

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 989 893**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **12 53847**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/73 (2013.01), A 61 K 8/81, A 61 Q 5/00, 19/00**

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26.04.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.11.13 Bulletin 13/44.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : DERRIPS CELINE et FIANDINO CECILE.

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

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

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN OLIGOSACCHARIDE PHOSPHORYLE ET UN COPOLYMERE SULFONIQUE.

⑤⑦ L'invention concerne une composition comprenant, dans un milieu aqueux physiologiquement acceptable, i) au moins un oligosaccharide phosphorylé et ii) au moins un copolymère d'acide (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques en particulier les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, de diméthylacrylamide, de méthacrylate de lauryle, et de laureth-4 methacrylate,  
Application au soin et au maquillage des matières kératiniques.

FR 2 989 893 - A1



## **Composition cosmétique comprenant un oligosaccharide phosphorylé et un copolymère sulfonique**

La présente invention concerne des compositions notamment cosmétiques  
5 comprenant un oligosaccharide phosphorylé et un copolymère d'acide 2-  
acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, ainsi que l'utilisation de ces  
compositions dans un procédé de traitement des matières kératiniques d'êtres  
humains.

10 Plus particulièrement, les compositions de l'invention sont destinées au soin  
et/ou au maquillage des matières kératiniques.

Au sens de l'invention, on entend désigner par « matières kératiniques », par  
exemple, la peau, les muqueuses, les lèvres, le cuir chevelu, les cils, les  
sourcils et les cheveux.

15

On connaît des oligosaccharides de petit poids moléculaire ayant des  
propriétés dans l'éclat du teint, pour exfolier la peau (WO 2003013448) ou  
encore pour favoriser la prolifération cellulaire des kératinocytes ou  
fibroblastes et inhiber la synthèse de certaines protéases de type élastase  
20 (Andres E. *et al.*, Pathol Biol (Paris). 2006 Sep;54(7):420-5 ; WO 2002020622).  
Les phospho-oligosaccharides comme le POs-Ca permettraient d'améliorer  
également l'élasticité du tissu cutané et lutter contre les signes du  
vieillessement cutané (JP2009227632).

25 Toutefois, l'introduction des oligosaccharides phosphorylés dans une  
formulation cosmétique aqueuse peut se traduire par une diminution non  
négligeable de la viscosité et/ou une déstabilisation de la composition.

30 Une composition trop fluide est difficile à appliquer sur les matières  
kératiniques. Une telle composition s'écoule des matières kératiniques,  
notamment de la peau, sur lesquelles elle est appliquée. Son application sur  
les matières kératiniques que l'on souhaite traiter manque de précision et rend  
ainsi son usage peu attractif.

35 Ainsi, il existe un besoin de disposer de compositions cosmétiques comprenant  
un oligosaccharide phosphorylé et présentant une bonne stabilité dans le  
temps, notamment après stockage pendant 2 mois à la température ambiante

(25 °C) ou à température plus élevée, sans fluidification importante et/ou déstabilisation.

La présente invention a précisément pour objet de satisfaire à ces besoins.

5

Plus précisément, la présente invention concerne une composition, comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable contenant un milieu aqueux, au moins un oligosaccharide phosphorylé et au moins un copolymère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique tels que décrits ci-après.

10

La composition selon l'invention est en particulier une composition cosmétique et/ou pharmaceutique, notamment dermatologique et plus particulièrement cosmétique.

15

De manière surprenante, les inventeurs ont observé que l'addition d'un copolymère particulier d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique dans une composition comprenant un oligosaccharides phosphorylés permet d'épaissir la composition et d'obtenir une composition stable dans le temps, avec une viscosité satisfaisante. Par ailleurs, cela permet d'ajouter

20

l'oligosaccharide phosphorylé lors des différentes phases de préparation sans modification de la viscosité.

25

Qui plus est, cette association spécifique oligosaccharide phosphorylé - copolymère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique permet également de conférer à une composition de l'invention un aspect agréable, et lors de son application, des propriétés de sensation confortable (en particulier une peau moins collante)

30

La présente invention concerne également un procédé de traitement non thérapeutique de soin ou de maquillage des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition conforme à l'invention. Avantageusement, un tel procédé est destiné au soin et/ou au maquillage de la peau.

35

On entend par « oligosaccharide phosphorylé » un composé polysaccharidique, linéaire ou ramifié, constitué de ou contenant :

- a) de 2 à 10 unités monosaccharidiques; et
- b) un, deux ou plus de deux, groupes phosphate.

5 Les 2 à 10 unités monosaccharidiques peuvent en particulier être des pentoses ou hexoses. Préférentiellement les unités monosaccharidiques sont des hexoses, et peuvent, indépendamment les unes des autres, être sélectionnées dans le groupe constitué des :

- aldohéxoses, à savoir fructose, psicose, sorbose, et tagatose ;
- 10 - cétohexoses, à savoir glucose, galactose, mannose, allose, altrose, gulose, idose et talose ; et
- désoxymonosaccharides, à savoir rhamnose, fucose fubulose, pneumose, et quinovose.

15 En particulier, les unités monosaccharidiques peuvent toutes être des glucoses.

Dans le cadre de la présente demande, par « oligosaccharides phosphorylés » on désigne indifféremment plusieurs molécules d'un même oligosaccharide phosphorylé ou un mélange de plusieurs oligosaccharides phosphorylés.

20 Les oligosaccharides phosphorylés peuvent se présenter sous forme de complexe avec des cations, en particulier du calcium.

Les oligosaccharides phosphorylés peuvent plus spécifiquement être des maltooligosaccharides phosphorylés, c'est-à-dire des oligosaccharides phosphorylés constitués de 2 (maltose), 3 (maltotriose), 4 (maltotétraose), 5  
25 (maltopentaose), 6 (maltohexaose), 7 (maltoheptaose), 8 (maltooctaose), 9 (maltononaose) ou 10 (maltodécaose) unités glucose liées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\alpha$ -1-4. En particulier, les oligosaccharides phosphorylés peuvent comprendre ou être constitués d'un mélange de maltotriose phosphate, maltotétraose phosphate et de maltopentaose phosphate.

30 Les maltooligosaccharides phosphorylés portent de préférence 1 ou 2 groupes phosphate et sont éventuellement associés à du calcium.

Les oligosaccharides phosphorylés peuvent être en particulier ceux commercialisés par la société Ezaki Glico, tels que les phospho-oligosaccharides de calcium POs-Ca (nom INCI : Calcium Phosphoryl  
35 Oligosaccharides) qui sont un mélange de maltooligosaccharides auxquels sont rattachés au moins 1 ou 2 groupes phosphore et des ions calcium.

Ces phospho-oligosaccharides (« POs ») sont susceptibles d'être obtenus par hydrolyse enzymatique d'amidon de pomme de terre à l'aide d'un mélange d' $\alpha$ -amylase bactérienne liquéfiante (EC 3.2.1.1), de glucoamylase (EC 3.2.1.3) et de pullulanase (EC 3.2.1.41), les POs étant présents dans la fraction non hydrolysable par les enzymes.

Ces POs comprennent ou sont constitués de deux fractions qui peuvent être séparées par chromatographie échangeuse d'anions:

- une fraction majoritaire appelée « PO-1 » qui est un mélange constitué de maltotriose, maltotétraose et maltopentaose monophosphorylés (Kamasaka et al., Biosci. Biotech. Biochem, 1997, 61(2), 238-244) ; et
- une fraction minoritaire appelée « PO-2 » qui est un mélange constitué majoritairement de maltopentaose et maltohexaose phosphorylés, et minoritairement de maltotriose, maltotétraose, maltoheptaose et maltooctaose phosphorylés, les maltooligosaccharides phosphorylés ayant chacun au moins deux groupes phosphate (Kamasaka et al., Biosci. Biotech. Biochem, 1995, 59(8), 1412-1416).

En particulier la fraction PO-1 est constituée de six composés monophosphorylés Kamasaka et al., Biosci. Biotech. Biochem, 1997, 61(2), 238-244) :

- des 3-phosphoryl oligosaccharides [ $3^3$ -phosphoryle maltotétraose (maltotétraose portant un groupe phosphate sur le carbone en C3 du troisième résidu glucosyle) et  $3^4$ -phosphoryle maltopentaose (maltopentaose portant un groupe phosphate sur le carbone en C3 du quatrième résidu glucosyle)] ; et
- des 6-phosphoryl oligosaccharides [ $6^3$ -phosphoryle maltotriose (maltotriose portant un groupe phosphate sur le carbone en C6 du troisième résidu glucosyle),  $6^2$ -phosphoryle maltotriose (maltotriose portant un groupe phosphate sur le carbone en C2 du deuxième résidu glucosyle),  $6^3$ -phosphoryle maltotétraose (maltotétraose portant un groupe phosphate sur le carbone en C6 du troisième résidu glucosyle) et  $6^4$ -phosphoryle maltopentaose (maltopentaose portant un groupe phosphate sur le carbone en C6 du quatrième résidu glucosyle)].

Le degré moyen de polymérisation des deux fractions PO-1 et PO-2 déphosphorylées est de 4,02 et 5,82, respectivement.

Les deux fractions PO-1 et PO-2 peuvent former un complexe avec des ions calcium (phospho-oligosaccharides de calcium ou POs-Ca). Ce complexe

contient environ 5% de calcium, en poids de calcium rapporté au poids total du POs-Ca.

En particulier, les POs peuvent être obtenus par hydrolyse d'amidon de pomme de terre, selon le procédé décrit Kamasaka et al., Biosci. Biotech. Biochem, 1995, 59(8), 1412-1416. Selon ce procédé, 1 g d'amidon de pomme de terre est suspendu dans 100 ml d'une solution contenant NaCl 6 mM, CaCl<sub>2</sub> 2 mM et BLA ( $\alpha$ -amylase bactérienne liquéfiant) 3,0 U/ml. Après avoir graduellement chauffé la suspension jusqu'à 100°C pour la liquéfier, la solution est refroidie et incubée à 50°C pendant une heure. 1 ml de glucoamylase à 600 U/ml, 1 ml de pullulanase à 200 U/ml et 1 ml de BLA à 300 U/ml sont alors ajoutés, et le mélange réactionnel est incubé à 40°C pendant deux heures.

L'avancée de la réaction amylolytique peut être suivie par la méthode du complexe amidon-iodure et/ou par la méthode glucose-oxydase (voir Barham et Trinder, *Analyst*, 1972, 97, 142-146). L'action des enzymes amylolytiques étant empêchée par les groupes phosphate liés aux résidus glucose, les oligosaccharides phosphorylés sont présents dans la fraction indigestible de ce traitement enzymatique.

Une fois la réaction enzymatique terminée (ce qui peut être déterminé par une réaction de coloration de l'amidon-iodure négative), la solution est chauffée dans un bain d'eau bouillante pendant 10 minutes puis appliquée sur une colonne à résine échangeuse d'anions (par exemple Chitopearl BCW-2501 ; 1φ x 2 cm ou une colonne équivalente) qui a été équilibrée avec un tampon acétate 20 mM (pH 4,5). Les saccharides neutres sont lavés de la colonne avec le tampon et les oligosaccharides phosphorylés sont ensuite élués avec le même tampon acétate 20 mM (pH 4,5) contenant en outre NaCl 0,5 M.

Les oligosaccharides phosphorylés élués peuvent être désalés par exemple par précipitation à l'éthanol (à une concentration 70% v/v) suivie de lavages avec de l'éthanol à 70% avant dissolution dans de l'eau déionisée, ou par passage sur une colonne échangeuses de cations (par exemple Dowex 50WX4, 20-50 Mesh ou une colonne équivalente).

Les oligosaccharides phosphorylés complexés par le calcium (POs-Ca) peuvent être préparés en neutralisant la solution dessalée de phospho-oligosaccharides avec du Ca(OH)<sub>2</sub> jusqu'à un pH 6,5. Le contenu en calcium est alors de 5 g de calcium par 100 g de poids total.

Le ou les oligosaccharides phosphorylés peuvent être présents dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 10 % en poids, par

rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids.

5 La composition selon l'invention comprend un copolymère d'acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques.

10 Par copolymère d'acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques, on entend des copolymères comprenant au moins un monomère d'acide (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques et au moins un monomère différent des acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques.

Les copolymères d'acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques selon l'invention peuvent être réticulés ou non-réticulés.

De préférence, on choisit des copolymères réticulés.

15

Lorsqu'ils 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.

20 On peut citer par exemple, 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-  
25 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 d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

30 On utilisera plus particulièrement le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle, ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation variera en général de 0,01 à 10% en mole et plus particulièrement de 0,2 à 2% en mole par rapport au polymère.

35 Les acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>) alkylsulfoniques sont par exemple choisis parmi l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-

sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS®) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

Ledit copolymère peut être salifié, notamment sous forme de sel de métal alcalin tel que par exemple le sel de sodium ou de potassium, ou sous forme de sel d'ammonium, ou sous forme de sel d'un aminoalcool tel que par exemple le sel de monoéthanolamine, ou sous forme de sel d'acide tel que par exemple le sel de lysine, d'arginine.

Avantageusement, le copolymère est salifié sous forme de sel de sodium ou d'ammonium.

Les copolymères selon l'invention comprennent en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone tels que les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en  $\beta$  ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly-alkylène glycols, les (méth)acrylamides éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C1-C4, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

On peut notamment utiliser les copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydroxylé, éventuellement salifié.

Le monomère de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydroxylé peut être choisi parmi l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2,3-dihydroxypropyle, le méthacrylate de 2,3-dihydroxypropyle.



Ledit copolymère peut être salifié, notamment sous forme de sel de métal alcalin tel que par exemple le sel de sodium ou de potassium, ou sous forme de sel d'ammonium, ou sous forme de sel d'un aminoalcool tel que par exemple le sel de monoéthanolamine, ou sous forme de sel d'acide tel que par exemple le sel de lysine. Avantageusement, le copolymère est salifié sous forme de sel de sodium.

De préférence, la composition comprend le copolymère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique et d'acrylate de 2-hydroxyéthyle, notamment sous forme de sel de sodium, comme par exemple ceux vendus sous les dénominations commerciales « SEPINOV<sup>®</sup> EMT 10 » ou « SIMULGEL<sup>®</sup> NS » par la société SEPPIC (nom INCI : Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer).

De tels polymères sont décrits dans la demande FR-A-2856691.

Les copolymères préférés de l'invention sont choisis parmi les copolymères d'acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>) alkylsulfoniques et d'au moins un monomère à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement 10 à 14 atomes de carbone.

Ces copolymères selon l'invention comprennent en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés différents des monomères à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone choisis parmi les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylène glycols, les (méth)acrylamides éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C1-C4, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

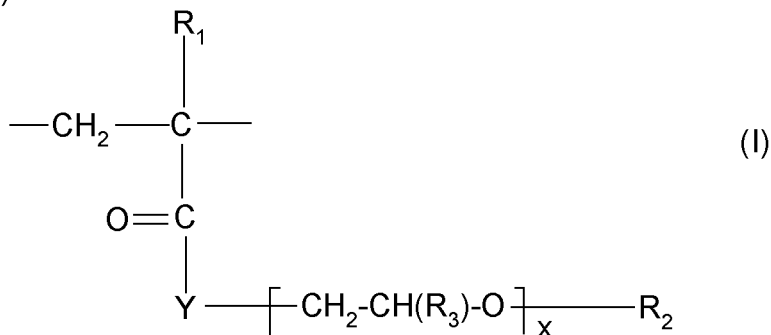
Ces copolymères sont décrits notamment dans les demandes de brevet EP-A-750899, WO 2008/087326, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

- « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. »
- « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water

as studied by fluorescence and dynamic light scattering - *Macromolecules* 2000, Vol. 33, N° 10 - 3694-3704 » ;

- « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - *Langmuir*, 2000, Vol.16, N°12, 5324-5332 » ;
- « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - *Polym. Preprint, Div. Polym. Chem.* 1999, 40(2), 220-221».

- 10 Les monomères à insaturation éthylénique de ces copolymères particuliers sont choisis de préférence parmi les (méth)acrylates ou les (méth)acrylamides de formule (I) suivante :



- dans laquelle  $R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_6$  (de préférence méthyle) ;  $Y$  désigne O ou NH ;  $R_2$  désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ;  $x$  désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

- Le radical  $R_2$  est choisi de préférence parmi les radicaux alkyles en  $C_6$ - $C_{18}$  linéaires (par exemple n-hexyle, n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle), ramifiés ou cycliques (par exemple cyclododécane ( $C_{12}$ ) ou adamantane ( $C_{10}$ )) ; les radicaux alkylperfluorés en  $C_6$ - $C_{18}$  (par exemple le groupement de formule  $\text{---(CH}_2\text{)}_2\text{---(CF}_2\text{)}_9\text{---CF}_3$ ) ; le radical cholestéryle ( $C_{27}$ ) ou un reste d'ester de cholestérol comme le groupe oxyhexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène. Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement les radicaux alkyles linéaires et plus particulièrement le radical n-dodécyle.

Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, le monomère de formule (I) comporte au moins un motif oxyde d'alkylène ( $x \geq 1$ ) et de préférence une chaîne polyoxyalkylénée. La chaîne polyoxyalkylénée, de façon préférentielle, est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène et encore plus particulièrement constituée de motifs oxyde d'éthylène. Le nombre de motifs oxyalkylénés varie en général de 1 à 50 et plus préférentiellement de 2 à 25 et encore plus préférentiellement de 3 à 10.

10 Parmi ces polymères, on peut citer :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;

15 - les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US-5089578.

On peut également citer les copolymères d'AMPS et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide non-réticulés et réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

La distribution des monomères dans les polymères de l'invention peut être, par exemple, alternée, bloc (y compris multibloc) ou quelconque (statistique).

De préférence, la composition comprend un copolymère réticulé d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, de diméthylacrylamide, de méthacrylate de lauryle, et de laureth-4 méthacrylate, comme par exemple ceux vendus sous la dénomination commerciale « SEPIMAX<sup>®</sup> ZEN » par la société SEPPIC (nom INCI : Polyacrylate Crosspolymer-6) .

De tels polymères sont décrits dans la demande WO 2008/087326.

35 Le copolymère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition. De préférence, la

teneur dudit copolymère peut aller de 0,5 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, l'oligosaccharide phosphorylé de Ca (dit A) et le copolymère  
5 d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (dit B) décrits  
précédemment peuvent être présents dans la composition selon l'invention  
dans un rapport pondéral A/B allant de 0,5 à 5

De préférence, ce rapport pondéral A/B peut aller de 0,7 à 4.  
Préférentiellement, ce rapport pondéral A/B peut aller de 1 à 2,5.

10

La viscosité d'une composition de l'invention peut être mesurée selon tout  
procédé connu de l'homme de l'art, et notamment selon le procédé  
conventionnel suivant. Ainsi, la mesure peut être réalisée à 25 °C à l'aide d'un  
Rhéomat 180, équipé d'un mobile tournant à 200t/mn. L'homme du métier peut  
15 choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles, M1 ou  
M2 ou M3 ou M4 sur la base de ses connaissances générales, de manière à  
pouvoir réaliser la mesure.

20

La composition selon l'invention comprend un milieu aqueux  
physiologiquement acceptable.

25

Par « milieu physiologique acceptable », on entend désigner un milieu  
compatible avec les matières et/ou les fibres kératiniques d'êtres humains,  
comme par exemple, de manière non limitative, la peau, les muqueuses, les  
ongles, le cuir chevelu et/ou les cheveux.

30

Ce milieu aqueux physiologiquement acceptable comprend une phase  
aqueuse, éventuellement en mélange ou non avec un ou plusieurs solvants  
organiques tels qu'un alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, notamment l'éthanol, l'isopropanol, le  
tert-butanol, le n-butanol, des polyols comme la glycérine, le propylène glycol,  
le butylène glycol, et des éthers de polyol.

35

Une composition selon l'invention peut également comprendre une phase  
grasse, qui peut comprendre des huiles, des gommes, des cires usuellement  
utilisées dans le domaine d'application considéré.

Ainsi selon un mode de réalisation une composition selon l'invention peut en  
outre comprendre au moins une phase grasse choisie parmi une phase grasse

solide à température ambiante (20-25 °C) et pression atmosphérique et/ou une phase grasse liquide à température ambiante (20-25 °C) et pression atmosphérique.

5 Une phase grasse liquide convenant à la mise en œuvre de l'invention peut comprendre une huile volatile, une huile non volatile, et un mélange de celles-ci. Une huile volatile ou non volatile peut être une huile hydrocarbonée, notamment d'origine animale ou végétale, une huile synthétique, une huile siliconée, une huile fluorée ou un mélange de celles-ci.

10

Une phase grasse solide convenant à la mise en œuvre de l'invention peut être, par exemple, choisie parmi les corps gras pâteux, les gommes, et leurs mélanges.

15 Comme huiles utilisables dans l'invention, on peut citer les huiles minérales (huile de vaseline), les huiles végétales (fraction liquide du beurre de karité, huile de tournesol), les huiles de synthèse (huile de Purcellin), les huiles ou cires siliconées (cyclométhicone) et les huiles fluorées (perfluoropolyéthers). On peut ajouter à ces huiles des alcools gras et des acides gras (acide  
20 stéarique).

Lorsqu'une composition est une émulsion, la proportion de la phase grasse peut aller de 5 % à 80 % en poids, et de préférence de 5 % à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition. Les huiles, les cires, les  
25 émulsionnants et les coémulsionnants utilisés dans la composition sous forme d'émulsion sont choisis parmi ceux classiquement utilisés dans le domaine cosmétique.

Un ou plusieurs émulsionnants peuvent être présents dans une composition de  
30 l'invention en une proportion allant de 0,3 % à 30 % en poids, et en particulier de 0,5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut contenir également des adjuvants habituels dans le domaine considéré, tels que des émulsionnants, des  
35 gélifiants hydrophiles ou lipophiles, des cires, des additifs hydrophiles ou lipophiles, des conservateurs, des antioxydants, des solvants, des parfums, des charges, des filtres UVA et ou UVB (organique ou inorganique, solubles ou

insolubles ), des pigments, des fibres, des agents chélateurs, des absorbeurs d'odeur, des matières colorantes, et d'autres actifs cosmétiques.

5 Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine cosmétique, et peuvent être par exemple varier de 0,01 % à 30 % du poids total de la composition. De manière générale, les quantités sont ajustées en fonction de la formulation réalisée. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase grasse, dans la phase aqueuse et/ou dans les sphérules lipidiques.

10

Avantageusement, la composition selon l'invention peut comprendre en plus du copolymère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique selon l'invention, un homopolymère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, en particulier sous forme partiellement ou totalement neutralisée.

15

Un tel polymère permet notamment de réduire le collant de la composition lors de son application sur la peau.

De façon préférentielle, ledit homopolymère peut être neutralisé partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniac) ou une  
20 base organique telle que la mono-, di- ou 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  
25 neutralisés, c'est-à-dire neutralisés à au moins 90 %.

L'homopolymère peut avoir 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.

30

L'homopolymère peut être réticulé, notamment à l'aide d'agents de réticulation pouvant être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

35

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-  
5 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 d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

10

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  
15 rapport au polymère.

20

Comme polymères 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<sup>®</sup> AMPS » (nom CTFA : ammonium polyacryldimethyltauramide).

25

Une composition de l'invention peut se présenter sous toutes les formes galéniques envisageables.

Notamment, une composition selon l'invention peut avoir la forme d'une  
solution aqueuse, hydroalcoolique; d'une dispersion; d'une émulsion eau-dans-huile, huile-dans-eau ou multiple; d'une suspension; de microcapsules ou microparticules; de dispersions vésiculaires de type ionique et/ou non ionique ; de composition pour aérosol comprenant également un agent propulseur sous pression. Préférentiellement, la composition selon l'invention peut être une  
30 émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile. Plus préférentiellement, la composition selon l'invention est une émulsion huile-dans-eau.

35

Lorsque la composition comprend une phase huileuse, cette dernière peut comprendre un élastomère de silicone. Des exemples d'élastomères de silicone sont décrits dans la demande WO-A-2009/080958.

Une composition selon l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit de soin, d'un produit solaire ou après solaire, d'un produit de soin de photo-protection quotidienne, d'un produit pour le corps, d'un fond de teint à appliquer sur le visage ou sur le cou, d'un produit anti-cernes, d'un correcteur de teint, d'une crème teintée ou d'une base de maquillage pour le maquillage pour le visage ou d'une composition de maquillage pour le corps.

Une composition selon l'invention peut être mise en œuvre à des fins d'amélioration de l'état général d'un épiderme, en particulier de la peau, et notamment pour le maintien ou la restauration de ses fonctions physiologiques et/ou de son aspect esthétique.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux des exemples qui suivent, donnés à titre illustratif et non limitatif. Dans ce qui suit ou ce qui précède, les proportions sont données en pourcentage pondéral, sauf indications contraires.

### **Exemple 1:**

On a réalisé 2 compositions (crème de soin du visage) décrites dans le tableau ci-après : une composition selon l'invention (A) contenant un Oligosaccharide phosphorylé de Ca et un copolymère acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium selon l'invention et une composition B contenant un homopolymère d'acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium.

<b>Exemple</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
Oligosaccharide phosphorylé de Ca (POs-Ca de EZAKI GLICO)	2 % MA	2 % MA
Eau	Qsp 100	Qsp 100
Copolymère acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium/ méthacrylate de lauryl/ méthacrylate de lauryl oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène/diméthylacrylamide (SEPIMAX ZEN de SEPPIC)	1,5	



Acide poly acrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque (HOSTACERIN AMPS® de chez Clariant)		1
Phenoxyethanol	1%	1%

La composition A selon l'invention est stable et est épaissie alors que la composition B est liquide

- La formule ne contenant pas le copolymère d'AMPS® SEPIMAX ZEN selon l'invention n'est pas stable.
- 5

**Exemple 2 :**

- 10 On a réalisé une composition (crème de soin du visage) décrite dans le tableau ci-après :

<b>Exemple</b>	<b>2</b>
Oligosaccharide phosphorylé de Ca (POs-Ca de EZAKI GLICO)	2 % MA
Eau	Qsp 100
Copolymère acrylamido 2-méthyl propane sulfonate de sodium/ méthacrylate de lauryl/ méthacrylate de lauryl oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène/ diméthylacrylamide (SEPIMAX ZEN de SEPPIC)	1,5
Homopolymère réticulé d'acrylamido 2-méthyl propane sulfonate d'ammonium (HOSTACERIN AMPS® de CLARIANT)	
Mélange de stéarate de glycéryle et de	0,75

PEG-100 stéarate (ARLACEL® 165 FL de chez Uniqema)	
Mélange de cétylstéaryl glucoside et d'alcools cetylique, stearylique (12/46/42) (MONTANOV 68 de chez Seppic)	2
Diméthicone 10 cst	2,5
Polyéthylèneglycol (20 OE) (CARBOWAX SENTRY POLYETHYLENE GLYCOL 1000 NF,FCC GRADE de chez Dow Chemical)	2
Acide lactique	0,25
Alcool stéarylique	0,5
Alcool cétylique	0,5
Huile d'amande d'abricot	2
Conservateur	qs

La composition de l'exemple 5 selon l'invention est stable et épaissie.

## REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant, dans un milieu aqueux physiologiquement acceptable,
  - 5 i) au moins un oligosaccharide phosphorylé, et
  - ii) au moins un copolymère d'acide (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les oligosaccharides phosphorylés sont constitués de 2 à 10 unités monosaccharidiques et de un, deux ou plus de deux, groupes phosphate.
- 15 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle les oligosaccharides phosphorylés sont, indépendamment les uns des autres, sélectionnées dans le groupe constitué de fructose, psicose, sorbose, tagatose, glucose, galactose, mannose, allose, altrose, gulose, idose, talose, rhamnose, fucose fubulose, pneumose, et quinovose.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle les oligosaccharides phosphorylés sont des maltooligosaccharides phosphorylés portant 1 ou 2 groupes phosphate.
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les oligosaccharides phosphorylés sont susceptibles d'être obtenus par hydrolyse enzymatique d'amidon de pomme de terre à l'aide d'un mélange d' $\alpha$ -amylase bactérienne liquéfiante, de glucoamylase et de pullulanase.
- 30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle les oligosaccharides phosphorylés comprennent des maltotrioses, maltotétraoses et maltopentaoses monophosphorylés, et des maltotrioses, maltotétraoses, maltopentaoses, maltohexaoses, maltoheptaoses et maltooctaoses ayant chacun au moins deux groupes phosphate.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle les oligosaccharides phosphorylés sont sous forme de complexes avec des ions calcium.

5           8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les oligosaccharides phosphorylé est présent en une teneur allant de 0,01 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids.

10           9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les copolymère d'acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques comprennent en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50  
15 atomes de carbone tels que les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C1-C4, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces  
20 composés.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les copolymère d'acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques sont choisis parmi les copolymères d'acides  
25 (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>) alkylsulfoniques et d'au moins un monomère à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement 10 à 14 atomes de carbone.

30

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère d'acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques est un copolymère réticulé d'acide 2-acrylamido-2-  
35 méthylpropane-sulfonique, de diméthylacrylamide, de méthacrylate de lauryle , et de laureth-4 methacrylate.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère d'acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques est un copolymère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydroxylé sous forme de sel  
5 choisi les sels de métal alcalin, les sels d'ammonium , les sels d'un aminoalcool, les sels d'acide aminé.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère d'acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-  
10 C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques est présent en une teneur allant de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 5 % en poids.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
15 caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau.
15. Procédé de traitement non thérapeutique des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition  
20 cosmétique telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 765737  
FR 1253847

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	EP 1 932 514 A1 (EZAKI GLICO CO [JP]) 18 juin 2008 (2008-06-18) * alinéa [0001] * * alinéa [0014] * * alinéa [0025] * * alinéa [0157] * * exemples 20-29, 31, 32 * * alinéa [0154] * -----	1-15	A61K8/73 A61K8/81 A61Q5/00 A61Q19/00 A61K8/60 A61K8/73 A61K8/81K6 A61Q19/00 A61Q19/08
Y	DATABASE WPI Week 201230 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-E45422 XP002690545, -& JP 2012 077044 A (EZAKI GLICO CO LTD) 19 avril 2012 (2012-04-19) * abrégé * * alinéa [0003] * * alinéa [0017] * * alinéa [0041] * * alinéa [0075] * * alinéa [0088] * * alinéa [0090] * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  A61K A61Q
T	EP 0 719 783 A2 (EZAKI GLICO CO [JP]) 3 juillet 1996 (1996-07-03) -----		
X	EP 1 325 737 A1 (KAO CORP [JP]) 9 juillet 2003 (2003-07-09) * alinéa [0002] - alinéa [0007] * * alinéa [0079] * -----	1-14	
Y,D	WO 2008/087326 A2 (SEPPIC SA [FR]; BRAUN OLIVIER [FR]; MALLO PAUL [FR]) 24 juillet 2008 (2008-07-24) * page 1, ligne 4 - page 1, ligne 11 * * page 2, ligne 20 - page 3, ligne 16 * * page 6, ligne 10 - page 6, ligne 19 * ----- -/--	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 janvier 2013		Ovens, Annabel	
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			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 765737  
FR 1253847

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	WO 2011/140341 A2 (OREAL [FR]; LI CHUNHUA [US]; BUI HY SI [US]; PATEL DHAVAL [US]; KANJI) 10 novembre 2011 (2011-11-10) * alinéa [0002] - alinéa [0006] * * alinéa [0036] - alinéa [0037] * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	Anonymous: "SepiMAX ZEN, maximum resistance", SEPPIC  13 septembre 2011 (2011-09-13), XP002690686, Extrait de l'Internet: URL:http://web.archive.org/web/20110913081130/http://www.seppic.com/cosmetics/-sepimax-zen-seppic-s-polymer-with-maximum-resistance-to-electrolytes-/1021/view-373-search-article.html [extrait le 2013-01-15] * le document en entier *	1-15	
Y	Anonymous: "in-cosmetics 2011 Product Directory SEPPIC - SepiMAX ZEN", SEPPIC  2011, XP002690687, Extrait de l'Internet: URL:https://www.in-cosmetics.com/en/Exhibitors/39403/SEPPIC/Products/499534/SepiMAX-ZEN [extrait le 2013-01-15] * le document en entier *	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 janvier 2013		Ovens, Annabel	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1253847 FA 765737**

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 22-01-2013

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
EP 1932514	A1	18-06-2008	CN 101282708 A	08-10-2008
			EP 1932514 A1	18-06-2008
			JP 4757262 B2	24-08-2011
			KR 20080055984 A	19-06-2008
			US 2008274068 A1	06-11-2008
			WO 2007040027 A1	12-04-2007
-----				
JP 2012077044	A	19-04-2012	AUCUN	
-----				
EP 0719783	A2	03-07-1996	AT 220406 T	15-07-2002
			DE 69527343 D1	14-08-2002
			DE 69527343 T2	27-03-2003
			DK 719783 T3	04-11-2002
			EP 0719783 A2	03-07-1996
			JP 3240102 B2	17-12-2001
			JP 8104696 A	23-04-1996
			US 5861048 A	19-01-1999
			US 6268182 B1	31-07-2001
-----				
EP 1325737	A1	09-07-2003	EP 1325737 A1	09-07-2003
			US 2004009140 A1	15-01-2004
			US 2008234390 A1	25-09-2008
			WO 0232392 A1	25-04-2002
-----				
WO 2008087326	A2	24-07-2008	FR 2910899 A1	04-07-2008
			WO 2008087326 A2	24-07-2008
-----				
WO 2011140341	A2	10-11-2011	AUCUN	
-----				