

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 886 152**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **05 51410**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 31/17** (2006.01), A 61 K 8/72, 8/40, 834/00, 8/
06, A 61 P 17/00, A 61 Q 19/00, 5/00, 1/14

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.05.05.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.12.06 Bulletin 06/48.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : FONOLLA MORENO ANGELES.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITION SOUS FORME D'UNE EMULSION HUILE-DANS-EAU ET SES UTILISATIONS NOTAMMENT
COSMÉTIQUES.

⑤7 La présente demande se rapporte à une composition
pour application topique, sous forme d'émulsion huile-dans-
eau comprenant une phase huileuse dispersée dans une
phase aqueuse, caractérisée en ce qu'elle contient (i) plus
de 10 % de phase huileuse, (ii) au moins 5 % d'un ou plu-
sieurs polyols, (iii) au moins un tétrapolymère d'acide mé-
thacrylique, de méthacrylate de méthyle, d'acrylate de
butyle, et de (méth)acrylate d'alkyles en C₁₆-C₂₀, et (iv) au
moins un homopolymère comportant des motifs acide 2-
acrylamido 2-méthylpropane sulfonique.

La composition obtenue présente de bonnes qualités
cosmétiques et donne une bonne hydratation de la peau.
Elle peut être utilisée notamment dans le domaine cosméti-
que, en particulier pour le soin, le démaquillage et/ou le net-
toyage de la peau ou des cheveux..

FR 2 886 152 - A1



Composition sous forme d'une émulsion huile-dans-eau et ses utilisations notamment cosmétiques

5 La présente demande se rapporte à une composition sous forme d'émulsion huile-dans-eau contenant deux polymères particuliers, et à l'utilisation de la dite composition, notamment pour le soin, le démaquillage et/ou le nettoyage de la peau du corps ou du visage, y compris des lèvres et/ou des yeux (paupières), et aussi pour le soin ou le nettoyage des cheveux.

10 Pour diverses raisons liées en particulier à un meilleur confort d'utilisation (douceur, émollience et autres), les compositions cosmétiques actuelles se présentent le plus souvent sous la forme d'une émulsion du type huile-dans-eau (H/E) constituée d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase
15 discontinue dispersée huileuse ou d'une émulsion du type eau-dans-huile (E/H) constituée d'une phase continue dispersante huileuse et d'une phase discontinue dispersée aqueuse. Les émulsions H/E sont les plus demandées dans le domaine cosmétique du fait qu'elles comportent comme phase externe, une phase aqueuse, ce qui leur confère, lors de l'application sur la peau, un toucher plus frais, moins gras et plus léger que les émulsions E/H.

20 Par ailleurs, on souhaite de plus en plus disposer de compositions cosmétiques ayant des propriétés hydratantes car on sait que la peau a tendance à se dessécher du fait de facteurs environnementaux (pollution, vent, froid, air conditionné), psychologiques (fatigue, stress) ou hormonaux (ménopause). Or, il
25 est important que la peau soit bien hydratée et ne subisse pas de perte en eau risquant d'entraîner un flétrissement et un dessèchement de la peau.

Pour avoir des compositions cosmétiques ayant un très bon effet hydratant et que cet effet soit rémanent, il faut que ces compositions contiennent un pourcentage
30 élevé à la fois de la phase huileuse (appelée aussi phase grasse) et des polyols généralement présents dans la phase aqueuse.

Toutefois, il est bien connu que les propriétés cosmétiques des émulsions H/E contenant une quantité importante de polyols (notamment plus de 5%) sont
35 décevantes, du fait que les polyols, malgré leurs propriétés hydratantes avantageuses, présentent l'inconvénient d'avoir un effet très collant après application. En outre, une composition contenant une proportion importante de glycols et en plus, une quantité importante de phase grasse (notamment plus de 10 %) a des propriétés cosmétiques médiocres pendant et après application. En
40 effet, ces compositions sont très visqueuses et sont lourdes à l'application sur la peau ; elles ne sont pas glissantes et elles ne s'appliquent pas de façon homogène. Par ailleurs, elles pénètrent lentement et manquent d'effet frais bien que la phase aqueuse soit la phase externe. En outre, après application du produit sur la peau, soit le confort n'est pas totalement acceptable (effet collant ou
45 peau qui tire) soit les compositions laissent sur la peau, un film huileux désagréable.

Il subsiste donc le besoin de disposer d'émulsions H/E ayant de bonnes propriétés hydratantes, notamment grâce à la présence simultanée de proportions
50 importantes de phase huileuse et de polyols, surmontant les difficultés de l'art

antérieur, c'est-à-dire qui soient cosmétiquement agréables, donnent un effet frais et un toucher qui ne soit ni collant ni gras.

5 La demanderesse a découvert, de manière surprenante et inattendue, que l'utilisation d'une association de certains tétrapolymères acryliques et de polymères d'acrylamide particuliers permettait de satisfaire ce besoin. On peut ainsi obtenir des émulsions huile-dans-eau, agréables à utiliser, tout en ayant de bonnes propriétés hydratantes et contenant de fortes proportions de phase huileuse et de polyols.

10

Ainsi, la présente invention concerne une composition pour application topique, sous forme d'émulsion huile-dans-eau comprenant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée par le fait qu'elle contient (i) plus de 10 % de phase huileuse, (ii) au moins 5 % d'un ou plusieurs polyols, (iii) au moins un 15 tétrapolymère d'acide méthacrylique, de méthacrylate de méthyle, d'acrylate de butyle et de (méth)acrylate d'alkyles en C₁₆-C₂₀, et (iv) au moins un homopolymère comportant des motifs acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique.

20 Cette composition est adaptée à une application topique sur la peau et comprend donc un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau et/ou les phanères. Il s'agit de préférence d'un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, 25 tiraillements, rougeurs), susceptibles de détourner la consommatrice d'utiliser cette composition. Cette composition peut constituer notamment une composition cosmétique ou dermatologique.

Tétrapolymère

30 Le tétrapolymère utilisé selon l'invention comprend comme monomères, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle et un (méth)acrylate d'alkyles en C₁₆-C₂₀. Il contient de préférence (a) de 0,5 à 10 % en poids, avantageusement de 1 à 2 % en poids, d'acide méthacrylique ; (b) de 25 à 90 % en poids, avantageusement de 10 à 40 % en poids, de méthacrylate de 35 méthyle ; (c) de 10 à 90 % en poids, avantageusement de 30 à 50 % en poids, d'acrylate de butyle ; et (d) de 25 à 75 % en poids, avantageusement de 25 à 35 % en poids, de (méth)acrylate d'alkyles en C₁₆-C₂₀. Le total de (a) + (b) + (c) + (d) fait 100 %.

40 Par "(méth)acrylates d'alkyles en C₁₆-C₂₀ », on entend un ou plusieurs monomères constitués d'acrylate d'alkyle ou de méthacrylate d'alkyle ou d'un mélange d'acrylate d'alkyle et de méthacrylate d'alkyle, dont la chaîne alkyle renferme de 16 à 20 atomes de carbone. Il s'agit de préférence d'un mélange de monomères, constitué d'acrylate d'alkyles en C₁₆, C₁₈ et C₂₀ et de méthacrylate 45 d'alkyles en C₁₆, C₁₈ et C₂₀. Les (méth)acrylates d'alkyles utilisés dans la composition de l'invention comprennent de préférence de 25 à 35,% en poids de méthacrylate de cétyle, de 55 à 65,% en poids d'acrylate de stéaryle et de 5 à 15,% en poids d'acrylate d'eicosyle.

Des tétrapolymères tels que définis précédemment, ainsi que leur procédé de préparation, sont en particulier décrits dans la demande US 2003/0021847.

5 Ces tétrapolymères peuvent être préparés par polymérisation en émulsion des monomères indiqués ci-dessus en présence d'un initiateur de radicaux libres tel que le peroxyde d'hydrogène, le tert-butyl hydroperoxyde, ou le persulfate de sodium, potassium, lithium ou ammonium, l'initiateur étant éventuellement combiné à un agent réducteur pour former un système redox et à un catalyseur constitué d'un métal de transition tel qu'un sel de cuivre ou de fer. La réaction
10 peut par exemple être effectuée à une température comprise entre 10 et 120°C, de préférence voisine de 85°C, pendant une durée approximative de trois heures.

Un tétrapolymère de ce type est en particulier disponible auprès de la société ROHM & HAAS sous la dénomination commerciale Allianz OPT sous forme de
15 dispersion hydroglycolique à 48% de matière active.

La quantité de tétrapolymère (en matière active) dans la composition selon l'invention peut aller par exemple de 0,1 à 5 % en poids, de préférence de 0,2 à 5 % en poids, mieux de 0,2 à 2 % en poids et encore mieux de 0,5 à 1 % en poids
20 de tétrapolymère, par rapport au poids total de la composition.

Le tétrapolymère est généralement introduit dans l'émulsion après formation de l'émulsion quand celle-ci contient un émulsionnant, et généralement après l'introduction de l'homopolymère comportant des motifs acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique. Quand l'émulsion ne contient pas d'émulsionnant, le
25 tétrapolymère peut être introduit avant formation de l'émulsion.

Homopolymère comportant des motifs acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique

30 Les homopolymères comportant des motifs acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique (ou homopolymères d'AMPS) utilisés dans la composition de l'invention sont hydrosolubles ou hydrodispersibles ou gonflables dans l'eau. Le terme « homopolymère » signifie que ce sont des polymères qui ne comportent que des motifs AMPS, et, s'ils sont réticulés, un ou plusieurs agents de réticulation.
35

De façon préférentielle, les homopolymères d'AMPS conformes à l'invention peuvent être neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniacque) ou une base organique telle que la mono-, di- ou
40 tri-éthanolamine, un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et les mélanges de ces composés. Ils sont généralement neutralisés. On entend dans la présente invention par « neutralisés », des polymères totalement ou pratiquement totalement neutralisés, c'est-à-dire neutralisés à au moins 90 %.

45 Les polymères utilisés dans la composition de l'invention ont généralement un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole, de préférence allant de 20 000 à 5 000 000 et plus préférentiellement encore de 100 000 à 1 500 000 g/mole.

50

Ces polymères selon l'invention peuvent être réticulés ou non réticulés.

5 Lorsque les polymères sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

10 On peut citer par exemple comme agents de réticulation, le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le di(méth)acrylate de d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, la triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétra-allyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers
15 d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

20 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'agent de réticulation est choisi parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation va en général de 0,01 à 10 % en mole et plus particulièrement de 0,2 à 2 % en mole par rapport au polymère.

25 Les homopolymères d'AMPS préférés pour être utilisés dans la composition de l'invention sont réticulés et neutralisés, et ils peuvent être obtenus selon le procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

(a) on disperse ou on dissout l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique sous forme libre dans une solution de tertio-butanol ou d'eau et de tertio-butanol ;

30 (b) on neutralise la solution ou la dispersion de monomère obtenue en (a) par une ou plusieurs bases minérales ou organiques, de préférence l'ammoniaque NH_3 , dans une quantité permettant d'obtenir un taux de neutralisation des fonctions acides sulfoniques du polymère allant de 90 à 100% ;

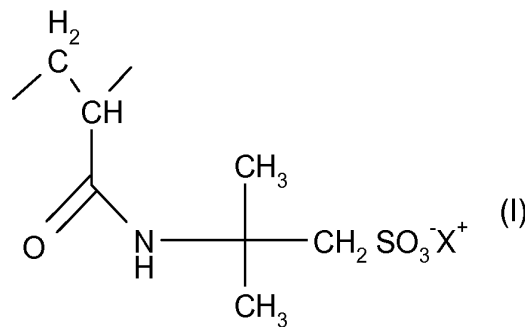
35 (c) on ajoute à la solution ou dispersion obtenue en (b), le ou les monomères réticulants ;

40 (d) on effectue une polymérisation radicalaire classique en présence d'amorceurs de radicaux libres à une température allant de 10 à 150°C ; le polymère précipitant dans la solution ou la dispersion à base de tertio-butanol.

Les homopolymères d'AMPS plus particulièrement préférés sont en général caractérisés par le fait qu'ils comprennent, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (I) suivante :

45



5 dans laquelle X^+ désigne un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium, au plus 10% mol des cations X^+ pouvant être des protons H^+ ;

10 b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux double-liaison oléfiniques ; les proportions en poids étant définis par rapport au poids total du polymère.

15 Les homopolymères utilisés selon l'invention et plus particulièrement préférés comprennent de 98 à 99,5 % en poids de motifs de formule (I) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.

20 Comme homopolymères de ce type, on peut citer notamment l'homopolymère réticulé et neutralisé d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, commercialisé par la société Clariant sous la dénomination commerciale « Hostacerin AMPS » (nom CTFA : ammonium polyacryldimethyltauramide).

25 Les homopolymères d'AMPS, utilisés dans la composition conforme à l'invention sont généralement présents dans des quantités (en matière active) allant de 0,1 à 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 5 % en poids, mieux de 0,5 à 3 % en poids et encore mieux de 1 à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 L'homopolymère d'AMPS est de préférence introduit dans la phase aqueuse de l'émulsion quand l'émulsion ne contient pas d'émulsifiant. Si l'émulsion contient un émulsifiant, l'homopolymère d'AMPS est généralement introduit dans l'émulsion après formation de l'émulsion.

30 Polyols

35 La composition selon l'invention contient au moins 5 % de polyols. Par "polyol", il faut comprendre toute molécule organique comportant au moins deux groupements hydroxyle libres. Comme polyols, on peut citer par exemple la glycérine ; les glycols comme le butylène glycol, le propylène glycol, l'isoprène glycol, et les polyéthylène glycols comme le PEG-8 ; le sorbitol ; les sucres comme le glucose ; et leurs mélanges. Comme polyols, on utilise de préférence dans la composition de l'invention, la glycérine, le propylène glycol et leurs mélanges.

40 La quantité de polyol(s) dans la composition de l'invention est d'au moins 5 % en poids par rapport au poids total de la composition, et elle peut aller par exemple de

5 à 20 % en poids, de préférence de 7 à 15 % en poids et mieux de 7 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Phase huileuse

5 La phase huileuse est une phase grasse contenant au moins un corps gras choisi parmi les huiles liquides à température ambiante (20-25°C), volatiles ou non, les gommes et les corps gras pâteux, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, et leurs mélanges. Ces corps gras sont physiologiquement acceptables.

10

La phase huileuse peut comprendre aussi tout additif habituel liposoluble ou lipodispersible.

15 De préférence, la phase huileuse contient au moins une huile, plus particulièrement au moins une huile cosmétique. On entend par "huile" un corps gras liquide à la température ambiante (25°C).

Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

20

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple, les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de

25

noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de coriandre, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité;

30

- les esters et les éthers de synthèse, notamment esters et éthers d'acides gras, comme les huiles de formules R^1COOR^2 et R^1OR^2 dans laquelle R^1 représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et R^2 représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle (ou palmitate d'octyle), le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le myristate d'éthyl-2 hexyle (ou myristate d'octyle), le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle, l'adipate de di-isopropyle, l'adipate de di-octyle, l'hexanoate d'éthyl-2 hexyle, le laurate d'éthyle, le myristate de méthyle,

35

l'octanoate d'octyldodécyle, le néopentanoate d'isodécyle, le myristate d'éthyle, le propionate de myristyle, l'éthyl-2 hexanoate d'éthyl-2 hexyle, l'octanoate d'éthyl-2

40

hexyle, le caprate/caprylate d'éthyl-2 hexyle, le palmitate de méthyle, le myristate de butyle, le myristate d'isobutyle, le palmitate d'éthyle, le laurate d'isohexyle, le laurate d'hexyle, l'isostéarate d'isopropyle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le

45

diisostéaryl-malate, le citrate de triisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de diéthylèneglycol ; les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythrytle ; l'ester d'acide benzoïque et d'alcools en C₁₂-C₁₅ (nom CTFA :

50

C₁₂-15 Alkyl Benzoate), et leurs mélanges ;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, l'isohexadecane, l'isododecane, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de Parléam® ;
- 5 - les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ;
- les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les huiles de silicone volatiles, en particulier les
- 10 cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que le cyclohexadiméthylsiloxane et le cyclopentadiméthylsiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones
- 15 phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl-siloxanes, les diphényl-diméthicones, les diphénylméthylidiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;
- leurs mélanges.

- 20 Le choix des huiles est fait notamment en fonction du but recherché. Ainsi, les triglycérides et les huiles végétales telles que l'huile d'abricot ou l'huile d'olive sont privilégiés pour les compositions destinées aux peaux sèches tandis que les esters d'acide gras, plus légers, sont privilégiés pour les compositions destinées aux peaux normales à mixtes.

- 25 Les autres corps gras pouvant être présents dans la phase huileuse sont par exemple les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique ; les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou
- 30 les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de polyméthylène, les cires de Fischer-Tropsch ; les gommes telles que les gommes de silicone (diméthiconol) ; les résines de silicone telles que la trifluorométhyl-C1-4-alkyldiméthicone et la Trifluoropropyl-diméthicone, et les élastomères de silicone comme les produits
- 35 commercialisés sous les dénominations "KSG" par la société Shin-Etsu, sous la dénomination "Trefil" par la société Dow Corning ou sous les dénominations "Gransil" par la société Grant Industries, et leurs mélanges.

- 40 Ces corps gras peuvent être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés, par exemple de consistance ou de texture, souhaitées.

- 45 La quantité de phase huileuse dans la composition de l'invention est supérieure à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition. Elle peut aller par exemple de 11 à 50 % en poids, de préférence de 12 à 40 % en poids, mieux de 15 à 40 % en poids et encore mieux de 15 à 35 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Phase aqueuse

La phase aqueuse contient de l'eau et au moins 5 % en poids de polyols par rapport au poids totale de la composition. Elle peut contenir aussi éventuellement un ou plusieurs composés miscibles à l'eau ou au moins en partie miscibles à l'eau, comme les mono-alcools inférieurs, c'est-à-dire les alcools monohydriques comportant de 2 à 6 atomes de carbone, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; et les cétones comportant de 3 à 46 atomes de carbone, liquides à température ambiante. Par "température ambiante", il faut comprendre une température d'environ 25°C, à pression atmosphérique normale (760 mm de Hg).

10

La phase aqueuse peut comprendre aussi tout additif habituel hydrosoluble ou hydrodispersible. Elle peut contenir aussi les homopolymères d'AMPS et le tétrapolymère utilisés selon l'invention. Toutefois, ceux-ci sont généralement ajoutés après obtention de l'émulsion, sauf si l'émulsion est exempte d'émulsionnant classique et est stabilisée par l'homopolymère d'AMPS.

15

La phase aqueuse (y compris avec les polyols et autres composés hydrosolubles ou hydrodispersibles) peut représenter de 50 à 88 % en poids, de préférence de 60 à 85 % en poids, mieux de 65 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

20

Emulsionnants

La composition selon l'invention peut contenir un ou plusieurs émulsionnants adaptés pour la préparation des émulsions H/E. Ces émulsionnants ont généralement un HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) supérieur à 10 et de préférence supérieur à 11, par exemple allant de 11 à 15. Ce sont de préférence des émulsionnants non ioniques.

25

Comme émulsionnants de ce type, on peut citer notamment les esters d'acide gras et de polyéthylène glycol, les esters de polyol et d'acide gras oxyéthylénés, les éthers d'alcool gras et de polyéthylène glycol, les esters de sucres, oxyéthylénés ou non, les esters de sorbitan, les éthers de sucre, et leurs mélanges.

30

Comme esters d'acide gras et de polyéthylène glycol, on peut citer par exemple les stéarates de polyéthylène glycol comme le stéarate de PEG-100, le stéarate de PEG-50 et le stéarate de PEG-40, le PEG-8 isostearate (ou isostéarate de polyéthylène 400) tel que le produit commercialisé sous le nom Prisorine 3644 par la société UNIQEMA, le PEG-10 isostearate, le PEG-12 isostearate, le PEG-15 isostearate, et leurs mélanges.

40

Comme esters de polyol et d'acide gras oxyéthylénés, on peut citer les esters de sorbitan et d'acides gras oxyéthylénés comprenant par exemple de 20 à 100 motifs d'oxyde d'éthylène (OE), comme par exemple ceux commercialisés sous les dénominations commerciales Tween 20 ou Tween 60 par la société Uniqema, et comme le PEG-20 sorbitan triisostearate ; les esters de glycérol et d'acide gras, comme le PEG-15 glyceryl isostearate tel que le produit commercialisé sous le nom Oxypon 2145 par la société Zschimmer Schwarz, et leurs mélanges.

45

Comme éther d'alcool gras et de polyéthylène glycol, on peut citer par exemple l'isostearéth-10 tel que le produit commercialisé sous le nom Arosurf 66E10 par la société Witco.

- 5 Comme esters de sucres, oxyéthylénés ou non oxyéthylénés, on peut citer par exemple le stéarate de sucrose et le PEG-20 méthylglucose sesquistéarate.

Comme esters de sorbitan, on peut citer par exemple le palmitate de sorbitan commercialisé sous la dénomination Span 40 par la société Uniqema.

10

Comme éthers de sucre, on peut citer notamment les alkylpolyglucosides et notamment ceux commercialisés sous les dénominations Montanov par la société Seppic, comme le Montanov 202 (mélange d'alcool arachidylque, d'alcool béhénylique et d'arachidyl glucoside), le Montanov 68 (mélange de cétylstéaryl glucoside et d'alcools céylique et stearylique).

15

On peut utiliser aussi des mélanges contenant ces émulsionnants comme par exemple le mélange de stéarate de glycéryle et de stéarate de PEG-100 (nom CTFA: Glyceryl Stearate / PEG-100 Stearate) commercialisé sous la dénomination Arlacel 165 par la société Uniqema et sous la dénomination SIMULSOL 165 par la société Seppic.

20

On peut ajouter à ces émulsionnants, des co-émulsionnants tels que par exemple les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leurs mélanges (alcool cétéarylique), l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol ou l'alcool oléique.

25

Le ou les émulsionnants sont en une quantité appropriée pour permettre la formation de l'émulsion et participer aussi à la qualité du toucher de l'émulsion. La quantité d'émulsionnant(s) peut aller par exemple de 0,5 à 5 % en poids, et de préférence de 1 à 4 % en poids et mieux de 2 à 4 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30

On peut aussi préparer des émulsions exemptes d'émulsionnant ou contenant une quantité d'émulsionnant insuffisante pour assurer la formation de l'émulsion, par exemple moins de 0,5 % du poids total de la composition. La stabilité de l'émulsion est alors assurée en utilisant des composés appropriés, soit en utilisant par exemple des polymères tels que l'homopolymère d'AMPS utilisé dans la composition de l'invention, ou des polymères amphiphiles tels que les copolymères d'alkyl-C10-C30-acrylates comme ceux commercialisés sous la dénomination Pemulen par la société Noveon, soit encore en utilisant des particules fines permettant la préparation d'émulsions désignées sous le nom « émulsions de Pickering ». Ces particules fines sont des particules ayant une taille de particules inférieure à 100 µm et plus particulièrement inférieure à 50 µm. Ce sont des particules ayant des propriétés amphiphiles. Comme particules fines de ce type, on peut citer par exemple les particules amphiphiles d'oxydes métalliques, notamment celles à base de dioxyde de titane telles que celles commercialisées sous la dénomination Eusolex T-2000 par la société Merck, à base d'oxyde de zinc telles que celles commercialisées sous la dénomination Z-cote et Z-cote HP1 par la société BASF, et à base d'oxyde de fer.

35

40

45

50

Additifs

De façon connue, la composition pour application topique de l'invention peut contenir également un ou plusieurs des adjuvants habituels dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Comme adjuvants, on peut citer par exemple, les actifs, les conservateurs, les antioxydants, les parfums, les solvants, les sels, les charges, les matières colorantes, les agents basiques (triéthanolamine, diéthanolamine, hydroxyde de sodium) ou acides (acide citrique), et encore les vésicules lipidiques ou tout autre type de vecteur (nanocapsules, microcapsules, etc...), et leurs mélanges. Ces adjuvants sont utilisés dans les proportions habituelles dans le domaine cosmétique, et par exemple de 0,01 à 30 % du poids total de la composition, et ils sont, selon leur nature, introduits dans la phase aqueuse de la composition ou dans la phase huileuse, ou encore dans des vésicules ou tout autre type de vecteur. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour l'émulsion de l'invention.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition contient une ou plusieurs charges. Comme charges qui peuvent être utilisées dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, les pigments tels que les oxydes de titane, de zinc ou de fer et les pigments organiques ; le kaolin ; la silice ; le talc ; le nitrure de bore ; les poudres organiques de préférence sphériques ; les fibres ; et leurs mélanges. Comme poudres organiques, on peut citer par exemple les poudres de polyamide et notamment les poudres de Nylon® telles que Nylon-1 ou Polyamide 12, vendues sous les dénominations ORGASOL par la société Atochem ; les poudres de polyéthylène ; le Téflon® ; les microsphères à base de copolymères acryliques, telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/ methacrylate de lauryle vendues par la société Dow Corning sous la dénomination de POLYTRAP ; les poudres expansées telles que les microsphères creuses et notamment, les microsphères commercialisées sous la dénomination EXPANCEL par la société Kemanord Plast ou sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société Matsumoto ; les microbilles de résine de silicone telles que celles commercialisées sous la dénomination TOSPEARL par la société Toshiba Silicone ; les microsphères de polyméthacrylate de méthyle, commercialisées sous la dénomination MICROSHERE M-100 par la société Matsumoto ou sous la dénomination COVABEAD LH85 par la société Wackherr ; les poudres de copolymère éthylène-acrylate, comme celles commercialisées sous la dénomination FLOBEADS par la société Sumitomo Seika Chemicals ; les poudres de polyuréthane comme la poudre de copolymère hexaméthylène diisocyanate/triméthylol hexyllactone commercialisée sous la dénomination PLASTIC POWDER D 400 par la société Toshiki Pigment ; les particules de copolymère siliconé comme celles en dispersion aqueuse commercialisées sous la dénomination HMW 2220 par la société Dow Corning (nom CTFA : divinyl diméthicone / diméthicone / C₁₂-C₁₃ Pareth-3 / C₁₂-C₁₃ Pareth-23) ; les poudres de matériaux organiques naturels tels que les poudres d'amidon, notamment d'amidons de maïs, de blé ou de riz, réticulés ou non, telles que les poudres d'amidon réticulé par l'anhydride octénylsuccinate, commercialisées sous la dénomination DRY-FLO par la société National Starch.

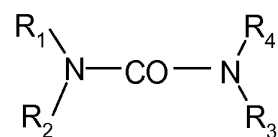
50

Comme fibres, on peut citer par exemple les fibres de polyamide, telles que notamment les fibres de Nylon 6 (ou Polyamide 6) (nom INCI : Nylon 6), de Nylon 6,6 (ou Polyamide 66) (Nom INCI : Nylon 66) ou telles que les fibres de poly-p-phénylène téréphtamide ; et leurs mélanges. Ces charges peuvent être présentes dans des quantités allant de 0 à 20 % en poids et de préférence de 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Quand les charges sont présentes, leur quantité peut aller par exemple de 0,1 à 7 % en poids et de préférence de 0,2 à 5 et mieux de 0,3 à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Comme actifs utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, les enzymes (par exemple lactoperoxydase, lipase, protéase, phospholipase, cellulases) ; les flavonoïdes ; les agents hydratants tels que les hydrolysats de protéines, le hyaluronate de sodium ou le mélange NMF [principalement constitué d'acides aminés (65%), d'acides organiques (21%), d'ions (8%), d'urée (4%) et de sucres (2%)] ; les anti-inflammatoires ; les oligomères procyanidoliques ; les vitamines comme la vitamine A (rétinol), la vitamine E (tocophérol), la vitamine K, la vitamine C (acide ascorbique), la vitamine B5 (panthénol), la vitamine B3 ou PP (niacinamide), les dérivés de ces vitamines (notamment esters) et leurs mélanges ; les agents kératolytiques et/ou desquamants tels que l'acide salicylique et ses dérivés, les alpha-hydroxyacides comme l'acide lactique et l'acide glycolique et leurs dérivés ; l'urée ; la caféine ; les actifs apaisants tels que les extraits de rosa gallica, le bisabolol, la menthe (mentha piperita), le sulfate de dextran, l'escine ; les actifs antioxydants tels que l'acétate de tocopheryl, l'acide L-2-oxothiazolidine 4-carboxylique ou ses sels ou esters ; les actifs anti-bactériens comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphenyl éther (ou triclosan), le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (ou triclocarban) ; les agents tenseurs tels que les polymères synthétiques, les protéines végétales, les polysaccharides d'origine végétale sous forme ou non de microgels, les amidons, les dispersions de cires, les silicates mixtes et les particules colloïdales de charges inorganiques ; les céramides ; les agents matifiants ; les agents anti-rides ; les huiles essentielles ; et leurs mélanges ; et tout actif approprié pour le but final de la composition.

Comme actifs, on peut utiliser aussi les composés d'urée hydroxylés de formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1-C4 ou un groupe hydroxyalkyle en C2-C6 pouvant contenir de 1 à 5 groupes hydroxyles, où au moins un des radicaux R_1 à R_4 représente un groupe hydroxyalkyle, ainsi que leurs sels, leurs solvats, et leurs isomères.

Comme composés de formule (II) préférés, on peut citer le N-(2-hydroxyéthyl)-urée ; le N-(2-hydroxypropyl)-urée ; le N-(3-hydroxypropyl)-urée ; le N-(2,3-dihydroxypropyl)-urée ; le N-(2,3,4,5,6-pentahydroxyhexyl)-urée ; le N-méthyl-N-(1,3,4,5,6-pentahydroxy-2-hexyl)-urée ; le N-méthyl-N'-(1-hydroxy-2-méthyl-2-propyl)-urée ; le N-(1-hydroxy-2-méthyl-2-propyl)-urée ; le N-(1,3-dihydroxy-2-propyl)-urée ; le N-(tris-hydroxyméthyl-méthyl)-urée ; le N-éthyl-N'-(2-hydroxyéthyl)-urée ; le N,N-bis-(2-hydroxyéthyl)-urée ; le N,N'-bis-(2-hydroxyéthyl)-urée ; le N,N-bis-(2-hydroxypropyl)-urée ; le N,N'-Bis-(2-hydroxypropyl)-urée ; le N,N-Bis-(2-hydroxyéthyl)-N'-propyl-urée ; le N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-N'-(2-hydroxyéthyl)-urée ; le N-tert.Butyl-N'-(2-(hydroxyéthyl)-N'-(2-(hydroxypropyl)- urée ; le N-(1,3-dihydroxy-2-propyl)-N'-(2-hydroxyéthyl)-urée ; le N,N-Bis-(2-hydroxyéthyl)-N',N'-diméthyl-urée ; le N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxyéthyl)-urée ; le N',N'-Bis-(2-hydroxyéthyl)-N',N'-bis-(2-hydroxypropyl)-urée ; et leurs mélanges.

De préférence, le composé de formule (II) est le N-(2-hydroxyéthyl)-urée, qui est disponible dans le commerce, sous forme de mélange à 50% en poids dans l'eau, auprès de la société National Starch sous la dénomination commerciale Hydrovance®.

Les compositions de l'invention sont préparées selon les procédés habituels de préparation des émulsions H/E. Comme indiqué ci-dessus, les polymères sont ajoutés après préparation de l'émulsion si celle-ci contient un émulsionnant, l'homopolymère d'AMPS étant généralement mis en premier, et le tétrapolymère ensuite, et, si l'émulsion ne contient pas d'émulsionnant, il peut être avantageux d'ajouter l'homopolymère d'AMPS puis le tétrapolymère dans la phase aqueuse avant ajout de la phase huileuse et émulsification.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter par exemple sous toutes les formes galéniques des émulsions H/E, par exemple sous forme de sérum, de lait ou de crème. Les compositions, objets de l'invention, sont destinées à une application topique et peuvent constituer notamment une composition dermatologique ou cosmétique, par exemple destinée au soin, au nettoyage et au maquillage des matières kératiniques et notamment de la peau, y compris des lèvres des êtres humains, et aussi des cheveux.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition constitue une composition cosmétique et est destinée à une application topique sur la peau. Elle peut constituer notamment une composition apte à hydrater la peau et/ou à traiter les peaux sèches.

Aussi, l'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus pour le soin, le démaquillage et/ou le nettoyage de la peau et/ou des cheveux.

L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique d'hydratation de la peau, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau, une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de traitement de la peau sèche, caractérisé en ce qu'on applique sur la peau, une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

- 5 Les exemples qui suivent permettront de mieux comprendre l'invention, sans toutefois présenter un caractère limitatif. Les quantités indiquées sont en % en poids, sauf mention contraire.

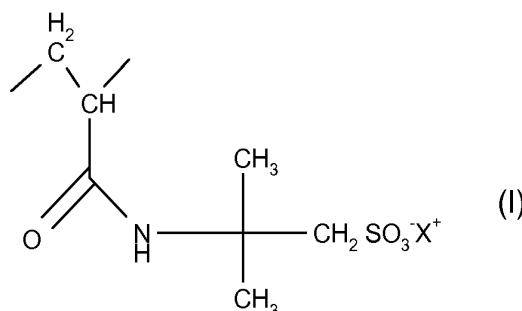
I. Exemples 1 et 2 selon l'invention

COMPOSITION	Exemple 1	Exemple 2
Phase I		
Huile de Parléam®	2	1
PEG-8 isostearate (Prisorine 3644)	4	3
C12-C15 alkylbenzoate		5
Caprylic/capric triglyceride	5	
Cyclomethicone	6	5
Huile d'abricot	1.5	
Cire de polyméthylène (Synthetic wax)	2	
methylparaben	0.25	0.25
butylparaben	0.2	0.2
caprylylglycol	0.3	0.25
Vitamine E	0.5	0.4
Stearyl dimethicone (ABIL WAX 9800 de Goldschmidt)	2	3
Phase II		
Eau	Qsp 100 %	Qsp 100 %
Allianz OPT	1.2	1
Hostacerin AMPS	1.8	1.5
Glycérine	6.5	7
Propylène glycol	2.5	3
Hydrovance®	2	
Triéthanolamine	0.05	
PHASE III		
silice	0.1	0.4
Plastic powder	0.3	
PHASE IV		
Extrait de Rosa gallica	0.5	0.5
Acide L-2- oxothiazolidine-4- carboxylique	0.8	0.8
Aspect	Emulsion gélifiée	Emulsion gélifiée
Résultat peau / propriétés cosmétiques	Formule légère et glissante à l'application sur la peau. Sensation de confort et d'hydra- tation immédiate. Absorption rapide, pas d'effet collant. Hydratation 24 heures prouvée. Formule adaptée pour les peaux sèches.	Formule légère et glissante à l'application sur la peau. Sensation de confort, de fraîcheur et d'hydratation immédiate. Absorption très rapide, pas d'effet collant. Hydratation 24 heures prouvée. Formule adaptée pour les peaux normales.

Mode opératoire : on chauffe la phase II à 45°C. Quand le gel est formé, on ajoute la phase I préalablement chauffée à 70°C. On mélange et, après formation de l'émulsion, on ajoute les autres phases dans l'ordre indiqué.

REVENDEICATIONS

1. Composition pour application topique, sous forme d'émulsion huile-dans-eau comprenant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce qu'elle contient (i) plus de 10 % de phase huileuse, (ii) au moins 5 % de polyols, (iii) au moins un tétrapolymère d'acide méthacrylique, de méthacrylate de méthyle, d'acrylate de butyle et de (méth)acrylate d'alkyles en C₁₆-C₂₀, et (iv) au moins un homopolymère comportant des motifs acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit tétrapolymère comprend de 1 à 2 % en poids d'acide méthacrylique, de 25 à 90% en poids de méthacrylate de méthyle, de 10 à 90 % en poids d'acrylate de butyle, et de 25 à 75% en poids de (méth)acrylate d'alkyles en C₁₆-C₂₀.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit tétrapolymère comprend de 1 à 2 % en poids d'acide méthacrylique, de 10 à 40% en poids de méthacrylate de méthyle, de 30 à 50 % en poids d'acrylate de butyle, et de 25 à 35% en poids de (méth)acrylate d'alkyles en C₁₆-C₂₀.
4. Composition l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les (méth)acrylates d'alkyles comprennent de 25 à 35% en poids de méthacrylate de cétyle, de 55 à 65% en poids d'acrylate de stéaryle et de 5 à 15% en poids d'acrylate d'eicosyle.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,1 à 5 % en poids de tétrapolymère, par rapport au poids total de la composition.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'homopolymère comprend, distribués de façon aléatoire :



- dans laquelle X⁺ désigne un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium, au plus 10% mol des cations X⁺ pouvant être des protons H⁺ ;
- b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux double-liaison oléfiniques ; les proportions en poids étant définis par rapport au poids total du polymère.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'homopolymère est présent en une quantité allant de 0,1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyol est choisi parmi la glycérine, le butylène glycol, le propylène glycol, l'isoprène glycol, les polyéthylène glycols, le sorbitol, les sucres, et leurs mélanges.

10

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de polyol(s) va de 5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de phase huileuse va de 11 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20

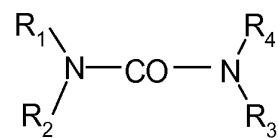
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un émulsionnant non ionique choisi parmi les esters d'acide gras et de polyéthylène glycol, les esters de polyol et d'acide gras oxyéthylénés, les éthers d'alcool gras et de polyéthylène glycol, les esters de sucres, oxyéthylénés ou non, les esters de sorbitan, les éthers de glucose, et leurs mélanges.

25

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une charge.

30

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un actif choisi parmi les composés d'urée hydroxylés de formule (II) suivante :



(II)

35

dans laquelle :

R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1-C4 ou un groupe hydroxyalkyle en C2-C6 pouvant contenir de 1 à 5 groupes hydroxyles, où au moins un des radicaux R₁ à R₄ représente un groupe hydroxyalkyle, ainsi que leurs sels, leurs solvats, et leurs isomères.

40

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition cosmétique ou dermatologique.

45

15. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, pour le soin, le démaquillage et/ou le nettoyage de la peau et/ou des cheveux.
- 5 16. Procédé cosmétique d'hydratation de la peau, caractérisé en ce qu'on applique sur la peau, une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
- 10 17. Procédé cosmétique de traitement de la peau sèche, caractérisé en ce qu'on applique sur la peau, une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 667125
FR 0551410

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 2002/006419 A1 (LORANT RALUCA) 17 janvier 2002 (2002-01-17) * le document en entier * -----	1-17	A61K31/17 A61K7/48 A61K7/075 A61P17/00
A	EP 1 273 286 A (ROHM & HAAS ET AL.) 8 janvier 2003 (2003-01-08) * le document en entier * -----	1	
A	US 2002/061322 A1 (A. KEENAN ET AL.) 23 mai 2002 (2002-05-23) * le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		21 décembre 2005	Glikman, J-F
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0551410 FA 667125**

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 21-12-2005

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 2002006419 A1	17-01-2002	BR 9904580 A	14-11-2000
		CA 2281962 A1	16-03-2000
		CN 1249926 A	12-04-2000
		EP 0987014 A1	22-03-2000
		FR 2783159 A1	17-03-2000
		JP 2000119131 A	25-04-2000
		KR 2000023214 A	25-04-2000
EP 1273286 A	08-01-2003	AU 4890202 A	09-01-2003
		BR 0202483 A	29-04-2003
		CA 2390952 A1	02-01-2003
		CN 1397269 A	19-02-2003
		JP 2003040734 A	13-02-2003
		MX PA02006471 A	12-08-2004
US 2002061322 A1	23-05-2002	AUCUN	