

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 septembre 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/070577 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 18/08, 18/38, 18/48, A61K 7/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/00703

(22) Date de dépôt international :
27 février 2002 (27.02.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/02947 5 mars 2001 (05.03.2001) FR

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : MOUGIN,
Nathalie [FR/FR]; 18, rue Titon, F-75011 Paris (FR).

(74) Mandataire : D.A. CASALONGA JOSSE; 8, Avenue
Percier, F-75008 Paris (FR).

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

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

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

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

(54) Title: ANIONIC POLYURETHANES WITH ELASTIC PROPERTY

(54) Titre : POLYURETHANNES ANIONIQUES A CARACTERE ELASTIQUE

(57) Abstract: The invention concerns novel anionic polyurethanes with elastic property, that is having an instantaneous elastic recovery ranging between 5 % and 100 % consisting essentially (a1) of anionic units derived from at least a monomer or polymer compound with sulphonic and/or phosphonic acid function and having at least two functions reactive to labile hydrogen, optionally (a2) non-ionic units derived from at least a non-ionic monomer or polymer compound having at least two functions reactive to labile hydrogen, and (b) units derived from at least a diisocyanate, provided that at least one type of the units (a1) and (a2) is derived from a polymer having a glass transition temperature (Tg) measured by differential enthalpy analysis, less than 10 °C and that said sequences with Tg less than 10 °C represent 20 to 90 % of the total weight of the polyurethane. The invention also concerns cosmetic compositions containing the novel anionic polyurethanes with elastic property.

(57) Abrégé: L'invention concerne de nouveaux polyuréthannes anioniques à caractère élastique, c'est-à-dire ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 % et 100 %, constitués essentiellement (a1) de motifs anioniques dérivés d'au moins un composé monomère ou polymère à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique et présentant au moins deux fonctions réactives à hydrogène labile, éventuellement (a2) de motifs non ioniques dérivés d'au moins un composé monomère ou polymère non ionique présentant au moins deux fonctions réactives à hydrogène labile, et (b) de motifs dérivés d'au moins un diisocyanate, étant entendu qu'au moins un type des motifs (a1) et (a2) est dérivé d'un polymère ayant une température de transition vitreuse (Tg), mesurée par analyse enthalpique différentielle, inférieure à 10 °C et que ces séquences à Tg inférieure à 10 °C représentent de 20 à 90 % du poids total du polyuréthane. L'invention concerne également des compositions cosmétiques contenant les nouveaux polyuréthannes anioniques à caractère élastique.

WO 02/070577 A1

Polyuréthannes anioniques à caractère élastique

La présente invention concerne de nouveaux polyuréthannes anioniques à caractère élastique ainsi que leur utilisation dans des compositions cosmétiques.

La formation de dépôts et de films à propriétés élastiques fait depuis toujours l'objet d'importantes recherches en cosmétique. En effet, la plupart des zones du corps humain susceptibles de recevoir des dépôts cosmétiques, telles que la peau, les lèvres, les cheveux, les cils et les ongles sont soumises à des déformations et contraintes mécaniques importantes. Les films et dépôts cosmétiques doivent pouvoir résister à ces contraintes et suivre ces déformations sans se casser.

L'utilisation de polyuréthannes en cosmétique est connue depuis longtemps et est décrite par exemple dans les brevets et demandes de brevets WO 94/13724, WO 94/03510, WO 96/14049, EP 0 214 626, US 5 626 840, DE 42 25 045, US 4 743 673 et EP 0 619 111.

Les polyuréthannes divulgués dans ces documents présentent cependant des températures de transition vitreuse (T_g) supérieures à ou proche de la température ambiante, c'est-à-dire à la température ambiante ils sont à l'état vitreux et forment des films cassants inacceptables pour une application cosmétique.

Il existe certes des polymères physiologiquement acceptables présentant des températures de transition vitreuse basses, comme par exemple les polymères acryliques, mais ces polymères forment généralement des dépôts très collants ce qui présente un inconvénient dans la plupart des applications cosmétiques.

La demanderesse a découvert un nouveau groupe de polyuréthannes, physiologiquement acceptables, formant des films non collants, non cassants et capables de déformations plastique et élastique. Ces propriétés viscoélastiques intéressantes sont dues à la présence, dans le polymère, de longs motifs macromoléculaires ayant une température de transition vitreuse relativement faible et qui de ce fait, à température ambiante, ne se trouvent pas à l'état vitreux.

La présente invention a par conséquent pour objet des polyuréthannes anioniques à caractère élastique, constitués essentiellement

(a1) de motifs anioniques dérivés d'au moins un composé monomère ou polymère à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique et présentant au moins deux fonctions réactives à hydrogène labile, éventuellement

(a2) de motifs non ioniques dérivés d'au moins un composé monomère ou polymère non ionique présentant au moins deux fonctions réactives à hydrogène labile, et

(b) de motifs dérivés d'au moins un diisocyanate, étant entendu qu'au moins un type des motifs (a1) et (a2) est dérivé d'un polymère ayant une température de transition vitreuse (T_g), mesurée par analyse enthalpique différentielle, inférieure à 10 °C et que ces séquences à T_g inférieure à 10 °C représentent de 20 % à 90 % du poids total du polyuréthane.

L'invention a également pour objet l'utilisation des polyuréthannes anionique à caractère élastique ci-dessus dans des compositions cosmétiques en vue d'améliorer les propriétés viscoélastiques des dépôts et films cosmétiques obtenus à partir de ces compositions.

Elle a en particulier pour objet l'utilisation de ces polyuréthannes dans des laques et des compositions de coiffage, dans des vernis à ongles et dans des compositions de maquillage.

L'invention a également pour objet des compositions cosmétiques contenant les polyuréthannes anioniques à caractère élastique ci-dessus.

5 L'utilisation des polyuréthannes anioniques à caractère élastique de la présente invention dans des laques et des compositions de coiffage permet d'améliorer la souplesse de la coiffure, c'est-à-dire d'obtenir une tenue élastique des cheveux plus naturelle que celle obtenue avec des polymères fixants usuels.

10 Le caractère anionique des nouveaux polyuréthannes de la présente invention les rend par ailleurs très faciles à éliminer par simple lavage des cheveux.

15 On peut utiliser ces polyuréthannes pour couvrir les ongles avec un film protecteur brillant résistant aux agressions mécaniques. Leur incorporation dans des vernis à ongles améliore la résistance aux chocs de ceux-ci et retarde l'écaillage.

20 Les polyuréthannes anioniques ci-dessus peuvent également être utilisés pour améliorer la tenue de compositions de maquillage de la peau, des lèvres et des phanères. Les dépôts obtenus suivent les déformations des substrats kératiniques et ne tirent pas la peau.

25 Dans toutes ces applications, on obtient des produits non collants.

La présence des charges anioniques confère aux polyuréthannes de la présente invention un caractère assez hydrophile indépendant du pH du milieu les contenant. Les polyuréthannes anioniques de la présente invention sont par conséquent solubles, ou au moins
30 dispersibles, dans les solvants polaires et en particulier dans l'eau et les alcools inférieurs, ce qui facilite grandement leur formulation dans des compositions cosmétiques.

Comme indiqué ci-dessus, les polyuréthannes anioniques à caractère élastique de la présente invention sont constitués essentiellement de trois types de motifs que sont

5 (a1) des motifs anioniques dérivés d'au moins un composé monomère ou polymère à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique et présentant au moins deux fonctions réactives à hydrogène labile,

(a2) des motifs non ioniques, facultatifs, dérivés d'au moins un composé monomère ou polymère non ionique présentant au moins deux fonctions réactives à hydrogène labile, et

10 (b) des motifs dérivés d'au moins un diisocyanate.

Tels qu'ils sont utilisés dans la présente invention, les termes "fonction acide sulfonique" et "fonction acide phosphonique" désignent non seulement la forme acide protonée de ces fonctions mais
15 également les formes partiellement ou totalement neutralisées par une base, c'est-à-dire les groupes sulfonate ($-\text{SO}_3^-$), phosphonate ($-\text{PO}_3\text{H}^-$) et diphosphonate ($-\text{PO}_3^{2-}$).

On entend par fonctions réactives à hydrogène labile des
20 fonctions capables, après départ d'un atome d'hydrogène, de former des liaisons covalentes avec les fonctions isocyanate des composés formant les motifs (b). On peut citer à titre d'exemple de telles fonctions les groupes hydroxyle, amine primaire ($-\text{NH}_2$) ou amine secondaire ($-\text{NHR}$), ou encore les groupes thiol ($-\text{SH}$).

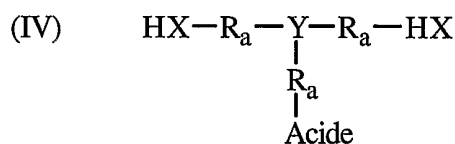
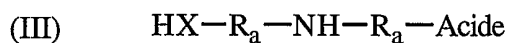
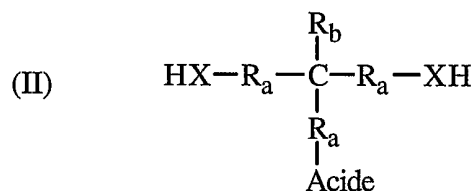
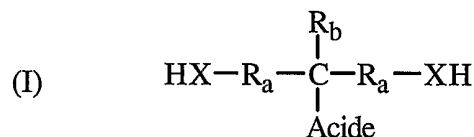
25 La polycondensation de composés portant ces fonctions réactives à hydrogène labile avec des diisocyanates donne, selon la nature des fonctions réactives portant l'hydrogène labile ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ ou $-\text{SH}$), respectivement des polyuréthannes au sens strict, des
30 polyurées ou des polythio-uréthannes. Tous ces polymères sont regroupés dans la présente demande, par souci de simplification, sous le terme de polyuréthannes.

Lorsque les composés à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique formant les motifs (a1) portent plus de deux fonctions à hydrogène labile, les polyuréthannes obtenus présentent une structure ramifiée, éventuellement même réticulée.

5 Dans un mode de réalisation préféré des polyuréthannes de la présente invention, les composés à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique formant les motifs anioniques (a1) ne présentent que deux fonctions réactives à hydrogène labile et les polyuréthannes obtenus par polycondensation ont par conséquent une structure
10 essentiellement linéaire.

Il est bien entendu également possible d'utiliser un mélange de composés difonctionnelles contenant une faible proportion de composés à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique portant plus
15 de deux fonctions réactives à hydrogène labile.

Les composés à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique formant les motifs anioniques (a1) sont de préférence choisis parmi les composés correspondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles

- 5 *Acide* représente un groupe acide sulfonique ou acide phosphonique, sous forme protonée ou salifiée,
- chaque R_a représente indépendamment une liaison directe ou un groupe alkylène en C_{1-6} , linéaire ou ramifié, cycloalkylène en C_{3-6} ou arylène, tous pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène et comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, P et S,
- 10 R_b représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, P et S,
- Y représente un groupe cyclique en C_{5-10} , saturé, insaturé ou aromatique, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, P et S,
- 15 chaque X représente indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe NH ou NR_c , où R_c représente un groupe alkyle en C_{1-6} .

Dans un mode de réalisation préféré des polyuréthannes anioniques à caractère élastique de la présente invention, les fonctions réactives à hydrogène labile sont des fonctions amines, c'est-à-dire dans les formules (I) à (IV) ci-dessus $X = NH$ ou NR_C , donnant des polymères de type polyurée. Les polyurées forment en effet des films qui se distinguent par une excellente cohésion qui améliore la tenue de la coiffure ou la résistance à l'usure des vernis à ongles contenant ces polyurées.

On peut citer à titre d'exemple de composés à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique formant les motifs anioniques (a1)

- l'acide 1,1-diaminométhanesulfonique,
- les acides diaminobenzène-sulfoniques,
- l'acide 1,1-di(hydroxyméthyl)-éthanesulfonique,
- l'acide 1,1-(dihydroxyéthyl)-éthanesulfonique,
- l'acide 1,1-di-(hydroxyméthyl)-propanesulfonique,
- l'acide 1,1-di-(hydroxyméthyl)méthanesulfonique,
- l'acide 1,1-di-(hydroxypropyl)éthanesulfonique,
- l'acide 1,1-di-(hydroxyoctyl)éthanesulfonique,
- l'acide 3-(2,3-dihydroxypropoxy)-propane-sulfonique,
- l'acide 3-[2,2-bis(hydroxyméthyl)butoxy]-2-méthyl-1-propane-sulfonique,
- l'acide 1,1-di(aminoéthyl)-éthanesulfonique,
- l'acide 1,1-diaminométhanesulfonique,
- l'acide 1,1-diaminopropanesulfonique,
- l'acide 1,2-diaminopropanesulfonique,
- l'acide 1,1-di-(mercaptoéthyl)éthane-sulfonique,
- l'acide 1,1-dimercaptométhanesulfonique,
- l'acide 1,1-dimercaptopropanesulfonique,
- l'acide 1,2-dimercaptohexanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxyméthyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxyéthyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxyméthylpropanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxyméthylméthanesulfonique,

- l'acide 1-amino-1-hydroxypropyléthanesulfonique,
- l'acide 2-amino-1-hydroxypropyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxyoctyléthanesulfonique,
- l'acide 1-hydroxyméthyl-1-mercaptoéthanesulfonique,
- 5 - l'acide 1-hydroxyéthyl-2-mercaptoéthyléthanesulfonique,
- l'acide 1-hydroxyméthyl-1-mercaptopropanesulfonique,
- l'acide 1-hydroxypropyl-1-mercaptométhanesulfonique,
- l'acide 1-hydroxypropyl-1-mercaptoéthanesulfonique,
- l'acide 2-hydroxyéthyl-1-mercaptométhyléthanesulfonique,
- 10 - l'acide 1-hydroxybutyl-1-mercaptooctyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptométhyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptoéthyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptométhylpropanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptométhylméthanesulfonique,
- 15 - l'acide 1-amino-1-mercaptopropyléthane-sulfonique,
- l'acide 2-amino-1-mercaptopropyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptooctyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptopropyl-éthylphosphonique,
- l'acide dimercaptométhylphosphonique,
- 20 - l'acide dimercaptoéthylphosphonique,
- l'acide dimercaptopropylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxyméthyléthylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(hydroxyéthyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(hydroxyméthyl)-propyl-phosphonique,
- 25 - l'acide 1-amino-1-(hydroxyméthyl)méthyl-phosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(hydroxypropyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 2-amino-1-(hydroxypropyl)-éthyl-phosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(hydroxyoctyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-hydroxyméthyl-1-mercaptoéthylphosphonique,
- 30 - l'acide 1-hydroxyéthyl-2-(mercaptoéthyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-hydroxyméthyl-1-mercaptopropylphosphonique,
- l'acide 1-hydroxypropyl-1-mercaptométhylphosphonique,
- l'acide 1-hydroxypropyl-1-(mercaptobutyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 2-hydroxyéthyl-1-(mercaptométhyl)-éthylphosphonique,

- l'acide 1-hydroxybutyl-1-(mercaptooctyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(mercaptométhyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(mercaptoéthyl)-butylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptopropylphosphonique,
- 5 - l'acide 1-amino-1-(mercaptométhyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-amino-(mercaptopropyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 2-amino-1-(mercaptopropyl)-éthylphosphonique, et
- l'acide 1-amino-1-(mercaptooctyl)-butylphosphonique.

10 Les composés à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique formant les motifs anioniques (a1) des polyuréthanes de la présente invention peuvent également être des polymères.

15 Ces polymères anioniques à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique peuvent être obtenus, en une étape, par copolymérisation radicalaire, anionique, cationique, et notamment par ouverture de cycles, ou par polycondensation de monomères non ioniques et de monomères anioniques portant des motifs acide sulfonique ou acide phosphonique.

20 On peut citer à titre d'exemple de monomères anioniques utilisables pour la polymérisation radicalaire le styrènesulfonate de sodium.

25 Les polymères peuvent également être obtenus en deux étapes, c'est-à-dire par polymérisation ou polycondensation de monomères non ioniques, suivie du greffage de motifs à fonction acide sulfonique ou phosphonique.

30 Les monomères non ioniques utilisables sont par exemple les monomères vinyliques, l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène. Les polymères obtenus par polycondensation peuvent être des polyesters, des polyamides ou des polyuréthanes.

Les fonctions acide sulfonique ou acide phosphonique peuvent également être introduites par des amorceurs portant ces fonctions.

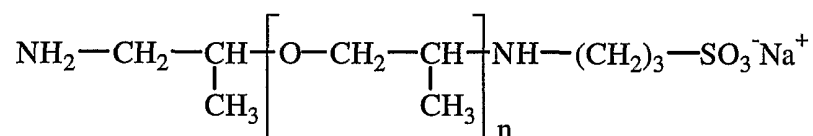
Les groupes à hydrogène labile peuvent être introduits par des monomères, amorceurs ou agents de terminaison de chaîne portant de tels groupes.

5 On peut citer par exemple un diol utilisé comme amorceur dans la polymérisation de l'oxyde de propylène par ouverture de cycle.

La masse molaire moyenne en poids de ces polymères à fonctions acide sulfonique et/ou phosphonique est de préférence
10 comprise entre 200 et 10 000, et plus préférentiellement entre 400 et 5000.

On peut citer à titre d'exemple de tels polymères à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique appropriés les polymères de formule

15



dans laquelle n est compris entre 2 et 100. Un polymère de ce type dans lequel n = 7 est commercialisé sous la dénomination
20 "Polypropylene glycol diamine sulfopropylated Na salt" par la société Rachig.

Le deuxième type de motifs formant les polyuréthannes de la présente invention sont des motifs non ioniques monomères ou
25 polymères, appelés motifs (a2), portant à leurs extrémités des fonctions réactives à hydrogène labile.

Tandis que la présence des motifs anioniques (a1) et des motifs (b) dérivés de diisocyanates est obligatoire dans les polyuréthannes de
30 la présente invention, celle des motifs non ioniques (a2) est facultative. Ces motifs non ioniques peuvent être dérivés de monomères ou de polymères.

On peut citer à titre d'exemples de composés monomères susceptibles de former les motifs non ioniques (a2) le néopentylglycol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-butanediol ou l'aminoéthanol.

5

Les polymères non ioniques susceptibles de former les motifs (a2) sont choisis par exemple parmi les polyéthers, les polyesters, les polysiloxanes, les copolymères d'éthylène et de butylène, les polycarbonates, les poly(méth)acrylates d'alkyle et les polymères fluorés.

10

On préfère tout particulièrement les polyéthers et parmi ceux-ci le poly(tétraméthylène oxyde).

La masse molaire moyenne en poids de ces polymères non ioniques est de préférence comprise entre 400 et 10 000 et plus particulièrement entre 400 et 5000.

15

Le caractère élastique des polyuréthannes de la présente invention est liée à la présence simultanée, dans le polymère, d'une certaine fraction de séquences polymères ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C, et d'une certaine fraction de motifs formant des séquences qui ont une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante.

20

Les séquences ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C, également appelées séquences "souples", sont formées par les polymères anioniques et/ou les polymères non ioniques décrits ci-dessus.

25

Les propriétés viscoélastiques des polyuréthannes anioniques de la présente invention sont particulièrement avantageuses lorsque les motifs (a1) ou (a2) sont dérivés de polymères ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C et mieux encore inférieure à -10 °C.

30

Les séquences à Tg supérieure à 20 °C, également appelées séquences "rigides", se trouvent, à température ambiante, à l'état vitreux et forment ainsi des noeuds de réticulation physiques du réseau polymère tridimensionnel.

5

La demanderesse a constaté que l'élasticité des polyuréthannes de la présente invention est satisfaisante lorsque la fraction de motifs polymères, anioniques ou non ioniques, ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C, représente de 20 à 90 %, de
10 préférence de 20 à 80 %, et en particulier de 20 à 70 % du poids total des polyuréthannes de la présente invention .

Les diisocyanates formant les motifs (b) englobent les diisocyanates aliphatiques, alicycliques ou aromatiques.

15 Des diisocyanates préférés sont choisis parmi le méthylènediphényldiisocyanate, le méthylènedicyclohexanediisocyanate, l'isophoronediiisocyanate, le toluènediiisocyanate, le naphthalène-
diiisocyanate, le butanediisocyanate et l'hexyldiiisocyanate. Ces diisocyanates peuvent bien entendu être utilisés seuls ou sous forme de
20 mélange de deux ou plusieurs diisocyanates.

Le caractère élastique des polyuréthannes anioniques de la présente invention est dû au fait que ces polymères présentent au moins deux températures de transition vitreuse (Tg) différentes, au
25 moins une de ces Tg étant inférieure à 10 °C et au moins une autre étant supérieure ou égale à 20 °C.

Le paramètre physique caractérisant les propriétés visco-élastiques des polyuréthannes anioniques ci-dessus est leur
30 recouvrance en traction. Cette recouvrance est déterminée par essai de fluage en traction consistant à étirer rapidement une éprouvette jusqu'à un taux d'allongement prédéterminé, puis à relâcher la contrainte et à mesurer la longueur de l'éprouvette.

L'essai de fluage utilisé pour la caractérisation des polyuréthannes anioniques à caractère élastique de la présente invention se déroule de la manière suivante :

On utilise, comme éprouvette, un film du polyuréthane ayant une épaisseur de $500 \pm 50 \mu\text{m}$, découpé en bandes de 80 mm x 15 mm. Ce film de copolymère est obtenu par séchage, à une température de $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et à une humidité relative de $50 \pm 5 \%$, d'une solution ou dispersion à 3 % en poids dudit polyuréthane dans de l'eau et/ou de l'éthanol.

Chaque bande est fixée entre deux mors, distants de $50 \pm 1 \text{ mm}$ l'un de l'autre, et est étirée à une vitesse de 20 mm/min (dans les conditions de température et d'humidité relative ci-dessus) jusqu'à un allongement de 50 % (ϵ_{max}), c'est-à-dire jusqu'à 1,5 fois sa longueur initiale. On relâche alors la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 20 mm/min, et on mesure l'allongement de l'éprouvette (exprimé en % par rapport à la longueur initiale) immédiatement après retour à charge nulle (ϵ_i).

La recouvrance instantanée (R_i) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$R_i (\%) = ((\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_i) / \epsilon_{\text{max}}) \times 100$$

Les polyuréthannes anioniques à caractère élastique de la présente invention ont de préférence une recouvrance instantanée (R_i), mesurée dans les conditions indiquées ci-dessus, comprise entre 5 % et 100 %, en particulier comprise entre 20 % et 100 % et idéalement entre 35 et 100 %.

Les températures de transition vitreuse (T_g) des polymères formant les motifs (a1) ou (a2) et des polyuréthannes anioniques de la présente invention sont mesurées par analyse enthalpique différentielle (DSC, *differential scanning calorimetry*) selon la norme ASTM D3418-97.

La recouvrance instantanée, et par conséquent les propriétés viscoélastiques des polyuréthannes de la présente invention, dépend des proportions des différents motifs (a1), (a2) et (b) dans le polymère.

La fraction de motifs (a1) doit être suffisante pour conférer aux polymères leur charge négative responsable de leur bonne aptitude de se dissoudre ou d'être dispersés dans des solvants polaires tels que l'eau et les alcools.

Les polyuréthannes anioniques de la présente invention ont de préférence un taux de charges anioniques compris entre 0,1 et 15 milliéquivalents par gramme(méq/g), plus préférentiellement entre 0,1 et 10 méq/g, et tout particulièrement entre 0,1 et 5 méq/g.

En termes de fraction en poids, les motifs (a1) représentent notamment de 1 à 90 % et de préférence de 5 à 60 % en poids, et les motifs (a2) représentent avantageusement de 0 à 90 % et de préférence de 40 à 70 % en poids du polymère total.

Les motifs (b) sont présents en une quantité essentiellement stoechiométrique par rapport à la somme des motifs (a1) et (a2). En effet, l'obtention de polyuréthannes ayant des masses molaires importantes suppose un nombre de fonctions isocyanate pratiquement identique au nombre de fonctions à hydrogène labile. L'homme du métier saura choisir un éventuel excès molaire de l'un ou de l'autre type de fonction pour ajuster la masse molaire à la valeur désirée.

Comme indiqué ci avant, les polyuréthannes anioniques à caractère élastique peuvent être incorporés dans de nombreuses compositions cosmétiques dont ils améliorent les propriétés cosmétiques.

La quantité de polyuréthane présente dans les différentes compositions dépend bien entendu du type de composition et des propriétés recherchées et peut varier à l'intérieur d'une gamme très

large, comprise généralement entre 0,5 et 90 % en poids, de préférence entre 1 et 50 % en poids, rapporté à la composition cosmétique finale.

5 Lorsque les polyuréthannes anioniques à caractère élastique sont incorporés dans des laques pour cheveux leur concentration est généralement comprise entre 0,5 et 15 % en poids. Dans des vernis à ongles, ils représentent généralement de 0,5 à 40 % en poids de la composition, et des compositions de maquillage de la peau, des lèvres et des phanères contiennent généralement 0,5 à 20 % en poids des polyuréthannes de la présente invention.

10 On peut également envisager l'utilisation des polyuréthannes anioniques à caractère élastique de la présente invention sous forme pure par exemple pour former un film protecteur sur les ongles.

Exemple 1

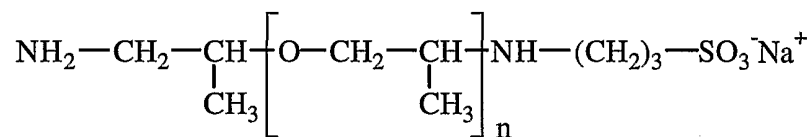
15

Synthèse d'un polyuréthane anionique à caractère élastique

20 On introduit dans un réacteur thermostaté muni d'un système d'agitation mécanique et d'un réfrigérant les monomères et solvant suivants :

- 1 mole de poly(tétraméthylène oxyde) de masse molaire moyenne en poids égale à 1400,
 - 2 moles de 1,4-butanediol,
 - une quantité de THF telle que la concentration en
- 25 monomères de type diol soit égale à 75 % en poids.

30 On chauffe le mélange sous agitation jusqu'à une température de 70 °C, puis on introduit goutte à goutte sous agitation, sur une durée d'environ 1 heure, 5,15 moles d'isophoronediiisocyanate. Lors de cette addition, on observe une augmentation de la température jusqu'au reflux du solvant. On maintient ce reflux pendant 4 heures, puis on ajoute sur une période de 30 minutes 2 moles d'une diamine à groupe sulfo de formule :



où $n = 7$.

On prélève à des intervalles réguliers un échantillon dont on trace un spectre d'absorption IR pour suivre la disparition de la bande correspondant aux fonctions isocyanate (2260 cm^{-1}).

Lorsque la bande d'absorption des fonctions -NCO ne diminue plus, ce qui est généralement le cas au bout d'environ 5 heures, on laisse refroidir le mélange réactionnel jusqu'à température ambiante, puis on dilue avec de l'acétone jusqu'à une concentration en polymère d'environ 40 % en poids.

On ajoute ensuite au mélange obtenu 20 ml d'éthanol afin de désactiver les fonctions -NCO résiduelles et on poursuit l'agitation à température ambiante jusqu'à disparition totale des fonctions -NCO, c'est-à-dire de la bande d'absorption IR à 2260 cm^{-1} .

On élimine ensuite la phase organique par distillation sous vide à une température de $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Après élimination de la phase organique, on ajoute à la solution aqueuse du polymère une quantité d'eau suffisante pour obtenir une concentration de polymère dans l'eau d'environ 25 % en poids.

Exemple 2

Mesure de la recouvrance instantanée

On prépare des films de polyuréthane à partir de dispersions à 3 % en poids du polyuréthane de l'Exemple 1 dans un mélange eau/éthanol (1/2). La recouvrance instantanée (exprimées en %) est mesurée dans les conditions suivantes :

épaisseur du film : $500 \pm 50\text{ }\mu\text{m}$,
 dimension des bandes de $80\text{ mm} \times 15\text{ mm}$
 conditions de séchage : $22 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, humidité relative de $50 \pm 5\text{ }\%$,

distance entre deux mors : 50 ± 1 mm,
vitesse d'étirement = vitesse de retour : 20 mm/minute

5 La recouvrance instantanée (R_i) est calculée à l'aide de la
formule suivante :

$$R_i (\%) = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max}) \times 100$$

10 La recouvrance instantanée du polyuréthane de l'Exemple 1 mesurée
dans ces conditions est de 70 %.

REVENDICATIONS

1. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique constitués essentiellement

5 (a1) de motifs anioniques dérivés d'au moins un composé monomère ou polymère à fonction acide sulfonique et/ou phosphonique et présentant au moins deux fonctions réactives à hydrogène labile, éventuellement

10 (a2) de motifs non ioniques dérivés d'au moins un composé monomère ou polymère non ionique présentant au moins deux fonctions réactives à hydrogène labile, et

(b) de motifs dérivés d'au moins un diisocyanate, étant entendu qu'au moins un type des motifs (a1) et (a2) est dérivé d'un polymère ayant une température de transition vitreuse (T_g), mesurée par analyse enthalpique différentielle, inférieure à 10 °C et
15 que ces séquences à T_g inférieure à 10 °C représentent de 20 à 90 % du poids total du polyuréthane.

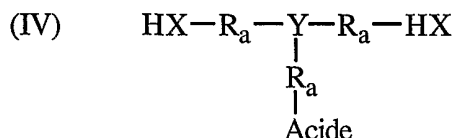
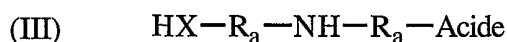
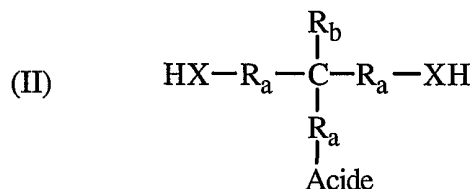
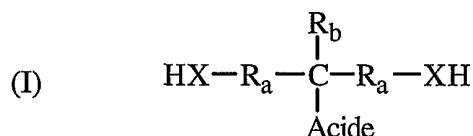
2. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les polymères à T_g basse
20 formant les motifs (a2) et/ou (a1) ont une température de transition vitreuse, mesurée par analyse enthalpique différentielle, inférieure à 0 °C et de préférence inférieure à -10 °C.

3. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une
25 des revendications 1 ou 2, caractérisés par le fait que les séquences à T_g inférieure à 10 °C représentent de 20 à 80 %, et de préférence de 20 à 70 % du poids total du polyuréthane.

4. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon une
30 des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils présentent une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 100 %, de préférence entre 20 et 100 % et en particulier entre 35 et 100 %.

5. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les motifs anioniques (a1) sont dérivés de composés correspondant à l'une des formules suivantes :

5



dans lesquelles

- 10 *Acide* représente un groupe acide sulfonique ou acide phosphonique, sous forme protonée ou salifiée,
- chaque R_a représente indépendamment une liaison directe ou un groupe alkylène en C_{1-6} , linéaire ou ramifié, cycloalkylène en C_{3-6} ou arylène, tous pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène et comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, P et S,
- 15 R_b représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, P et S,

Y représente un groupe cyclique en C_{5-10} , saturé, insaturé ou aromatique, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, P et S,

chaque X représente indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre
5 ou un groupe NH ou NR_c , où R_c représente un groupe alkyle en C_{1-6} .

6. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon la revendication 5, caractérisés par le fait que X représente un groupe NH
10 ou NR_c , où R_c représente un groupe alkyle en C_{1-6} .

7. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon la revendication 5, caractérisés par le fait que les composés de formule (I) à (IV) sont choisis parmi

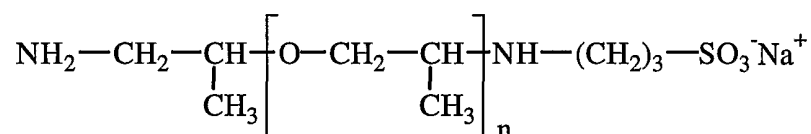
- l'acide 1,1-diaminométhanesulfonique,
- 15 - les acides diaminobenzène-sulfoniques,
- l'acide 1,1-di(hydroxyméthyl)-éthanesulfonique,
- l'acide 1,1-(dihydroxyéthyl)-éthanesulfonique,
- l'acide 1,1-di-(hydroxyméthyl)-propanesulfonique,
- l'acide 1,1-di-(hydroxyméthyl)méthanesulfonique,
- 20 - l'acide 1,1-di-(hydroxypropyl)éthanesulfonique,
- l'acide 1,1-di-(hydroxyoctyl)éthanesulfonique,
- l'acide 3-(2,3-dihydroxypropoxy)-propane-sulfonique,
- l'acide 3-[2,2-bis(hydroxyméthyl)butoxy]-2-méthyl-1-propane-sulfonique,
- 25 - l'acide 1,1-di(aminoéthyl)-éthanesulfonique,
- l'acide 1,1-diaminométhanesulfonique,
- l'acide 1,1-diaminopropanesulfonique,
- l'acide 1,2-diaminopropanesulfonique,
- l'acide 1,1-di-(mercaptoéthyl)éthane-sulfonique,
- 30 - l'acide 1,1-dimercaptométhanesulfonique,
- l'acide 1,1-dimercaptopropanesulfonique,
- l'acide 1,2-dimercaptohexanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxyméthyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxyéthyléthanesulfonique,

- l'acide 1-amino-1-hydroxyméthylpropanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxyméthylméthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxypropyléthanesulfonique,
- l'acide 2-amino-1-hydroxypropyléthanesulfonique,
- 5 - l'acide 1-amino-1-hydroxyoctyléthanesulfonique,
- l'acide 1-hydroxyméthyl-1-mercaptoéthanesulfonique,
- l'acide 1-hydroxyéthyl-2-mercaptoéthyléthanesulfonique,
- l'acide 1-hydroxyméthyl-1-mercaptopropanesulfonique,
- l'acide 1-hydroxypropyl-1-mercaptométhanesulfonique,
- 10 - l'acide 1-hydroxypropyl-1-mercaptoéthanesulfonique,
- l'acide 2-hydroxyéthyl-1-mercaptométhyléthanesulfonique,
- l'acide 1-hydroxybutyl-1-mercaptooctyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptométhyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptoéthyléthanesulfonique,
- 15 - l'acide 1-amino-1-mercaptométhylpropanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptométhylméthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptopropyléthane-sulfonique,
- l'acide 2-amino-1-mercaptopropyléthanesulfonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptooctyléthanesulfonique,
- 20 - l'acide 1-amino-1-mercaptopropyl-éthylphosphonique,
- l'acide dimercaptométhylphosphonique,
- l'acide dimercaptoéthylphosphonique,
- l'acide dimercaptopropylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-hydroxyméthyléthylphosphonique,
- 25 - l'acide 1-amino-1-(hydroxyéthyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(hydroxyméthyl)-propyl-phosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(hydroxyméthyl)méthyl-phosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(hydroxypropyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 2-amino-1-(hydroxypropyl)-éthyl-phosphonique,
- 30 - l'acide 1-amino-1-(hydroxyoctyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-hydroxyméthyl-1-mercaptopropylphosphonique,
- l'acide 1-hydroxyéthyl-2-(mercaptoéthyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-hydroxyméthyl-1-mercaptopropylphosphonique,
- l'acide 1-hydroxypropyl-1-mercaptométhylphosphonique,

- l'acide 1-hydroxypropyl-1-(mercaptobutyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 2-hydroxyéthyl-1-(mercaptométhyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-hydroxybutyl-1-(mercaptooctyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(mercaptométhyl)-éthylphosphonique,
- 5 - l'acide 1-amino-1-(mercaptoéthyl)-butylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-mercaptopropylphosphonique,
- l'acide 1-amino-1-(mercaptométhyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 1-amino-(mercaptopropyl)-éthylphosphonique,
- l'acide 2-amino-1-(mercaptopropyl)-éthylphosphonique, et
- 10 l'acide 1-amino-1-(mercaptooctyl)-butylphosphonique.

8. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés par le fait que les motifs anioniques (a1) sont dérivés d'un polymère de formule

15



dans laquelle n est compris entre 2 et 100.

20 9. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les motifs non ioniques (a2) sont dérivés de composés monomères choisis parmi le néopentylglycol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-butanediol et l'aminoéthanol.

25

10. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisés par le fait que les motifs non ioniques (a2) sont dérivés de polymères choisis parmi les polyéthers, les polyesters, les polysiloxanes, les copolymères d'éthylène et de butylène, les polycarbonates, les poly(méth)acrylate

30 d'alkyle ou les polymères fluorés.

11. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon la revendication 10, caractérisés par le fait que les polymères formant les motifs non ioniques (a2) ont une masse molaire moyenne en poids comprise entre 200 et 10 000, de préférence entre 400 et 5000.

5

12. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon la revendication 10 ou 11, caractérisés par le fait que les motifs non ioniques (a2) sont dérivés de poly(tétraméthylène oxyde).

10

13. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les motifs (b) sont dérivés de diisocyanates choisis parmi le méthylènediphényldiisocyanate, le méthylènedicyclohexanediisocyanate, l'isophoronediiisocyanate, le toluènediisocyanate, le

15

14. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les motifs (a1) représentent de 1 à 90 %, de préférence de 5 à 60 % en poids, les motifs (a2) représentent de 0 à 90 %, de préférence de 40 à 70 % en poids du polymères total, les motifs (b) étant présents en une quantité essentiellement stoechiométrique par rapport à la somme des motifs (a1) et (a2).

20

15. Polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que leur taux de charges anioniques est compris entre 0,1 et 15 méq/g, de préférence entre 0,1 et 10 méq/g, et tout particulièrement entre 0,1 et 5 méq/g de polyuréthane.

25

30

16. Composition cosmétique contenant au moins un polyuréthane anionique à caractère élastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

17. Composition cosmétique selon la revendication 16, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une laque pour cheveux et qu'elle contient de 0,5 à 15 % en poids de polyuréthane anionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

5

18. Composition cosmétique selon la revendication 16, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un vernis à ongles et qu'elle contient de 0,5 à 40 % en poids de polyuréthane anionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

10

19. Composition cosmétique selon la revendication 16, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage de la peau, des lèvres et des phanères et qu'elle contient de 0,5 à 20 % en poids de polyuréthane anionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

15

20. Utilisation des polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une des revendications 1 à 15 dans une laque de cheveux.

20

21. Utilisation des polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une des revendications 1 à 15 dans un vernis à ongles.

25

22. Utilisation des polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une des revendications 1 à 15 pour former un film protecteur sur les ongles.

30

23. Utilisation des polyuréthannes anioniques à caractère élastique selon l'une des revendications 1 à 15 dans une composition de maquillage de la peau, des lèvres et des phanères.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 02/00703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/38 C08G18/48 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 528 323 A (LORENZ OTTO ET AL) 9 July 1985 (1985-07-09) column 1, line 66 -column 2, line 24 column 4, line 55 -column 5, line 7 example 1; table 2 ----	1-6,9-15
X	US 4 108 814 A (REIFF HELMUT ET AL) 22 August 1978 (1978-08-22) page 2, line 17 -page 6, line 30 example 1 ----	1,5,6, 10,11, 13,14
A	DE 42 25 045 A (BASF AG) 3 February 1994 (1994-02-03) cited in the application page 2, line 46 -page 4, line 46 page 8; example 4 -----	1,10,11, 13,14, 16,17,20



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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

27 May 2002

Date of mailing of the international search report

06/06/2002

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

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No

PCT/FR 02/00703

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4528323	A	09-07-1985	DE 3216567 A1 DE 3361764 D1 EP 0093911 A1	10-11-1983 20-02-1986 16-11-1983
US 4108814	A	22-08-1978	DE 2446440 A1 BE 833823 A1 CA 1061043 A1 ES 441321 A1 FR 2286154 A1 GB 1462597 A IT 1047095 B JP 983375 C JP 51060294 A JP 54016998 B NL 7511315 A , B,	08-04-1976 25-03-1976 21-08-1979 16-03-1977 23-04-1976 26-01-1977 10-09-1980 22-01-1980 26-05-1976 26-06-1979 30-03-1976
DE 4225045	A	03-02-1994	DE 4225045 A1 CA 2140665 A1 DE 59307474 D1 DE 59309565 D1 WO 9403510 A1 EP 0656021 A1 EP 0779310 A2 ES 2107673 T3 ES 2130860 T3 JP 7509741 T US 6372876 B1	03-02-1994 17-02-1994 06-11-1997 10-06-1999 17-02-1994 07-06-1995 18-06-1997 01-12-1997 01-07-1999 26-10-1995 16-04-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C Internationale No
PCT/FR 02/00703

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G18/08 C08G18/38 C08G18/48 A61K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08G A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 528 323 A (LORENZ OTTO ET AL) 9 juillet 1985 (1985-07-09) colonne 1, ligne 66 -colonne 2, ligne 24 colonne 4, ligne 55 -colonne 5, ligne 7 exemple 1; tableau 2 ----	1-6, 9-15
X	US 4 108 814 A (REIFF HELMUT ET AL) 22 août 1978 (1978-08-22) page 2, ligne 17 -page 6, ligne 30 exemple 1 ----	1, 5, 6, 10, 11, 13, 14
A	DE 42 25 045 A (BASF AG) 3 février 1994 (1994-02-03) cité dans la demande page 2, ligne 46 -page 4, ligne 46 page 8; exemple 4 -----	1, 10, 11, 13, 14, 16, 17, 20

☐ 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
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 mai 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/06/2002

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

Neugebauer, U

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No
PCT/FR 02/00703

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4528323 A	09-07-1985	DE 3216567 A1	10-11-1983
		DE 3361764 D1	20-02-1986
		EP 0093911 A1	16-11-1983
US 4108814 A	22-08-1978	DE 2446440 A1	08-04-1976
		BE 833823 A1	25-03-1976
		CA 1061043 A1	21-08-1979
		ES 441321 A1	16-03-1977
		FR 2286154 A1	23-04-1976
		GB 1462597 A	26-01-1977
		IT 1047095 B	10-09-1980
		JP 983375 C	22-01-1980
		JP 51060294 A	26-05-1976
		JP 54016998 B	26-06-1979
DE 4225045 A	03-02-1994	NL 7511315 A ,B,	30-03-1976
		DE 4225045 A1	03-02-1994
		CA 2140665 A1	17-02-1994
		DE 59307474 D1	06-11-1997
		DE 59309565 D1	10-06-1999
		WO 9403510 A1	17-02-1994
		EP 0656021 A1	07-06-1995
		EP 0779310 A2	18-06-1997
		ES 2107673 T3	01-12-1997
		ES 2130860 T3	01-07-1999
		JP 7509741 T	26-10-1995
		US 6372876 B1	16-04-2002