

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 21.06.12.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.12.13 Bulletin 13/52.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : KHENNICHE SAMIRA et PLOS GRE-
GORY.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑤④ **COMPOSITION COSMETIQUE DES PARTICULES D'AEROGEL DE SILICE HYDROPHOBE ET UN MELANGE
DE TENSIOACTIFS.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition cos-
métique comprenant des particules d'aérogel de silice hy-
drophobe, au moins un tensioactif anionique et au moins un
tensioactif amphotère ou zwitterionique.

L'invention concerne aussi un procédé de traitement
cosmétique employant ladite composition, notamment un
procédé de traitement capillaire permettant en particulier de
retarder voire d'éviter le regrainage des cheveux et/ou du
cuir chevelu.



La présente invention concerne une composition cosmétique, notamment capillaire, comprenant l'association de particules d'aérogel de silice hydrophobe, de tensioactifs anioniques et de tensioactifs amphotères, ainsi qu'un procédé de mise en œuvre de ladite composition.

5

Les chevelures ont tendance à perdre certaines de leurs qualités sous l'action de facteurs tels que le regrainage naturel, la sueur, l'élimination de squames, la pollution, l'humidité et autres facteurs. L'aspect visuel ou le toucher des cheveux peut ainsi être dégradé. Le regrainage, par exemple dû à la pollution, alourdit les cheveux qui ont alors tendance à se mettre en paquets. Les cheveux peuvent être difficiles à coiffer en plus d'avoir par exemple une brillance grasse ou un toucher ciré désagréable. Pour lutter contre ces désagréments, on peut utiliser des compositions détergentes, par exemple des shampoings, afin d'éliminer les salissures (sébum, sueur, pollution, etc.) ou les pellicules, et détendre les cheveux. La chevelure est ensuite rincée puis séchée. Les shampoings doivent être renouvelés régulièrement, par exemple au bout de quelques jours voire au bout de quelques heures. Toutefois, les shampoings, à base de quantités importantes de tensioactifs, peuvent générer des désagréments tels que des picotements sur le cuir chevelu ou dans les yeux.

20

Les compositions de shampoing ou de lavage de la peau peuvent également associer aux tensioactifs, des absorbeurs de sébum pour permettre de prolonger dans le temps la perception de propreté des cheveux ou de la peau. Toutefois, on a constaté que l'efficacité de ces produits est encore insuffisante par rapport aux attentes des consommateurs. En effet, ils ne permettent pas de réduire de manière significative la fréquence de lavage des cheveux notamment, fréquence qui peut différer selon le pays ou même de la région concernée et qui peut aller de un à deux shampoings par jour à un ou deux shampoings par semaine.

25

A ce jour, aucune composition cosmétique d'hygiène, notamment capillaire, ne permet de ralentir de manière significative le regrainage, notamment des cheveux.

30

La présente invention a pour but de proposer des compositions cosmétiques palliant ces inconvénients.

35

Les compositions selon l'invention permettent de conserver une perception de cheveux propres pendant un temps plus long qu'avec un shampoing usuel; à titre d'exemple, cette perception de cheveux propres peut être d'une semaine pour les personnes se lavant habituellement les cheveux 2 à 3 fois par semaine, et peut être d'au moins trois jours pour les personnes se lavant habituellement les cheveux tous les jours.

40

Par ailleurs, les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des performances de nettoyage au moins identiques à celles d'un shampoing standard,

notamment un très bon pouvoir de détergence.

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable :

- 5 - des particules d'aérogel de silice hydrophobe,
- au moins un tensioactif anionique et
- au moins un tensioactif amphotère ou zwitterionique.

10 On a constaté que l'utilisation des compositions selon l'invention permet de réduire de manière significative le regrainage des cheveux et/ou du cuir chevelu, et permet ainsi de réduire la fréquence de lavage.

Dans la présente description, l'expression "au moins un" est équivalente à l'expression "un ou plusieurs" et peut y être substituée.

15 Dans la présente description, l'expression "compris entre" est équivalente à l'expression "allant de " et peut y être substituée.

Particules d'aérogel de silice hydrophobe

20 La composition selon l'invention comprend donc des particules d'aérogel de silice hydrophobe.

Les aérogels sont des matériaux poreux ultra légers, dont les premiers ont été réalisés par Kristler en 1932.

25 Ils sont généralement synthétisés par un procédé sol-gel en milieu liquide puis séchés par extraction d'un fluide supercritique. Le fluide supercritique le plus communément utilisé est le CO₂ supercritique. Ce type de séchage permet d'éviter la contraction des pores et du matériau. D'autres types de séchage permettent également d'obtenir des matériaux poreux à partir de gel, à savoir par exemple (i) le séchage par cryodessiccation, consistant à solidifier à faible température le gel
30 puis à sublimer le solvant et (ii) le séchage par évaporation. Les matériaux ainsi obtenus sont appelés respectivement cryogels et xérogels. Le procédé sol-gel et les différents séchages sont décrits en détail dans Brinker C.J., and Scherer G.W., Sol-Gel Science: New York: Academic Press, 1990.

35 Par "silice hydrophobe", on entend toute silice dont la surface est traitée par des agents de silylation, par exemple par des silanes halogénés tels que des alkylchlorosilanes; des siloxanes en particulier des diméthylsiloxanes tels que l'hexaméthylidisiloxane; ou des silazanes, de manière à fonctionnaliser les groupements OH par des groupements silyles Si-R_n, par exemple des groupements
40 triméthylsilyles.

De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe susceptibles d'être utilisées dans la présente invention présentent avantageusement une surface

spécifique par unité de masse (SM) allant de 500 à 1500 m²/g, de préférence de 600 à 1200 m²/g et mieux de 600 à 800 m²/g.

De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe susceptibles d'être utilisées dans la présente invention présentent avantageusement une capacité d'absorption d'huile mesurée au WET POINT allant de 5 à 18 ml/g de particules, de préférence de 6 à 15 ml/g et mieux de 8 à 12 ml/g.

De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe susceptibles d'être utilisées dans la présente invention présentent avantageusement une taille, exprimée en diamètre moyen (D[0,5]), inférieure à 1500 µm et de préférence allant de 1 à 30 µm, de préférence de 5 à 25 µm, mieux de 5 à 20 µm et encore mieux de mieux de 5 à 15 µm.

De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe susceptibles d'être utilisées dans la présente invention présentent avantageusement une densité tassée ρ allant de 0,04 g/cm³ à 0,10 g/cm³, de préférence de 0,05 g/cm³ à 0,08 g/cm³.

De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe susceptibles d'être utilisées dans la présente invention présentent avantageusement une surface spécifique par unité de volume (SV) allant de 5 à 60 m²/cm³, de préférence de 10 à 50 m²/cm³ et mieux de 15 à 40 m²/cm³.

Selon un mode de réalisation préféré, les particules d'aérogel de silice hydrophobe selon l'invention présentent une surface spécifique par unité de masse (SM) allant de 500 à 1500 m²/g, de préférence de 600 à 1200 m²/g et mieux de 600 à 800 m²/g, et une taille exprimée en diamètre moyen (D[0,5]) allant de 1 à 30 µm et/ou une capacité d'absorption d'huile mesurée au WET POINT allant de 5 à 18 ml/g de particules, de préférence de 6 à 15 ml/g et mieux de 8 à 12 ml/g.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les particules d'aérogel de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de masse (SM) allant de 600 à 800 m²/g et une taille exprimée en diamètre moyen en volume (D[0,5]) allant de 5 à 20 µm, mieux de 5 à 15 µm.

La surface spécifique par unité de masse peut être déterminée par la méthode d'absorption d'azote appelée méthode BET (BRUNAUER – EMMET – TELLER) décrite dans « The journal of the American Chemical Society », vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D). La surface spécifique BET correspond à la surface spécifique totale des particules considérées.

La capacité d'absorption mesurée au WET POINT, et notée Wp, correspond à la quantité d'huile qu'il faut additionner à 100 g de particules pour obtenir une pâte homogène. Elle est mesurée selon la méthode dite de Wet Point ou méthode de détermination de prise d'huile de poudre selon le principe décrit dans la norme NF T 30-022. Elle correspond à la quantité d'huile adsorbée sur la surface disponible

de la poudre et/ou absorbée par la poudre par mesure du Wet Point, décrite ci-dessous :

On place une quantité $m = 2$ g de poudre sur une plaque de verre puis on ajoute goutte à goutte l'huile (isononyl isononanoate). Après addition de 4 à 5 gouttes
 5 d'huile dans la poudre, on mélange à l'aide d'une spatule et on continue d'ajouter de l'huile jusqu'à la formation de conglomerats d'huile et de poudre. A partir de ce moment, on ajoute l'huile à raison d'une goutte à la fois et on triture ensuite le mélange avec la spatule. On cesse l'addition d'huile lorsque l'on obtient une pâte ferme et lisse. Cette pâte doit se laisser étendre sur la plaque de verre sans craquelures ni formation de grumeaux. On note alors le volume V_s (exprimé en ml)
 10 d'huile utilisé.

La prise d'huile (capacité d'absorption d'huile) correspond au rapport V_s / m .

Les tailles des particules d'aérogel selon l'invention peuvent être mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type
 15 MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., "Light Scattering by Small Particles," Chapitres 9 et 10, Wiley, New
 20 York, 1957.

Dans le cadre de la présente invention, la densité tassée peut être appréciée selon le protocole suivant, dit protocole de la densité tassée : 40 g de poudre sont versés dans une éprouvette graduée puis l'éprouvette est placée sur un appareil STAV 2003 de chez STAMPF VOLUMETER. L'éprouvette est ensuite soumise à
 25 une série de 2500 tassements (cette opération est recommencée jusqu'à ce que la différence de volume entre 2 essais consécutifs soit inférieure à 2 %); puis le volume final V_f de poudre tassée est mesuré directement sur l'éprouvette. La densité tassée est déterminée par le rapport masse(m)/ V_f , en l'occurrence 40/ V_f (V_f étant exprimé en cm^3 et m en g).

30 La surface spécifique par unité de volume est donnée par la relation : $SV = SM \times \rho$, où ρ est la densité tassée exprimée en g/cm^3 et SM est la surface spécifique par unité de masse exprimée en m^2/g , telles que définies plus haut.

Les particules d'aérogel de silice hydrophobe utilisées selon la présente invention
 35 sont de préférence des particules d'aérogel de silice silylée (nom INCI silica silylate).

La préparation de particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiées en surface par silylation est décrite plus avant dans le document US 7,470,725.

On utilisera en particulier des particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiée
 40 en surface par groupements triméthylsilyles.

A titre de d'aérogels de silice hydrophobe utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2260 (nom INCI

Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne d'environ 1000 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g.

On peut également citer les aérogels commercialisés par la société Cabot sous les références AEROGEL TLD 201, AEROGEL OGD 201 et AEROGEL TLD 203, ENOVA AEROGEL MT 1100, ENOVA AEROGEL MT 1200.

On utilisera plus particulièrement l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2270 (nom INCI Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne allant de 5 à 15 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g.

On peut bien évidemment utiliser un mélange de particules d'aérogel de silice hydrophobe.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre les particules d'aérogel de silice hydrophobe en une quantité comprise entre 0,01 et 20% en poids, de préférence entre 0,05 et 10% en poids, préférentiellement entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 **Tensioactifs anioniques**

La composition selon l'invention comprend également au moins un tensioactif anionique. On peut bien évidemment utiliser un mélange de tensioactifs anioniques.

On entend par tensioactif anionique, un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements CO₂H, CO₂⁻, SO₃H, SO₃⁻, OSO₃H, OSO₃⁻, -H₂PO₃, -HPO₃⁻, -PO₃²⁻, -H₂PO₂, =HPO₂, -HPO₂⁻, =PO₂⁻, =POH, =PO⁻.

Parmi les tensioactifs anioniques susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéridesulfates, les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alpha-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates, les alkylsulfoacétates, les acylsarcosinates, les acylglutamates, les alkyléthercarboxylates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et les N-acyltaurates; les monoesters d'alkyle et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques, les acyllactylates, les acides D-galactoside-uroniques, les acides alkyléthercarboxyliques, les acides alkylaryléthercarboxyliques, les acides alkylamidoéthercarboxyliques; ainsi que les formes salifiées correspondantes de tous ces composés; les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant

un groupe phényle.

Ces composés peuvent être oxyéthylénés et comportent alors de préférence de 1 à 50 motifs oxyde d'éthylène, mieux de 1 à 10 motifs oxyde d'éthylène.

- 5 Les sels de monoesters d'alkyle en C6-C24 et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques peuvent être choisis parmi les polyglycoside-citrates d'alkyle en C6-C24, les polyglycosides-tartrates d'alkyle en C6-C24 et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle en C6-C24.
- 10 Les acyllactylates ont de préférence un groupe acyle comportant de 8 à 20 atomes de carbone.

- 15 Lorsque le tensioactif anionique est sous forme de sel, il peut être choisi parmi les sels de métaux alcalins tels que le sel de sodium ou de potassium, les sels d'ammonium, les sels d'amines et en particulier d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux tel que le sel de magnésium.

Comme exemple de sels d'aminoalcools, on peut citer les sels de mono-, di- et triéthanolamine, les sels de mono-, di- ou tri-isopropanolamine, les sels de 2-amino 2-méthyl 1-propanol, 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol et tris(hydroxyméthyl)amino méthane.

- 20 On utilise de préférence les sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux, et en particulier les sels de sodium ou de magnésium.

- 25 Les tensioactifs anioniques préférés sont choisis parmi les alkyl(C₆₋₂₄) sulfates, les alkyl(C₆₋₂₄) éther sulfates, les acylglutamates et les alkyl(C₆₋₂₄)éthercarboxylates, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, ou de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.

- 30 En particulier, on préfère utiliser les alkyl(C₁₂₋₂₀) sulfates, les alkyl(C₁₂₋₂₀) éther sulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, les acylglutamates, les alkyl(C₁₂₋₂₀)éthercarboxylates notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.

- 35 La composition selon l'invention comprend de préférence le ou les tensioactifs anioniques en une quantité comprise entre 0,1 et 50% en poids, notamment entre 4 et 30% en poids, voire entre 5 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- 40 **Tensioactifs amphotères ou zwitterioniques**

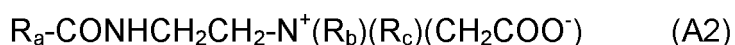
La composition selon l'invention comprend également au moins un tensioactif amphotère ou zwitterionique. On peut bien évidemment utiliser un mélange de tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.

Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques susceptibles d'être utilisés dans la présente invention peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires éventuellement quaternisées contenant au moins un

5 groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate, et dans lesquels le groupe aliphatique ou au moins l'un des groupes aliphatiques est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone.

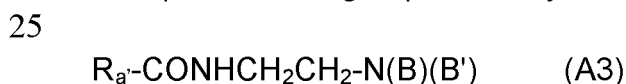
- 10 On peut citer en particulier les alkyl(C8-C20)bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C8-C20)amidoalkyl(C1-C6)bétaïnes telles que la cocoamidopropylbétaïne, les alkyl(C8-C20)amidoalkyl(C1-C6)sulfobétaïnes.

- 15 Parmi les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires éventuellement quaternisées susceptibles d'être employés, on peut également citer les produits de structures respectives (A2) et (A3) suivantes :



dans laquelle :

- 20 R_a représente un groupe alkyle ou alkényle en $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ dérivé d'un acide $R_a\text{-COOH}$ de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle,
 R_b représente un groupe bêta-hydroxyéthyle, et
 R_c représente un groupe carboxyméthyle ;



dans laquelle :

- B représente $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$,
 X' représente le groupe $\text{-CH}_2\text{-COOH}$, $\text{CH}_2\text{-COOZ}'$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOZ}'$, ou un atome d'hydrogène,
 30 B' représente $\text{-(CH}_2)_z\text{-Y}'$, avec $z = 1$ ou 2 ,
 Y' représente -COOH , $\text{-COOZ}'$, le groupe $\text{-CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{H}$ ou $\text{-CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{Z}'$,
 Z' représente un ion issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, le potassium ou le magnésium; un ion ammonium; ou un ion issu d'une amine organique et notamment d'un aminoalcool, tel que la mono-, di- et triéthanolamine, la mono-, di- ou tri-isopropanol-amine, le 2-amino 2-méthyl 1-propanol, le 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol et le tris(hydroxyméthyl)amino méthane.
 R_a' représente un groupe alkyle ou alkényle en $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ d'un acide $R_a'\text{COOH}$ de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un
- 40 groupe alkyle, notamment en C_{17} et sa forme iso, un groupe en C_{17} insaturé.

Les composés répondant à la formule (A3) sont préférés. Ces composés sont

également classés dans le dictionnaire CTFA, 5^{ème} édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, co-

5 lamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

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

- 10 On peut aussi utiliser des composés de formule (A4) :



dans laquelle :

- R_a'' représente un groupe alkyle ou alcényle en $C_{10}\text{-}C_{30}$ d'un acide $R_a''\text{-C(O)OH}$, de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin
 - 15 hydrolysée;
 - Y'' représente le groupe -C(O)OH , -C(O)OZ'' , $\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-SO}_3\text{H}$ ou le groupe $\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-SO}_3\text{-Z''}$ avec Z'' représentant un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique;
 - 20 - R_d et R_e , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_1\text{-}C_4$; et
 - n et n' , indépendamment l'un de l'autre, désignent un nombre entier allant de 1 à 3.
- 25 On peut notamment citer le composé classé dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination sodium diéthylaminopropyl cocoaspartamide et commercialisé par la société CHIMEX sous l'appellation CHIMEXANE HB.

- 30 De préférence, les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)bétaïnes, les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)amidoalkyl($C_1\text{-}C_6$)bétaïnes et les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$) amphodiacétates, ainsi que le sel de sodium du laurylaminosuccinate de diéthylaminopropyle; et leurs mélanges.

- 35 Préférentiellement, les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi, seul ou en mélange, la cocoylamidopropylbétaïne, la cocoylbétaïne et le cocoamphodiacétate.

- 40 La composition selon l'invention comprend le ou les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques en une quantité de préférence comprise entre 0,1 et 30% en poids, notamment entre 1 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Dans un mode de réalisation préféré, le ou les tensioactifs anioniques sont choisis parmi les alkyl($C_6\text{-}24$) sulfates, les alkyl($C_6\text{-}24$) éther sulfates comprenant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, les acylglutamates et les alkyl($C_6\text{-}$

C24)éthercarboxylates, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, ou de métaux alcalino-terreux; et le ou les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi les alkyl(C8-C20)bétaïnes, les alkyl(C8-C20)amidoalkyl(C1-C6)bétaïnes et les alkyl(C8-C20) amphodiacétates.

Dans un mode de réalisation tout particulièrement préféré, le ou les tensioactifs anioniques sont choisis parmi les alkyl(C12-20) sulfates, les alkyl(C12-20) éther sulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, les acylglutamates, les alkyl(C12-C20)éthercarboxylates notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux; et le ou les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi la cocoylamidopropylbétaïne, la cocoylbétaïne et le cocoamphodiacétate.

Dans chacun des modes de réalisation décrits ci-dessus, la concentration en tensioactif(s) anionique(s) (ii) et en tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) (iii) peuvent être telles que décrites précédemment.

Avantageusement, la composition selon l'invention peut comprendre un rapport pondéral de la quantité de tensioactif(s) anionique(s) sur la quantité de tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) compris entre 1 et 100, mieux compris entre 3 et 20.

Autres ingrédients

La composition cosmétique selon l'invention comprend généralement un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques telles que la peau du visage ou du corps, les lèvres, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées, et notamment sous forme d'une solution ou suspension aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, ou huileuse; d'une solution ou d'une dispersion du type lotion ou sérum; d'une émulsion, notamment de consistance liquide ou semi-liquide, du type H/E, E/H ou multiple; d'une suspension ou émulsion de consistance molle de type crème (H/E) ou (E/H); d'un gel aqueux ou anhydre, ou de toute autre forme cosmétique.

Ces compositions peuvent être conditionnées dans des flacons pompes ou dans des récipients aérosols, afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée (laque) ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray ou une mousse, pour le traitement des cheveux. Dans ces cas, la composition comprend de préférence au moins un agent propulseur.

La composition selon l'invention peut être aqueuse ou anhydre. Elle est de préférence aqueuse et comprend alors de l'eau à une concentration allant de préférence de 5 à 98% en poids, notamment de 20 à 95% en poids, mieux de 50 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition

- 5 La composition peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques liquides à 25°C, 1 atm., notamment hydrosolubles, tels que les alcools en C1-C7; on peut notamment citer les monoalcools aliphatiques ou aromatiques en C1-C7, les polyols et les éthers de polyols en C3-C7, qui peuvent donc être employés seuls ou en mélange avec de l'eau. Avantageusement, le solvant organique peut
10 être choisi parmi l'éthanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique et leurs mélanges.

- La composition selon l'invention peut en outre comprendre au moins un ingrédient cosmétique usuel, différent des composés de l'invention, et notamment choisi parmi les propulseurs; les huiles végétales, minérales, animales ou de synthèse;
15 les corps gras solides et notamment les cires, les esters en C8-C40, les acides en C8-C40; les alcools en C8-C40; les tensioactifs non ioniques, les tensioactifs cationiques; les filtres solaires; les agents hydratants; les agents antipelliculaires; les agents antioxydants; les agents chélatants; les agents réducteurs; les bases d'oxydation, les coupleurs, les agents oxydants, les colorants directs; les agents
20 défrisants tels que les thiols et les hydroxydes alcalins; les agents nacrants et opacifiants; les agents plastifiants ou de coalescence; les hydroxyacides; les pigments; les charges; les silicones et en particulier les polydiméthylsiloxanes (PDMS); les épaississants, polymériques ou non; les gélifiants; les émulsionnants; les polymères conditionneurs ou coiffants; les parfums; les agents d'alcalinisation
25 ou d'acidification; les silanes; les agents de réticulation tels que les polyphénols, les aldéhydes, la DHA. La composition peut bien évidemment comprendre plusieurs ingrédients cosmétiques figurant dans la liste ci-dessus.

- Selon leur nature et la destination de la composition, les ingrédients cosmétiques usuels peuvent être présents en des quantités usuelles, aisément déterminables
30 par l'homme du métier, et qui peuvent être comprises, de manière générale, pour chaque ingrédient, entre 0,01 à 80% en poids.

- Les huiles peuvent être préférentiellement présentes à raison de 0,01 à 80% en poids, notamment 0,02 à 40% en poids, voire 0,5 à 20% en poids, par rapport au
35 poids total de la composition. Elles peuvent être carbonées. On peut notamment citer les huiles végétales, animales ou minérales, hydrogénées ou non, les huiles synthétiques hydrocarbonées, cycliques ou aliphatiques, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, telles que par exemple les polyalpha-oléfines, en particulier les polydécènes et polyisobutènes; les alcools gras liquides tels que l'alcool
40 isostéarylique, l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique; les esters liquides comme le myristate d'isopropyle ou le palmitate d'isopropyle. On peut aussi citer les huiles de silicone, volatiles ou non, organomodifiées ou non, hydrosolubles ou

non; les huiles fluorées ou perfluorées; ainsi que leurs mélanges.

La composition peut aussi comprendre un ou plusieurs corps gras solides, et en particulier un ou plusieurs alcools gras, esters gras et/ou acides gras, différents des huiles ci-dessus, ayant 8 à 40 atomes de carbone; ces corps gras solides peuvent préférentiellement être présents à raison de 0,01 à 30% en poids, notamment 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. On peut notamment citer les alcools gras à chaînes linéaires en C12-C32, notamment en C12-C26, et en particulier l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool cétylstéarylique, l'alcool béhénylique. On peut citer également les acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C16-C40, et notamment l'acide méthyl-18 eicosanoïque, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée; l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique, l'acide béhénique, et leurs mélanges. De préférence, les acides gras sont non salifiés. On peut encore citer les esters gras à chaînes linéaires, comportant au total entre 8 et 40 atomes de carbone, tels que les myristates, palmitates et stéarates de myristyle, de cétyle, de stéaryle, seuls ou en mélange.

L'homme de métier veillera à choisir les ingrédients entrant dans la composition, ainsi que leurs quantités, de manière à ce qu'ils ne nuisent pas aux propriétés des compositions de la présente invention.

Le pH de la composition, si elle est aqueuse, peut être acide, neutre ou alcalin. De préférence, la composition présente un pH compris entre 2 et 11, notamment 3 à 9, voire 3 à 7.

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un produit de soin, de nettoyage et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des sourcils, des cils, des ongles et des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit d'hygiène corporelle, d'un produit capillaire, notamment de soin, de nettoyage, de coiffage, de mise en forme, de coloration des cheveux.

Elle trouve notamment une application particulièrement intéressante dans le domaine capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux, ou encore le soin, le traitement cosmétique ou le nettoyage des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampooings, des après-shampooings, des gels de coiffage ou de soin, des lotions ou crèmes de soin, des conditionneurs, des masques, des sérums, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray; de lotion restructurante pour cheveux; de lotion ou gel anti-chute, de shampoing antiparasitaire, de lotion ou shampoing antipelliculaire, de shampoing traitant antiséborrhéique. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme

vaporisée ou sous forme de mousse.

La composition selon l'invention trouve une application particulièrement intéressante pour le soin, le traitement et/ou le nettoyage des cheveux et/ou du cuir chevelu, par exemple en shampoing, en après shampoing, en post-traitement d'un shampoing et/ou d'un après-shampoing; ou bien entre deux shampoings.

On peut ainsi par exemple appliquer la composition selon l'invention sur le cuir chevelu et/ou les cheveux, par exemple mais pas obligatoirement directement après un shampoing, sur cheveux humides ou sur cheveux secs, avec ou sans temps de pause, avec ou sans chaleur, ladite application étant suivie ou pas d'un rinçage et d'un séchage, soit à température ambiante soit avec un sèche-cheveu ou encore avec un fer à lisser (250°C) par exemple.

On peut encore appliquer la composition selon l'invention sur le cuir chevelu et/ou les cheveux entre deux shampoings, sur cheveux humides ou sur cheveux secs.

La composition cosmétique peut être rincée ou non après avoir été appliquée sur les matières kératiniques (cheveux et/ou cuir chevelu).

L'invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique, notamment de maquillage, de soin, de nettoyage, de coloration, de mise en forme, des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique selon l'invention.

Il s'agit en particulier d'un procédé de traitement capillaire, pour le soin, le traitement cosmétique et/ou le nettoyage des cheveux et/ou du cuir chevelu, et en particulier permettant de retarder voire d'éviter le regrainage des cheveux et/ou du cuir chevelu, et ainsi d'espacer les shampoings.

L'invention est illustrée plus en détails dans les exemples suivants.

Exemple1

On prépare les compositions de shampoing suivante (% en poids du produit commercial) :

35

	Composition A
SILICA SILYLATE (nom INCI)	0,5%
Lauryléthersulfate de sodium à 2.2 moles d'OE à 70% en solution aqueuse (TEXAPON AOS 225 UP de la société COGNIS)	22%
Cocoylbétaïne à 30% en solution aqueuse (DEHYTON AB 30 de la société COGNIS)	8%
Agent de pH	Qs pH 3,5

Eau	Qsp 100%
-----	----------

	Composition B
SILICA SILYLATE (nom INCI)	0,5%
Lauryléthersulfate de sodium à 2.2 moles d'OE à 70% en solution aqueuse (TEXAPON AOS 225 UP de la société COGNIS)	22%
Cocoamphodiacétate (MIRANOL C2M CONC NP de la société RHODIA)	8%
Agent de pH	Qs pH 3,5
Eau	Qsp 100%

	Composition C
SILICA SILYLATE (nom INCI)	0,5%
Cocoyl glutamate de triéthanolamine à 30% en solution aqueuse (AMISOFT CT 12 de la société AJINOMOTO)	19%
Acide lauryl éther carboxylique (4.5 OE) à 90% en solution aqueuse (AKYPO RLM 45 CA de la société KAO)	5,25%
Cocoylbétaïne à 30% en solution aqueuse (DEHYTON AB 30 de la société COGNIS)	17%
Agent de pH	Qs pH 3,5
Eau	Qsp 100%

5

Le SILICA SILYLATE employé est le produit commercialisé sous le nom DOW CORNING VM-2270 AEROGEL FINE PARTICLES par Dow Corning.

10

Les compositions se présentent sous forme d'une dispersion; elles sont faciles à appliquer sur les cheveux et le cuir chevelu; elles permettent de réduire le regraisage des cheveux et apportent en outre des propriétés de coiffant à la chevelure.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant :
 - 5 - des particules d'aérogel de silice hydrophobe,
 - au moins un tensioactif anionique et
 - au moins un tensioactif amphotère ou zwitterionique.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les particules d'aérogel de silice hydrophobe présentent une surface spécifique par unité de masse (SM) allant de 500 à 1500 m²/g, de préférence de 600 à 1200 m²/g et mieux de 600 à 800 m²/g,
 - 10
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules d'aérogel de silice hydrophobe présentent une capacité d'absorption d'huile mesurée au WET POINT allant de 5 à 18 ml/g de particules, de préférence de 6 à 15 ml/g et mieux de 8 à 12 ml/g.
 - 15
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules d'aérogel de silice hydrophobe présentent une taille, exprimée en diamètre moyen (D[0,5]), inférieure à 1500 µm et de préférence allant de 1 à 30 µm, de préférence de 5 à 25 µm, mieux de 5 à 20 µm et encore mieux de mieux de 5 à 15 µm.
 - 20
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules d'aérogel de silice hydrophobe présentent une densité tassée ρ allant de 0,04 g/cm³ à 0,10 g/cm³, de préférence de 0,05 g/cm³ à 0,08 g/cm³.
 - 25
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules d'aérogel de silice hydrophobe présentent une surface spécifique par unité de volume (SV) allant de 5 à 60 m²/cm³, de préférence de 10 à 50 m²/cm³ et mieux de 15 à 40 m²/cm³.
 - 30
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules d'aérogel de silice hydrophobe sont des particules d'aérogel de silice silylée et notamment des particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiée en surface par groupements triméthylsilyles.
 - 35
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules d'aérogel de silice hydrophobe sont présentes en une quantité comprise entre 0,01 et 20% en poids, de préférence entre 0,05 et 10% en poids, préférentiellement entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
 - 40

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les tensioactifs anioniques sont choisis parmi les alkyl(C₆₋₂₄) sulfates, les alkyl(C₆₋₂₄)éther sulfates, les acylglutamates et les alkyl(C₆₋₂₄)éthercarboxylates, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, ou de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les tensioactifs anioniques sont présents en une quantité comprise entre 0,1 et 50% en poids, notamment entre 4 et 30% en poids, voire entre 5 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi les alkyl(C_{8-C20})bétaines, les sulfobétaines, les alkyl(C_{8-C20})amidoalkyl(C_{1-C6})bétaines, les alkyl(C_{8-C20})amidoalkyl(C_{1-C6})sulfobétaines; les alkyl(C_{8-C20})amphodiacétates, ainsi que le sel de sodium du laurylaminosuccinamate de diéthylaminopropyle; et leurs mélanges.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont présents en une quantité comprise entre 0,1 et 30% en poids, notamment entre 1 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le rapport pondéral de la quantité de tensioactif(s) anionique(s) sur la quantité de tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) est compris entre 1 et 100, mieux compris entre 3 et 20.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de l'eau à une concentration allant de 5 à 98% en poids, notamment de 20 à 95% en poids, mieux de 50 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un produit capillaire, notamment pour le soin, le traitement cosmétique ou le nettoyage des cheveux et/ou du cuir chevelu.
16. Procédé de traitement cosmétique, notamment de maquillage, de soin, de nettoyage, de coloration, de mise en forme, des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique se-

lon l'une des revendications 1 à 15.

- 5 17. Procédé selon la revendication 16, de traitement capillaire, pour le soin, le traitement cosmétique et/ou le nettoyage des cheveux et/ou du cuir chevelu, en particulier permettant de retarder voire d'éviter le regraissage des cheveux et/ou du cuir chevelu.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 767471
FR 1255814

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		
Y	FR 2 229 389 A1 (WAKEMAN L [FR]) 13 décembre 1974 (1974-12-13) * page 3, ligne 36 - page 5, ligne 23 * * exemples *	1-17	A61K8/25 A61Q5/00 A61Q1/00 A61Q19/00
Y	WO 2009/120602 A1 (MARY KAY INC [US]; ZHAO WANLI [US]) 1 octobre 2009 (2009-10-01) * page 2, alinéa 5-6 * * page 8, alinéa 28-29 * * page 12, alinéa 38 * * exemples *	1-17	
Y	DOW CORNING: "Dow Corning VM-2270 Aerogel Fine particles", INTERNET CITATION, avril 2009 (2009-04), pages 1-5, XP002650585, Extrait de l'Internet: URL:http://www2.dowcorning.com/DataFiles/090007c88020e235.pdf [extrait le 2011-07-15] * le document en entier *	1-17	
Y	GB 2 398 240 A (DOW CORNING AUSTRALIA PTY LTD [AU]) 18 août 2004 (2004-08-18) * page 2, alinéa 6-8 * * page 4, alinéa 13 * * page 5, alinéa 16 * * exemples *	1-17	
A	DE 195 06 141 A1 (HOECHST AG [DE]) 29 août 1996 (1996-08-29) * page 3, ligne 4 - ligne 21 * * page 3, ligne 50-55 * * exemples *	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61Q A61K
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
22 avril 2013		Ruckebusch, Virginie	
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			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 767471
FR 1255814

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		
A	US 5 800 816 A (BRIEVA HERNANDO [US] ET AL) 1 septembre 1998 (1998-09-01) * colonne 1, ligne 38 - ligne 60 * * exemples *	1-17	
A	EP 0 868 942 A1 (GILLETTE CO [US]; CF TECH [US]) 7 octobre 1998 (1998-10-07) * page 2, ligne 52-58 * * page 4, ligne 14-30 * * page 13, ligne 31-40; exemples *	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 avril 2013		Ruckebusch, Virginie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1255814 FA 767471**

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 **22-04-2013**
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
FR 2229389	A1	13-12-1974	AUCUN	

WO 2009120602	A1	01-10-2009	CA 2719075 A1	01-10-2009
			CN 102065826 A	18-05-2011
			EA 201001440 A1	30-06-2011
			EP 2262468 A1	22-12-2010
			ES 2396863 T3	28-02-2013
			KR 20100135843 A	27-12-2010
			US 2009247648 A1	01-10-2009
			US 2012065163 A1	15-03-2012
			WO 2009120602 A1	01-10-2009

GB 2398240	A	18-08-2004	AUCUN	

DE 19506141	A1	29-08-1996	AT 217754 T	15-06-2002
			AT 237358 T	15-05-2003
			AU 711078 B2	07-10-1999
			AU 4718496 A	11-09-1996
			AU 4879396 A	11-09-1996
			BR 9607260 A	30-12-1997
			BR 9607414 A	23-06-1998
			CA 2213511 A1	29-08-1996
			CA 2213569 A1	29-08-1996
			CN 1175886 A	11-03-1998
			CN 1175904 A	11-03-1998
			DE 19506141 A1	29-08-1996
			EP 0810822 A1	10-12-1997
			EP 0810975 A2	10-12-1997
			EP 0920337 A1	09-06-1999
			ES 2135211 T3	16-10-1999
			ES 2176437 T3	01-12-2002
			ES 2191749 T3	16-09-2003
			FI 973419 A	20-08-1997
			HU 9702436 A2	30-03-1998
			JP 3913269 B2	09-05-2007
			JP 4142739 B2	03-09-2008
			JP H11500440 A	12-01-1999
			JP H11500441 A	12-01-1999
			JP H11505499 A	21-05-1999
			NO 973665 A	08-08-1997
			NZ 301695 A	28-01-2000
			PL 321898 A1	22-12-1997
			RU 2185192 C2	20-07-2002
			TR 9700845 T1	21-02-1998
			US 6280744 B1	28-08-2001
			US 6365638 B1	02-04-2002

EPO FORM P0465

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

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1255814 FA 767471**

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 **22-04-2013**

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	7674476 B1	09-03-2010
			WO	9625850 A1	29-08-1996
			WO	9625950 A1	29-08-1996
			WO	9626890 A2	06-09-1996

US 5800816	A	01-09-1998	AR	044520 A1	21-09-2005
			AT	223696 T	15-09-2002
			AU	709441 B2	26-08-1999
			AU	3439195 A	09-05-1996
			BR	9504533 A	27-05-1997
			CA	2161285 A1	26-04-1996
			CN	1127631 A	31-07-1996
			DE	69528131 D1	17-10-2002
			DE	69528131 T2	13-03-2003
			EP	0709083 A2	01-05-1996
			ES	2182870 T3	16-03-2003
			FI	955048 A	26-04-1996
			FR	2726467 A1	10-05-1996
			GB	2294392 A	01-05-1996
			HK	1013252 A1	12-05-2000
			IL	115693 A	13-08-2000
			JP	H08239316 A	17-09-1996
			NO	954201 A	26-04-1996
			NZ	280302 A	20-12-1996
			SG	42788 A1	17-10-1997
			TW	482677 B	11-04-2002
			US	5800816 A	01-09-1998
			US	5911974 A	15-06-1999
			US	5965112 A	12-10-1999
			US	5985298 A	16-11-1999
			US	6464964 B1	15-10-2002
			US	2003007987 A1	09-01-2003
			US	2003147931 A1	07-08-2003
			US	2004175345 A1	09-09-2004
			US	2006088562 A1	27-04-2006
			US	2007092468 A1	26-04-2007
			ZA	9509024 A	06-08-1996

EP 0868942	A1	07-10-1998	AT	175589 T	15-01-1999
			AU	688820 B2	19-03-1998
			BR	9408015 A	17-12-1996
			CA	2175814 A1	18-05-1995
			CN	1139390 A	01-01-1997
			DE	69415998 D1	25-02-1999
			DE	69415998 T2	12-08-1999
			EP	0728037 A1	28-08-1996

EPO FORM P0465

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

