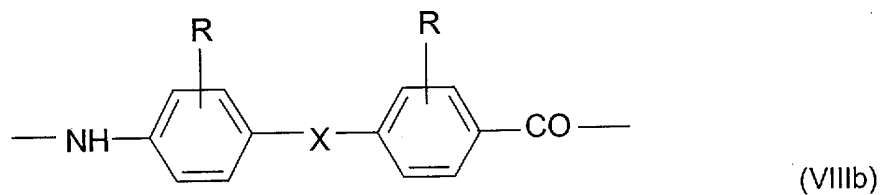
(VII)

10

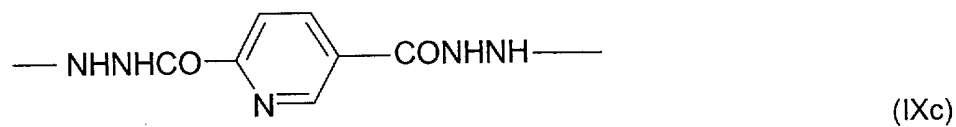
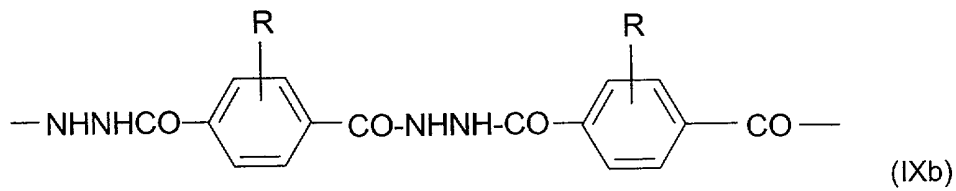
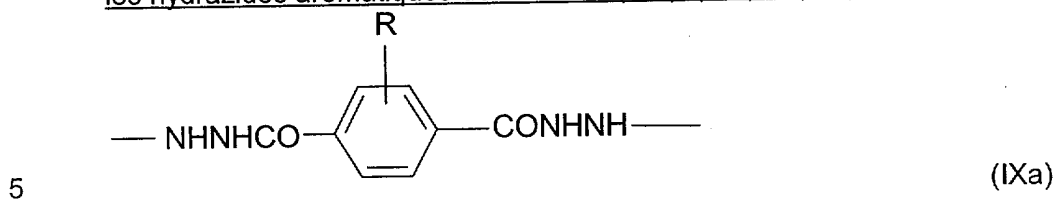
les amides aromatiques de formules suivantes (VIIIa), (VIIIb), (VIIIc), (VIId) :



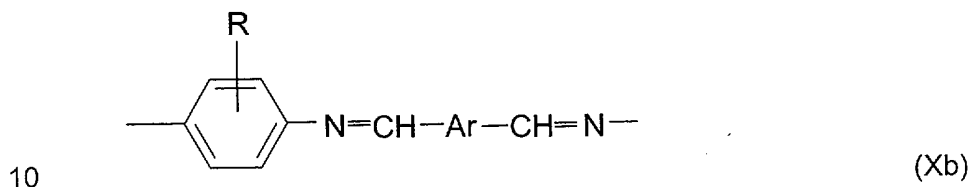
(VIIIa)

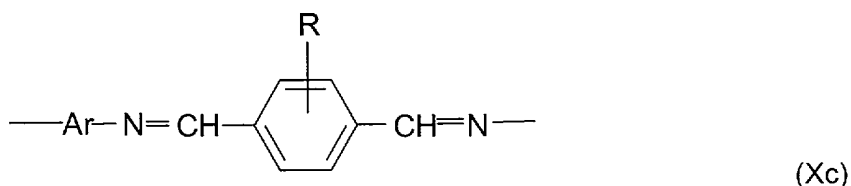


les hydrazides aromatiques de formules (IXa), (IXb) et (IXc) suivantes :

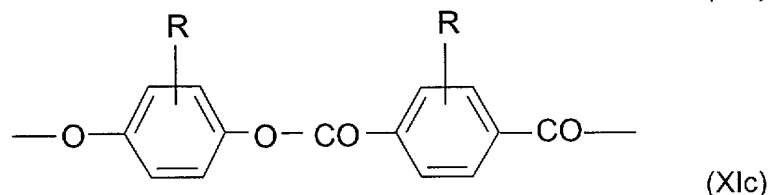
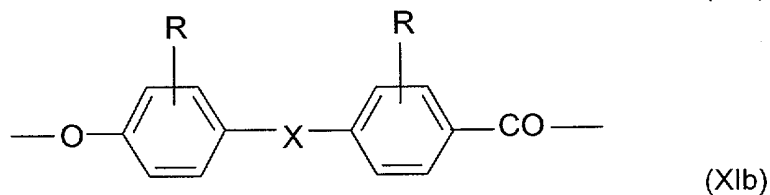
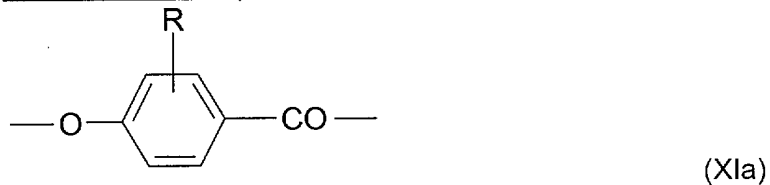


les azométhines aromatiques de formules (Xa), (Xb) et (Xc) suivantes :





les esters aromatiques de formules (Xla), (Xlb) et (Xlc) suivantes :



5

formules (I) à (XI) dans lesquelles :

n varie de 5 à 10000, notamment de 5 à 1000, plus particulièrement de 10 à 1000 et de préférence de 20 à 700,

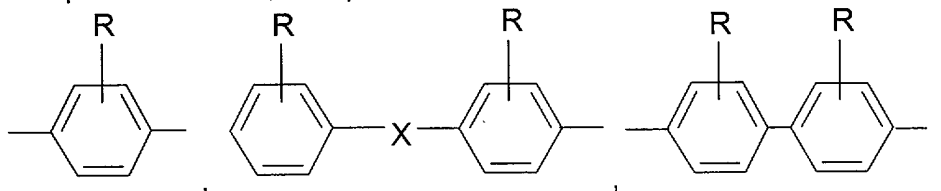
10 les radicaux R, R1 à R4 identiques ou différents, sont choisis dans le groupe formé par l'hydrogène, un radical -R', -OR', -COOR', -OCOR', avec R' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C20, un atome d'halogène, un radical nitro, un radical cyano, un radical alkylcyano, et des groupements solubilisants ;

Ar représente un radical comprenant un radical monoaromatique ou polyaromatique

X = -NHCO-, -O-, -S-, -SO2-, -N=N-, -C(CH3)2-, -CH2-, -CH=CH-, -CH=N- ;

15 Z = -CH=CH- ou -C≡C-.

Plus particulièrement, Ar représente au moins un radical choisi parmi les suivants :



Par groupement solubilisant, on entend au sens de la présente invention, un groupement qui assure la solubilisation de ladite molécule dans le milieu cosmétique, de façon que le polymère présente un caractère conducteur après séchage de la composition.

5

Les groupements solubilisants sont de préférence choisis dans le groupe formé par :

- un radical carboxylique (-COOH), carboxylate (-COO-M⁺ avec M représentant un métal alcalin comme le sodium, le potassium, un métal alcalino-terreux, une amine organique telle que une amine primaire, secondaire ou tertiaire, une alcanolamine, un
- 10 acide aminé),
- un radical sulfonique (-SO₃H), sulfonate (-SO₃⁻ M⁺, M ayant la même définition que ci-dessus),
- un radical amine primaire, secondaire, tertiaire,
- un radical ammonium quaternaire tel -NR'₃⁺ Z⁻ avec Z= Br, Cl, alkyl(C1-C4)-OSO₃ et
- 15 R' alkyles identiques ou non, linéaires ou ramifiés en C1 à C20, ou formant un hétérocycle avec l'azote pour deux d'entre eux,
- un radical hydroxyle,
- un radical polyoxyde d'alcène en C2-C3.

20 Les fonctions acides carboxyliques ou sulfoniques peuvent ou non être neutralisées par une base, telle que l'hydroxyde de sodium, l'amino-2 méthyl-2 propanol, la triéthylamine ou encore la tributylamine.

Les radicaux amines peuvent ou non être neutralisés par un acide minéral, tel que l'acide chlorhydrique, ou par un acide organique, tel que les acides acétique ou lactique, par

25 exemple.

En outre, il est à noter que lesdits radicaux solubilisants peuvent être reliés au cycle par l'intermédiaire d'un groupement espaceur tel que par exemple un radical -R"-, -OR"-, -OCOR"- ou encore -COOR"- avec R" représentant un radical alkyle, linéaire ou ramifié

30 en C1-C20, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que l'oxygène par exemple.

De préférence les radicaux R, R1 à R4 identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, R', -OR', -OCOR', -COOR' avec R' présentant un radical alkyle linéaire ou

35 ramifié en C1-C6, et parmi les groupements solubilisants suivants, neutralisés ou non :

-COOH, -CH₂COOH, -CH₂OH, -(CH₂)₆OH, -(CH₂)₃SO₃H, -O(CH₂)₃SO₃H, -O(CH₂)₃N(CH₂CH₃)₂, -[(CH₂)₂O]_xCH₂CH₂OH, -[(CH₂)₂O]_xCH₂CH₂OCH₃ avec x nombre moyen compris entre 0 et 200.

- 5 Conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, le polymère conducteur mis en œuvre comporte au moins un groupement solubilisant par unité répétitive. Ainsi, de préférence, au moins un radical parmi R, R₁ à R₄ désigne un groupement solubilisant.

De préférence, le polymère conducteur est soluble dans le milieu de la composition.

10

Les polymères conducteurs présents dans la composition selon l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et décrits notamment dans l'ouvrage "Handbook of organic conductive molecules and polymers" - Wiley 1997- New York, Vol 1, 2, 3, mais aussi dans la revue Can. J. Chem. Vol 64, 1986.

- 15 Les polythiophènes et leur synthèse sont plus particulièrement décrits dans l'article tiré de la revue Chem. Mater. 1998, Vol.10, N°7 pages 1990-1999 – par les auteurs RASMUSSEN S.C., PICKENS J.C. et HUTCHISON J.E. "A new, general approach to tuning the properties of functionalized polythiophenes : The oxidative polymerization of monosubstituted bithiophenes" ; dans l'article tiré de la revue Macromolecules 1998, 31, pages 933-936, par les mêmes auteurs "Highly conjugated, water-soluble polymers via direct oxidative polymerization of monosubstituted bithiophenes". Outre la polymérisation par oxydation chimique ou électrochimique, ils peuvent être aussi obtenus par polycondensation (thiophène dihalogéné ; catalyse avec des complexes de nickel ou de palladium) ; par couplage de Suzuki (couplage entre une fonction halogène, brome par exemple et un acide boronique, catalyse : complexe de palladium et base ; on a alors
- 20 couplage de type AA-BB (réaction de monomères de type A-X-A avec B-X'-B) ou de type A-B (réaction de plusieurs monomères de type A-X-B) ; par couplage de Stille (formation de liaison carbone-carbone en présence d'une catalyse à base de Pd- type AA-BB ou A-B) ; par polymérisation de Reike (organozinc en présence d'un complexe de nickel) ; par
- 25 polymérisation de type McCulloch, etc.

30

Les polymères conducteurs présents dans la composition selon l'invention sont par ailleurs décrits dans la demande internationale WO 99/47570.

- 35 Parmi les polymères conducteurs convenables à la réalisation de la présente invention, on peut citer plus particulièrement les polymères correspondant aux formules (IIIa), (IIIb)

et (IIIc) dans lesquelles les groupes solubilisants sont de préférence un groupement acide carboxylique ; un groupement acide sulfonique ; un radical amine tertiaire ; un radical ammonium quaternaire tel que $-NR'_3^+ Z^-$ avec $Z = Br, Cl, alkyl(C1-C4)-OSO_3$ et R' alkyles identiques ou non, linéaires ou ramifiés en C1 à C20, ou formant un hétérocycle avec l'azote pour deux d'entre eux ; lesdits groupes étant éventuellement reliés au cycle par un espaceur. Les fonctions acides carboxyliques ou sulfoniques peuvent ou non être neutralisées.

Ainsi, la polymérisation peut être réalisée par oxydation chimique ou électrochimique du monomère thiophène correspondant ou bien encore par polycondensation.

A titre d'illustration, les polythiophènes de formules (I) et (II) peuvent être obtenus par polymérisation par oxydation (par exemple avec une catalyse $FeCl_3$) ; par polycondensation de thiophène dihalogéné catalysée par des complexes de nickel ou de palladium (ex. : $NiCl_2(dppe)_2$) ; par couplage de Suzuki (couplage entre une fonction halogène, brome par exemple et un acide boronique, catalyse : complexe de palladium et base ; on a alors couplage de type AA-BB (réaction de monomères de type A-X-A avec B-X'-B) ou de type A-B (réaction de plusieurs monomères de type A-X-B)) ; par couplage de Stille (formation de liaison carbone-carbone en présence d'une catalyse à base de Pd-type AA-BB ou A-B) ; par polymérisation de Reike (organozinc en présence d'un complexe de nickel) ; par polymérisation de type McCulloch, etc.

Les polythiophènes vinylènes de formule (III) avec Z représentant $-CH=CH-$, peuvent notamment être obtenus par polymérisation de Gilch en présence d'une base forte (tertiobutylate de potassium), de 2,5 bis (bromoalkylène) thiophène ; par polymérisation par la méthode de Wessling via l'utilisation de précurseur à base de sels de sulfonium et pyrolyse ; par réaction de Wittig Wittig-Horner.

Les polythiophènes éthynylènes de formule (III) avec Z représentant $-C\equiv C-$ peuvent être obtenus par couplage de Heck-Sonogashira (de type AA-BB ou A-B ; formation de liaison carbone-carbone entre une fonction acétylénique terminale (ou acétylénique vraie) et une fonction bromo ou iodo catalysée par un complexe de palladium/cuivre ($PdCl_2(PPh_3)_3, CuI$ ou $Cu(Oac)_2$) en présence d'une base telle que la triéthylamine, diisopropylamine, piperidine etc...) ; par méthathèse d'alkynes en présence d'un complexe de molybdène (de $Mo(CO)_6$).

En général la fonctionnalisation des polythiophènes, en d'autres termes, l'apport du ou des groupes solubilisants ou non, est réalisée sur le monomère avant sa polymérisation.

- 5 Dans certains cas, l'obtention du groupe solubilisant est obtenu par suite de traitement de polymère. C'est notamment le cas de la fonction acide carboxylique qui peut être obtenue par hydrolyse de l'ester correspondant.

10 De préférence, les groupes solubilisants sont choisis parmi les groupements acide carboxylique ; acide sulfonique ; les radicaux amine tertiaire ; ammonium quaternaire tels que $-NR'_3^+ Z^-$ avec $Z = Br, Cl, alkyl(C1-C4)-OSO_3$ et R' , identiques ou non, représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C20 ; éventuellement relié au cycle par un espaceur, de préférence un radical alkyle en C1-C20 ; ainsi que leurs sels.
Les fonctions acides carboxyliques ou sulfoniques peuvent ou non être neutralisées.

15

Les polymères conducteurs sont généralement présents dans la composition dans des proportions d'au moins 0,001 % en poids, plus particulièrement d'au moins 0,01 % en poids, de préférence d'au moins 0,1 % en poids et de manière encore plus préférée, d'au moins 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Par ailleurs, la teneur
20 en polymère conducteur est avantageusement d'au plus 50 % en poids, plus particulièrement d'au plus 30 % en poids, de préférence d'au plus 20 % en poids et de manière encore plus préférée d'au plus 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

25 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, la teneur en polymère conducteur est comprise entre 0,1 et 50% en poids, plus particulièrement entre 0,1 et 30% en poids, et de préférence entre 0,5 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

30 Comme indiqué auparavant, la composition selon l'invention comprend des particules rigides non filmogènes.

Les particules peuvent être de nature organique ou minérale.

D'une manière générale, les particules peuvent être sphériques ou non. Dans le second cas, elles peuvent être ovoïdes, en forme de plaquettes ou en forme de tubes (quelle que soit la forme de la section, circulaire ou non). Elles peuvent aussi être polygonales, comme par exemple de forme cubique, parallélépipédique, tétraédrique, etc.

5

Leur taille moyenne peut varier de 1 nm à 5 µm dans la plus grande longueur, dans le cas des sphères, ovoïdes, ou plaquettes. Plus particulièrement, la taille moyenne des particules est inférieure ou égale à 1 µm, de préférence inférieure ou égale à 500 nm, plus préférentiellement inférieure à ou égale 300 nm.

10

Dans le cas où les particules ont la forme de tube ou d'autres formes différentes de celles mentionnées en premier lieu, leur taille moyenne varie habituellement de 10 nm à 100 µm.

15

Selon une première variante, les particules rigides non filmogènes sont de nature minérale et peuvent être choisies entre autres parmi les oxydes, les silicates, notamment de métaux alcalins, alcalino-terreux ; la silice ; le dioxyde de titane ; l'alumine ; les aluminosilicates ; le carbure de silicium, le nitrure de silicium, les métaux natifs, comme l'argent, l'or par exemple, ainsi que leurs alliages.

20

Selon une deuxième variante, les particules rigides non filmogènes sont de nature organique et plus particulièrement polymérique.

Dans le cas de cette dernière variante, ce sont de préférence des particules de polymère ayant une température de transition vitreuse supérieure à 50° C et plus particulièrement

25

supérieure à 70° C.

La polydispersité en taille des particules de polymère dispersées dans le milieu des compositions de l'invention, mesurée en diffusion quasi élastique de lumière, est de préférence inférieure à 0,35.

30

Les particules de polymère rigides et non-filmogènes de l'invention peuvent être constituées de polymère réticulé.

35

Les agents réticulants sont choisis de préférence parmi ceux couramment utilisés en polymérisation radicalaire. On peut citer par exemple les diacrylates ou diméthacrylates

d'éthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, de propylèneglycol, du divinylbenzène, du di- ou tri-méthacrylate de pentaérythritol ; les diacrylates ou diméthylacrylates d'alkylènediols comme le diméthacrylate d'hexanediol. Ils sont utilisés à des quantités allant préférentiellement de 0,1 à 50 % en poids par rapport au poids des monomères constituant le polymère du latex.

Dans les milieux aqueux contenant des composés organiques volatils, en particulier ceux présents dans les laques aérosols ou les flacons pompes de l'invention, on utilise de préférence une dispersion de particules de polymère comportant des groupes anioniques ionisés ou ionisables, en particulier des groupes acide carboxylique ou acide sulfonique pour apporter une bonne stabilisation du latex (en particulier dans un milieu hydroalcoolique).

Ces groupes acides sont, de préférence, présents dans des quantités inférieures ou égales à 10 % en poids, plus particulièrement inférieures ou égales à 8 % en poids et encore plus particulièrement allant de 3 à 8 % en poids par rapport au poids du polymère.

Ces groupes acides sont de préférence partiellement ou totalement neutralisés par une base minérale volatile ou un aminoalcool tels que définis ci-dessus.

Parmi les polymères constituant les particules rigides et non filmogènes, on peut citer par exemple les polymères ou copolymères, de préférence réticulés, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'un monomère ou d'un mélange de monomères choisis dans le groupe constitué par les acrylates ou les méthacrylates d'alkyle linéaire, cyclique ou ramifié en C₁-C₁₀ tels que le méthylméthacrylate de méthyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le cyclohexyméthacrylate, l'acrylate ou le méthacrylate d'isobornyle ; le styrène ; le vinyltoluène ; le chlorure de vinyle, le benzoate de vinyle ou le tertio-butylbenzoate de vinyle ; l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

Selon une variante préférée de l'invention, les particules rigides non filmogènes sont des latex cationiques. On entend par latex cationiques, des particules dont la charge de surface est positive (partiellement ou plus).

Conformément à une autre variante préférée, les particules sont formées de polymères conducteurs.

La composition selon l'invention peut de même comprendre au moins un tensioactif, qui peuvent être choisis parmi des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques, ainsi que leurs mélanges.

5

Parmi ceux-ci, on peut citer les alkylsulfates, les alkylbenzènesulfates, les alkyléthersulfates, les alkylsulfonates, les sels d'ammonium quaternaire, les alkylbétaïnes, les alkylphénols oxyéthylénés, les alcanolamides d'acides gras, les esters d'acides gras oxyéthylénés, ainsi que d'autres tensioactifs non-ioniques du type hydroxypropyléther.

10

Lorsque la composition comprend un ou plusieurs tensioactifs, leur teneur est habituellement de moins de 30% en poids, et de préférence comprise entre 0,5 et 10% en poids, par rapport au poids de la composition.

15

La composition peut de plus comprendre au moins un colorant direct non fluorescent.

Plus particulièrement, ledit colorant direct est de nature non ionique, cationique ou anionique.

20

Généralement, ces colorants directs sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, azométhiniques, méthiniques, anthraquinoniques, naphthoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques indigoïdes, xanthéniques, phénanthridiniques, phtalocyanines, ceux dérivés du triarylméthane, ou les colorants naturels (comme le henné, la camomille), seuls ou en mélanges.

25

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition.

30

La composition peut de plus comprendre au moins un colorant fluorescent et/ou au moins un azurant optique.

Il est à noter que les colorants fluorescents sont plus précisément des composés choisis parmi ceux qui absorbent la lumière dans la partie visible du spectre et éventuellement

35

dans la zone de l'ultraviolet, et ré-émettent une lumière fluorescente dans le spectre du visible, de plus grande longueur d'onde que celle de la lumière absorbée. De manière appropriée, la longueur d'onde de la lumière ré-émise par la composé fluorescent est comprise entre 500 et 650 nm.

5 Les azurants optiques sont des composés plus particulièrement choisis parmi ceux qui absorbent la lumière dans la partie ultra-violette du spectre, essentiellement dans l'UVA, à une longueur d'onde comprise entre 300 et 390 nm. Ces composés ré-émettent une lumière fluorescente dans le spectre du visible, comprise entre 400 et 525 nm.

10 On utilise de préférence des colorants fluorescents et/ou des azurants optiques solubles dans le milieu de la composition, à température ambiante (entre 15 et 25°C). Plus particulièrement la solubilité du colorant fluorescent ou de l'azurant optique dans le milieu de la composition est d'au moins 0,001g/l, plus particulièrement d'au moins 0,5g/l, à une température comprise entre 15 et 25°C.

15

Les colorants fluorescents convenables à l'invention sont choisis notamment parmi les dérivés substitués de 4-aminophényl éthényl pyridinium; les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines, les

20 pyrènes, les nitrobenzoxadiazoles, seuls ou en mélanges.

En outre, s'ils sont présents, la teneur en colorant fluorescent et en azurant optique est habituellement comprise entre 0,01 et 20% en poids, plus particulièrement entre 0,05 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la

25 composition.

Par ailleurs, le milieu cosmétiquement acceptable de la composition est de l'eau ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques acceptables dans le domaine.

30 Parmi les solvants conviennent notamment les monoalcools aliphatiques en C2-C4, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, les glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylque, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de

35 propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de

diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, ou encore les polyols comme la glycérine.

5 La composition peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus dans le traitement des fibres kératiniques humaines, tels que des polymères fixants, des agents épaississants, des polymères filmogènes, des polymères coiffants, des agents anti-oxydants, des parfums, des agents dispersants, des agents de conditionnement dont notamment des polymères cationiques ou amphotères, des agents opacifiants, des filtres UV, des agents conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des polymères associatifs non-ioniques, anioniques, amphotères ou cationiques.

10 La composition selon l'invention peut se trouver sous la forme d'une lotion, d'un spray, d'une mousse, d'une crème, d'un gel ou de tout autre forme appropriée.

15

Selon un mode de réalisation avantageux, la composition selon l'invention est conditionnée sous pression dans un flacon pompe ou dans un dispositif aérosol sous pression.

20

Dans le cas du dispositif aérosol, la composition comprend au moins un propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils en C3-C5, tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane ; les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés et leurs mélanges ; le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote ou l'air comprimé, ou leurs mélanges.

25

La concentration du gaz propulseur dans le dispositif aérosol dépend de la nature du propulseur choisi.

30 A titre d'illustration, la teneur en propulseur est comprise entre 5 et 90 % en poids par rapport au poids total de la composition dans le dispositif aérosol et, plus particulièrement, à une concentration comprise entre 10 et 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition dans le dispositif aérosol.

La composition qui vient d'être décrite est en général appliquée sur les fibres kératiniques, sèches ou humides, puis on sèche ou on laisse sécher les fibres.

35

Il peut aussi être avantageux de les mettre en forme au moment du séchage.

Cette opération de séchage a lieu en général dans une gamme de température comprise entre 20 et 120°C, de préférence entre 20 et 80°C.

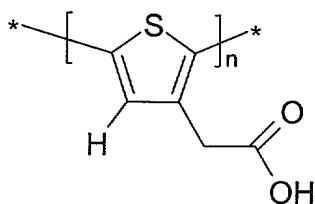
- 5 Enfin, l'invention a pour objet l'utilisation comme base de produit capillaire pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure de la composition selon l'invention.

L'exemple suivant illustre l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

10

EXEMPLE

Synthèse de poly(thiophène-3- acide acétique)

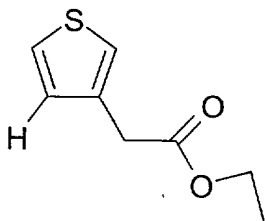


- 15 Mode opératoire

Préparation du polymère : poly(thiophène-3-acétate d'éthyle)

Dans un schlenk sous argon, on introduit 25 ml de chloroforme sec, on dégaze puis on introduit les réactifs :

2,5g de thiophène-3-acétate d'éthyle (14,7 mmol)



- 20 et 1 g de FeCl₃ (6,15 mmol).

Le mélange est agité pendant 24 heures sous argon à 50°C.

Le polymère poly(thiophène-3-acétate d'éthyle) est alors précipité dans l'heptane.

Le polymère est ensuite dissous dans une solution de tétrahydrofurane

Caractérisation par infra rouge :

Bande du C=O : 1719 cm^{-1} ; bandes du CH₂, CH₃ = 2979 cm^{-1} , 2934 cm^{-1} et disparition de la bande CH à 3102 cm^{-1} présente dans le monomère.

5

Hydrolyse du polymère : poly(thiophène-3-acétate d'éthyle) pour former le poly(thiophène-3- acide acétique).

Le polymère obtenu précédemment est alors hydrolysé par un excès de 50 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (2N) pendant 48heures à 70°C, suivi d'une acidification par HCl concentré jusqu'à précipitation du produit : poly(thiophène-3- acide acétique).

15

Caractérisation du polymère Infra-rouge :

Bande du C=O : 1740 cm^{-1} ; COO 1580 cm^{-1} ; OH (bande large 3000-3500 cm^{-1})

Neutralisation du polymère poly(thiophène-3- acide acétique) :

20 Le polymère poly(thiophène-3- acide acétique) (2g) est dissous dans le tétrahydrofuranne (30g) et neutralisé à raison de 1 mol d'hydroxyde de sodium par mole d'acide carboxylique.

L'eau (30 g) est ensuite additionnée.

Le tétrahydrofuranne est évaporé.

25

Il est ainsi obtenu une solution aqueuse 6% de poly(thiophène-3- acide acétique) sous forme d'un sel de sodium.

Formulation comprenant le polymère et procédé la mettant en œuvre

30	Poly(thiophène-3-acide acétique)	*	4g
	Aminométhyl propanol qs		pH 7
	Basoplast 265D (de la société BASF)		1g
	Alcool éthylique		15 g
	Eau qs		100 g

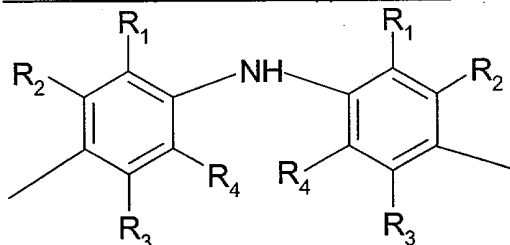
35

La formule est déposée sur cheveux foncés. Après 5 minutes d'attente, on procède au séchage (séchage libre).

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,
 - (a) des particules rigides non filmogènes,
 - (b) au moins un polymère conducteur.
- 5
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère conducteur comprend au moins une unité répétitive de formules suivantes :

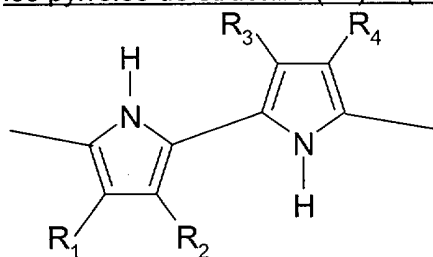
les anilines de structure (I) suivante :



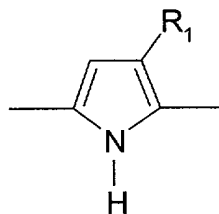
10

(I)

les pyrroles de structure (IIa) et (IIb) suivantes :

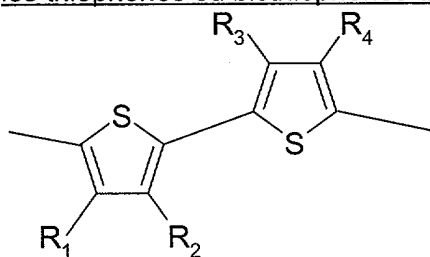


(IIa)



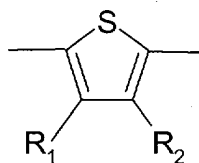
(IIb)

les thiophènes ou bithiophènes de formules (IIIa), (IIIb) et (IIIc) suivantes :

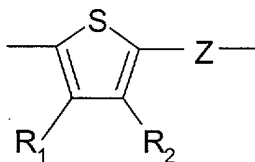


15

(IIIa)

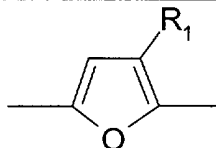


(IIIb)



(IIIc)

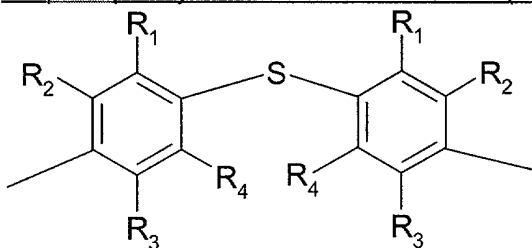
les furanes de formule (IV) suivante :



(IV)

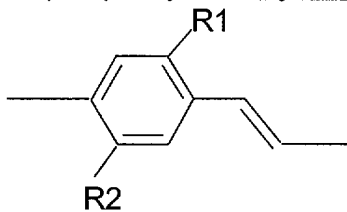
5

les para-phénylène-sulfure de structure (V) suivante :



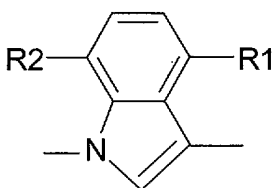
(V)

les paraphénylène vinylène de formule (VI) suivante :



(VI)

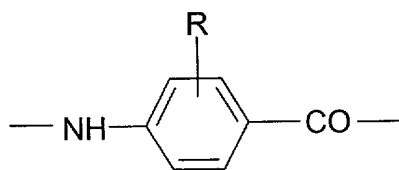
les indoles de formule (VII) suivante :



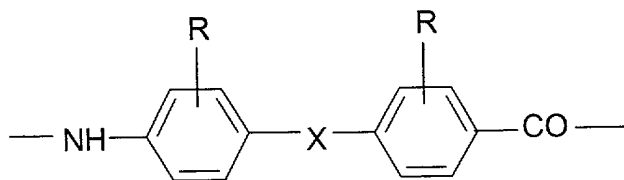
(VII)

10

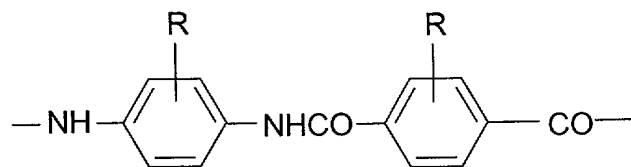
les amides aromatiques de formules suivantes (VIIIa), (VIIIb), (VIIIc), (VIIId) :



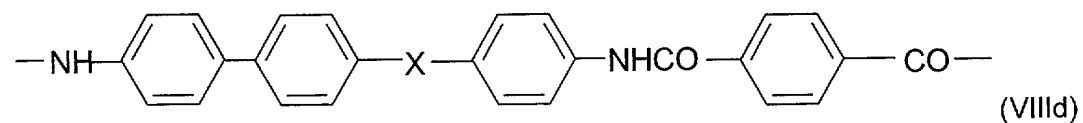
(VIIIa)



(VIIIb)

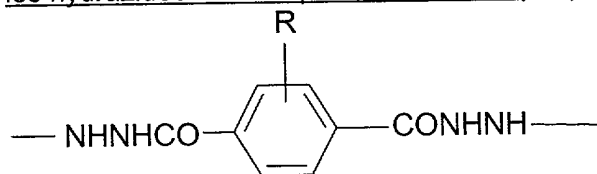


(VIIIc)

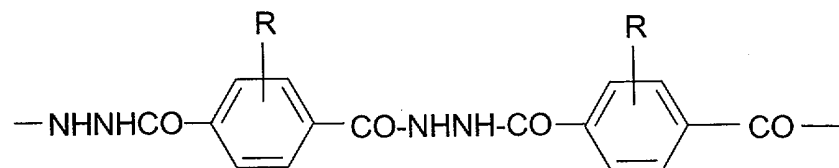


(VIIId)

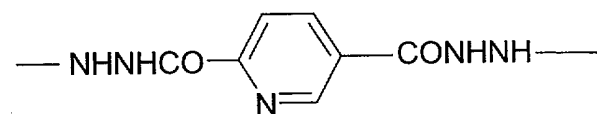
5 les hydrazides aromatiques de formules (IXa), (IXb) et (IXc) suivantes :



(IXa)

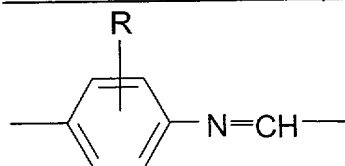


(IXb)

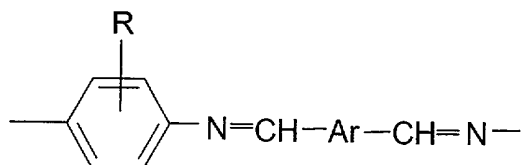


(IXc)

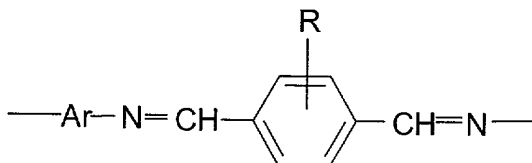
les azométhines aromatiques de formules (Xa), (Xb) et (Xc) suivantes :



(Xa)

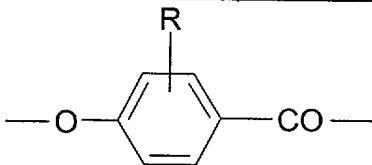


(Xb)

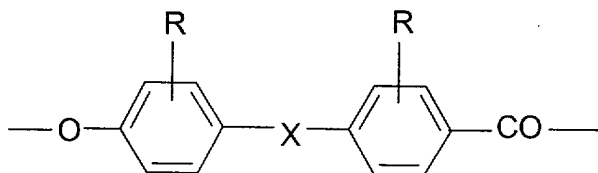


(Xc)

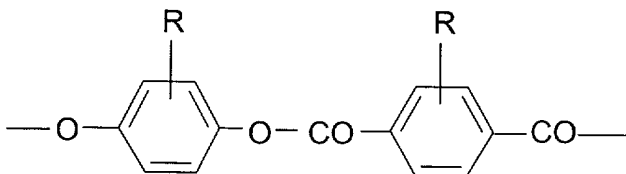
les esters aromatiques de formules (Xla), (Xlb) et (Xlc) suivantes :



(Xla)



(Xlb)



(Xlc)

formules (I) à (XI) dans lesquelles :

n varie de 5 à 10000, notamment de 5 à 1000, plus particulièrement de 10 à 1000 et de préférence de 20 à 700,

10 les radicaux R, R₁ à R₄ identiques ou différents, sont choisis dans le groupe formé par l'hydrogène, un radical -R', -OR', -COOR', -OCOR', avec R' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, un atome d'halogène, un radical nitro, un radical cyano, un radical alkylcyano, et des groupements solubilisants ;

Ar représente un radical comprenant un radical monoaromatique ou polyaromatique

15 X = -NHCO-, -O-, -S-, -SO₂-, -N=N-, -C(CH₃)₂-, -CH₂-, -CH=CH-, -CH=N- ;
Z = -CH=CH- ou -C≡C-.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les groupements solubilisants sont choisis dans le groupe formé par :
- un radical carboxylique (-COOH), carboxylate (-COO-M⁺ avec M représentant un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, une amine organique, une alcanolamine, un acide aminé),
 - un radical sulfonique (-SO₃H), sulfonate (-SO₃⁻ M⁺, M ayant la même définition que ci-dessus),
 - un radical amine primaire, secondaire, tertiaire,
 - un radical ammonium quaternaire tel -NR'₃⁺ Z⁻ avec Z= Br, Cl, alkyl(C₁-C₄)-OSO₃ et R' alkyles identiques ou non, linéaires ou ramifiés en C₁ à C₂₀, ou formant un hétérocycle avec l'azote pour deux d'entre eux,
 - un radical hydroxyle,
 - un radical polyoxyde d'alcène en C₂-C₃.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère est tel qu'au moins un radical parmi R, R₁ à R₄ désigne un groupement solubilisant
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère conducteur correspond aux formules (IIIa), (IIIb) ou (IIIc), dans lesquelles au moins un radical R₁ à R₄ de la formule (IIIa) ou R₁ ou R₂ des formules (IIIb) ou (IIIc) représente un groupement solubilisant du type acide carboxylique, sous forme neutralisée ou non, éventuellement relié au cycle par un espaceur, de préférence un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, le ou les autres radicaux représentant un atome d'hydrogène.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les polymères conducteurs sont présents dans des proportions d'au moins 0,001 % en poids, plus particulièrement d'au moins 0,01 % en poids, de préférence d'au moins 0,1 % en poids et de manière encore plus préférée, d'au moins 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les polymères conducteurs sont présents dans des proportions d'au plus

50 % en poids, plus particulièrement d'au plus 30 % en poids, de préférence d'au plus 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules rigides non filmogènes sont des particules minérales choisies parmi les oxydes, les silicates, notamment de métaux alcalins, alcalino-terreux ; la silice ; le dioxyde de titane ; l'alumine ; les aluminosilicates ; le carbure de silicium, le nitrure de silicium, les métaux natifs, comme l'argent, l'or par exemple, ainsi que leurs alliages.
- 10 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules rigides non filmogènes sont des particules polymériques.
- 15 10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les particules rigides et non filmogènes sont des particules de polymère ayant une température de transition vitreuse Tg supérieure à 50 °C et de préférence supérieure à 70 °C.
- 20 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que le polymère constituant les particules rigides et non filmogènes est réticulé.
- 25 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisée en ce que le polymère constituant les particules rigides et non filmogènes est un polymère anionique comportant des groupes anioniques ionisés ou ionisables pouvant être partiellement ou totalement neutralisés.
- 30 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisée en ce que le polymère constituant les particules rigides et non filmogènes est un polymère ou copolymère obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'un monomère ou un mélange de monomères choisis dans le groupe constitué par les acrylates ou méthacrylates d'alkyle linéaire, cyclique ou ramifié en C₁-C₁₀, le styrène, le vinyltoluène, le chlorure de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertibutylbenzoate de vinyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.
- 35 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules rigides non filmogènes sont des particules de latex cationique.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules rigides non filmogènes sont des particules formées de polymères conducteurs.
- 5
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que le milieu aqueux cosmétiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable et compatible avec les particules rigides et non filmogènes.
- 10
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le solvant est choisi parmi les monoalcools aliphatiques en C2-C4, les alcools aromatiques, les glycols ou éthers de glycol, ou encore les polyols.
- 15
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un colorant direct non fluorescent choisi parmi les colorants directs non ioniques, cationiques ou anioniques.
- 20
19. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le colorant direct est choisi parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane, les colorants naturels, ou leurs mélanges.
- 25
20. Composition selon l'une des revendications 18 ou 19, caractérisée en ce que la teneur en colorant direct représente de 0,0005 à 12 % en poids, par rapport au poids de la composition tinctoriale, de préférence de 0,005 à 6 % en poids, par rapport au poids de la composition tinctoriale.
- 30
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un colorant fluorescent.
- 35
22. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le colorant fluorescent est choisi parmi les dérivés substitués de 4 aminophényl éthényl pyridinium ; les naphthalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les

- xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtholactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines, les pyrènes, les nitrobenzoxadiazoles, seuls ou en mélanges.
- 5 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un azurant optique.
- 10 24. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'azurant optique est choisi parmi les dérivés du stilbène, les dérivés coumariniques, les dérivés oxazole et benzoxazole, les dérivés imidazole.
- 15 25. Composition selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisée en ce que la teneur en colorant fluorescent et en azurant optique est comprise entre 0,01 et 20% en poids, plus particulièrement entre 0,05 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20 26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un propulseur.
- 25 27. Composition selon la revendication 26, selon laquelle l'agent propulseur est choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures volatils, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés et leurs mélanges ; le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote ou l'air comprimé.
- 30 28. Composition selon l'une des revendications 26 ou 27, caractérisée en ce que la teneur en propulseur est comprise entre 5 et 90 % en poids par rapport au poids total de la composition dans le dispositif aérosol.
29. Procédé de traitement des fibres kératiniques, notamment humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les fibres sèches ou humides la composition selon l'une des revendications 1 à 28, et à sécher ou à laisser les fibres ainsi traitées.

30. Utilisation comme base de produit capillaire pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure de la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 27.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 288 494 A (KAWASE JIRO ET AL) 22 février 1994 (1994-02-22) * revendication 1; exemples 1-3 * ---	1,6-8, 16-18, 29,30	A61K7/11 A61K7/06
X	EP 0 539 123 A (WHITAKER CORP) 28 avril 1993 (1993-04-28) * revendications 1-5 * ---	1,6-8, 16,17	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 04, 2 avril 2003 (2003-04-02) & JP 2002 348488 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 4 décembre 2002 (2002-12-04) * abrégé * ---	1-8,18	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 12, 25 décembre 1997 (1997-12-25) & JP 09 221408 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 26 août 1997 (1997-08-26) * abrégé * ---	1,6-8, 16,17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
X	EP 1 228 749 A (WELLA AG) 7 août 2002 (2002-08-07) * page 3, ligne 23 - ligne 50; revendications 1-13 * ---	1-7, 26-30	A61K
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198649 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1986-323216 XP002275476 & JP 61 240962 A (KOKANDO KK), 27 octobre 1986 (1986-10-27) * abrégé * ---	1,6,7,9, 14,16,17	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 mars 2004		Voyiazoglou, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
X	US 6 117 366 A (JUN YOON-HO ET AL) 12 septembre 2000 (2000-09-12) * revendications 1-5 * ---	1,6-8		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200309 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 2003-101150 XP002275477 & KR 2002 063 687 A (ELSOFT), 5 août 2002 (2002-08-05) * abrégé *	1		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 01, 31 janvier 2000 (2000-01-31) & JP 11 291410 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 26 octobre 1999 (1999-10-26) * abrégé *	1-30		
A	US 3 723 325 A (PARRAN J) 27 mars 1973 (1973-03-27) * colonne 14, ligne 15 - colonne 15, ligne 15 * * colonne 7, ligne 34 - ligne 40 *	1-30		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 371 (C-1224), 13 juillet 1994 (1994-07-13) & JP 06 100432 A (CATALYSTS & CHEM IND CO LTD), 12 avril 1994 (1994-04-12) * abrégé *	1-30		
D,A	WO 99 47570 A (UNIV ROCHESTER) 23 septembre 1999 (1999-09-23) * revendication 46 * -----	29,30		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
30 mars 2004		Voyiazoglou, D		
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS				
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0308678 FA 638454**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 30-03-2004
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5288494	A	22-02-1994	JP 1812343 C	27-12-1993
			JP 4041410 A	12-02-1992
			JP 5024124 B	06-04-1993
			DE 69103476 D1	22-09-1994
			DE 69103476 T2	08-12-1994
			EP 0460430 A1	11-12-1991
			US 5242689 A	07-09-1993

EP 0539123	A	28-04-1993	US 5182050 A	26-01-1993
			EP 0539123 A2	28-04-1993
			JP 3393883 B2	07-04-2003
			JP 5217418 A	27-08-1993

JP 2002348488	A	04-12-2002	AUCUN	

JP 09221408 8	A		AUCUN	

EP 1228749	A	07-08-2002	DE 10105139 A1	22-08-2002
			EP 1228749 A2	07-08-2002
			US 2002146442 A1	10-10-2002

JP 61240962	A	27-10-1986	JP 1653675 C	30-03-1992
			JP 3016865 B	06-03-1991

US 6117366	A	12-09-2000	JP 11045619 A	16-02-1999

KR 2002063687	A	05-08-2002	AUCUN	

JP 11291410 8	A		AUCUN	

US 3723325	A	27-03-1973	AT 310905 B	25-10-1973
			BE 721384 A	25-03-1969
			CH 531041 A	30-11-1972
			DE 1792618 A1	25-11-1971
			FR 1588952 A	16-03-1970
			GB 1195158 A	17-06-1970
			IT 1046452 B	30-06-1980
			NL 6813826 A	31-03-1969
			SE 353738 B	12-02-1973
			US 3580853 A	25-05-1971
			US 3753916 A	21-08-1973
			US 3761417 A	25-09-1973
			US 3761418 A	25-09-1973

JP 06100432 8	A	10-01-1986	JP 1504246 C	28-06-1989
			JP 63055254 B	01-11-1988

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

2007001

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0308678 FA 638454**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-03-2004**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9947570 A	23-09-1999	AU 742976 B2	17-01-2002
		AU 3191399 A	11-10-1999
		CA 2324140 A1	23-09-1999
		EP 1064310 A1	03-01-2001
		WO 9947570 A1	23-09-1999

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82