

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 922 763**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 58725**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/73 (2006.01), A 61 K 8/85, A 61 Q 19/08**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31.10.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.05.09 Bulletin 09/18.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : SIMONNET JEAN THIERRY et CAS-SIN GUILLAUME.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITION COSMETIQUE CONTENANT UN AGENT TENSEUR ET UN POLYMERE ACRYLIQUE.

⑤7 L'invention concerne une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un agent tenseur de la peau et un polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine.

L'invention concerne également un procédé cosmétique de soin de la peau, plus particulièrement de la peau du visage, en particulier d'une peau ridée, comprenant l'application sur la peau de la composition.

FR 2 922 763 - A1



La présente invention concerne une composition cosmétique, notamment une composition antirides, comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un agent tenseur et un polymère acrylique à groupement phosphorylcholine.

Elle concerne également un procédé cosmétique de soin d'une peau ridée, destiné à
5 atténuer les rides, comprenant l'application sur ladite peau d'une composition telle que définie ci-dessus.

Au cours du processus de vieillissement de la peau, une altération de la structure et des fonctions cutanées apparaît. Les principaux signes cliniques observés sont
10 l'apparition de rides et de ridules liées à un relâchement cutané. L'homme de l'art sait qu'un tel relâchement peut être corrigé de façon immédiate par l'application d'un agent tenseur sur la peau. Cet agent tenseur a la propriété de tendre la peau et cet effet de tension permet de lisser la peau et de faire diminuer voire disparaître les rides et les ridules de la peau.

15

A ce jour, l'utilisation de nombreux polymères tenseurs pour traiter les rides est connue de l'homme de l'art. On pense en particulier aux polymères siliconés greffés acryliques ou les réseaux interpénétrés de polymères pour lisser les rides par effet tenseur , notamment décrits dans les documents EP1038519, FR2843025.

20 Malheureusement, lorsque ces agents tenseurs sont formulés en présence de polyols hydratants comme la glycérine, leur effet tenseur est considérablement diminué voire peut disparaître. Or un besoin subsiste de disposer de composition de la peau présentant des propriétés tenseurs efficaces et des propriétés hydratantes, qui conviennent notamment pour le traitement des peaux à tendance sèche.

25

Or, la Demanderesse a découvert que l'introduction d'un polymère acrylique à groupement phosphorylcholine dans des compositions comprenant un agent tenseur permettait de conserver les propriétés tenseur de la composition, tout en conférant une propriété hydratante.

30

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un agent tenseur et un polymère acrylique à groupement phosphorylcholine.

L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique de soin de la peau, plus particulièrement de la peau du visage, en particulier de la peau ridée, comprenant l'application topique sur la peau d'une composition telle que définie précédemment.

- 5 La composition et le procédé selon l'invention sont en particulier destiné à lisser la peau humaine du visage et/ou du corps et/ou à diminuer ou effacer les signes du vieillissement cutané, en particulier à réduire ou effacer les rides et/ou les ridules de la peau.
- 10 Les constituants de la composition selon l'invention seront maintenant décrits plus en détail.

Par « agent tenseur » utilisable selon l'invention, on entend des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur sur la peau, c'est-à-dire pouvant tendre la peau.

15

- De manière générale et selon ce premier mode de réalisation, on entend par agent tenseur selon l'invention tous composés solubles ou dispersibles dans l'eau à une température allant de 25°C à 50°C à la concentration de 7% en poids dans l'eau ou à la concentration maximale à laquelle ils forment un milieu d'apparence homogène et
- 20 produisant à cette concentration de 7% ou à cette concentration maximale dans l'eau une rétractation de plus de 15 % dans le test décrit ci-après.

La concentration maximale à laquelle ils forment un milieu d'apparence homogène est déterminée à $\pm 10\%$ près et de préférence à $\pm 5\%$ près.

25

On entend par 'milieu d'apparence homogène' un milieu ne présentant pas d'agrégats visibles à l'œil nu.

- Pour la détermination de ladite concentration maximale, l'agent tenseur est ajouté
- 30 progressivement dans l'eau sous agitation à la défloculeuse à une température allant de 25°C à 50°C, puis le mélange est maintenu sous agitation pendant une heure. On observe ensuite après 24 heures si le mélange ainsi préparé est d'apparence homogène (absence d'agrégats visibles à l'œil nu).

- 35 L'effet tenseur peut être caractérisé par un test *in vitro* de rétractation.

On prépare préalablement et tel que décrit précédemment un mélange homogène de l'agent tenseur dans l'eau, à la concentration de 7% en poids ou à la concentration maximale définie précédemment.

30µl du mélange homogène est déposé sur une éprouvette rectangulaire (10x40mm ,
5 donc présentant une largeur initiale L_0 de 10 mm) d'élastomère ayant un module d'élasticité de 20 MPa et une épaisseur de 100µm.

Après 3h de séchage à $22\pm 3^\circ\text{C}$ et $40\pm 10\%$ d'humidité relative HR, l'éprouvette d'élastomère présente une largeur rétractatée, notée L_{3h} due à la tension exercée par l'agent tenseur déposé.

10

L'effet tenseur (ET) dudit agent est alors quantifié de la façon suivante :

15

$$\text{'ET'} = (L_0 - L_{3h} / L_0) \times 100 \text{ en } \%$$

avec L_0 = largeur initiale 10mm
et L_{3h} = largeur après 3h de séchage

L'agent tenseur peut être choisi parmi :

- 20 a) les protéines végétales et leurs hydrolysats ;
b) les polysaccharides d'origine naturelle ;
c) les silicates mixtes ;
d) les particules colloïdales de charges minérales ;
e) les polymères synthétiques ;
25 et les mélanges de ceux-ci.

L'homme du métier saura choisir, dans les catégories chimiques listées ci-dessus, les matériaux répondant au test tenseur tel que décrit précédemment.

30 Ces différentes catégories d'agents tenseurs sont maintenant décrites ci-après.

a) Les protéines végétales et leurs hydrolysats

Des exemples de protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales utilisables
35 comme agents tenseurs selon l'invention sont constitués des protéines et hydrolysats

de protéines de maïs, de seigle, de froment, de sarrasin, de sésame, d'épeautre, de tabac, de pois, de fève, de lentille, de soja, d'amande et de lupin.

On utilise de préférence les protéines de soja, telle que celles vendues sous les dénominations « ELESERYL SH/VE G 8 » et « ELESERYL SH VEG 8B » par la
5 société Laboratoires sériobiologiques (nom INCI : GLYCINE SOJA SOYBEAN PROTEIN).

b) Polysaccharides

10 Les polysaccharides convenant pour la formulation des compositions selon l'invention sont des polysaccharides d'origine naturelle ou synthétiques capables de former des gels soit de type thermoréversible soit de type réticulé et ayant les propriétés tenseurs telles que définies précédemment. Notamment, ces polysaccharides ont un haut poids moléculaire, allant généralement de 100 à 10000 kD.

15 Une première famille de polysaccharides d'origine naturelle qui peut être utilisée dans la présente invention est constituée par les iota-carraghénanes (par exemple commercialisé sous la dénomination VISCARIN TP 389 par la société FMC) . Ce sont des polysaccharides linéaires présents dans certaines algues rouges. Ils sont constitués de résidus β -1,3 et α -1,4 galactoses en alternance, de nombreux résidus
20 galactoses pouvant être sulfatés. Cette famille de polysaccharides est décrite dans le chapitre 3 du livre « Food Gels » édité par Peter HARRIS, Elsevier 1989.

Une autre famille de polysaccharides qui peut être utilisée est constituée par les Agars. Ce sont également des polymères extraits d'algues rouges et ils sont constitués de résidus 1,4-L-galactose et 1,3-D-galactose en alternance. Cette famille de
25 polysaccharides est également décrite dans le chapitre 1 du livre « Food Gels » mentionné précédemment. On utilise de préférence l'agar vendu sous la dénomination «QSA GELIDIUM » par la société SETEXAM.

Une troisième famille de polysaccharides est constituée par des polysaccharides d'origine bactérienne appelés gellanes. Ce sont des polysaccharides constitués d'une
30 alternance de résidus glucose, acide glucuronique et rhamnose. Ces gellanes sont décrits en particulier au chapitre 6 du livre « Food Gels » mentionné précédemment.

On utilise de préférence la gomme de gellane vendue sous la dénomination « KELCOGEL F » par la société CP KELCO.

35

c) Les silicates mixtes

Une autre classe d'agents tenseurs utilisables selon l'invention est constituée par les silicates mixtes. Par cette expression, on entend tous les silicates d'origine naturelle ou synthétique renfermant au moins deux cations différents choisis parmi les métaux
5 alcalins (par exemple Na, Li, K) ou alcalino-terreux (par exemple Be, Mg, Ca) et les métaux de transition.

On utilise de préférence des phyllosilicates, à savoir des silicates ayant une structure dans laquelle les tétraèdres SiO_4 sont organisés en feuillets entre lesquels se trouvent
10 enfermés les cations métalliques.

Une famille de silicates particulièrement préférée comme agents tenseurs est celle des laponites. Les laponites sont des silicates de magnésium, de lithium et de sodium ayant une structure en couches semblable à celle des montmorillonites. La laponite est
15 la forme synthétique du minéral naturel appelé "hectorite". On peut utiliser par exemple la laponite commercialisée sous la dénomination Laponite XLS ou Laponite XLG par la société ROCKWOOD.

Dans le cas particulier des laponites, on utilisera une concentration bien inférieure à 7% dans le test de rétraction décrit précédemment.
20

d) Les particules colloïdales de charge minérale

Par "particules colloïdales", on entend des particules en dispersion dans un milieu aqueux, hydroalcoolique ou alcoolique, de préférence aqueux, et ayant un diamètre moyen en nombre compris entre 0,1 et 100 nm, de préférence entre 3 et 30 nm.
25

Les particules colloïdales selon l'invention n'ont aucune propriété épaississante dans l'eau, l'alcool, l'huile et tous autres solvants. A une concentration supérieure ou égale à 15% en poids dans l'eau, la viscosité des solutions ainsi obtenues est inférieure à 0,05 Pa.s pour un taux de cisaillement égal à 10 s^{-1} . Les mesures sont réalisées à 25°C à
30 l'aide d'un rhéomètre RheoStress RS150 de Haake en configuration cône-plan, les mensurations du cône de mesure étant : diamètre :60 mm et angle : 2° .

Ces particules sont généralement préparées selon un procédé sol-gel et se différencient donc notamment des particules de silice pyrogénée, qui s'agglomèrent
35 dans l'eau pour former des agrégats de plus grandes dimensions.

Les particules colloïdales de charge minérale utilisables selon l'invention sont généralement choisies parmi les particules colloïdales de silice, d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium, d'alumine, les particules colloïdales de platine, les particules
5 colloïdales mixtes comme par exemple les dioxydes de titane enrobés une ou plusieurs fois, tels que le dioxyde de titane à enrobage de silice. On utilisera de préférence dans la composition selon l'invention des silices colloïdales ou des particules colloïdales composites silice-alumine.

10 Particules colloïdales de silice.

Par silices colloïdales, on entend, au sens de la demande, des particules colloïdales de silice en dispersion dans un milieu aqueux, hydroalcoolique, alcoolique. Les particules colloïdales de silice ont un diamètre allant de 0,1 à 100 nm, et de préférence de 3 à 30 nm. Ces particules se présentent sous la forme de dispersions aqueuses et
15 n'ont aucune propriété épaississante dans l'eau, l'alcool, l'huile et tout autres solvants. A une concentration supérieure ou égale à 15% en poids dans l'eau, la viscosité des solutions ainsi obtenues est inférieure à 0.05 Pa.s pour un taux de cisaillement égale à 10 s^{-1} . Les mesures sont réalisées à 25 °C à l'aide d'un rhéomètre RheoStress RS150 de Haake en configuration cône - plan, les mensurations du cône de mesure étant :
20 diamètre : 60 mm et angle : 2°.

Comme silices colloïdales utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer par exemple celles commercialisées par la société Catalysts et Chemicals sous les dénominations Cosmo S-40 et Cosmo S-50.

25

Particules colloïdales composites silice - alumine.

Les particules colloïdales de charges minérales utilisables selon l'invention peuvent être aussi choisies parmi les particules colloïdales composites silice-alumine. Par composite silice-alumine on entend des particules de silice dans lesquelles des atomes
30 d'aluminium ont été substitués en partie à des atomes de silice. Par particules colloïdales, on entend, au sens de la demande, des particules colloïdales en dispersion dans un milieu aqueux, hydroalcoolique, alcoolique. Les particules colloïdales composites silice-aluminium ont un diamètre allant de 0,1 à 100 nm, et de préférence de 3 à 30 nm. Ces particules se présentent sous la forme de dispersions
35 aqueuses et n'ont aucune propriété épaississante dans l'eau, l'alcool, l'huile et tout

autres solvants. A une concentration supérieure ou égale à 15% en poids dans l'eau, la viscosité des solutions ainsi obtenues est inférieure à 0.05 Pa.s pour un taux de cisaillement égale à 10 s^{-1} . Les mesures sont réalisées à 25 °C à l'aide d'un rhéomètre RheoStress RS150 de Haake en configuration cône - plan, les mensurations du cône de mesure étant : diamètre : 60 mm et angle : 2° .

A un pH de 7, les particules colloïdales composites silice - alumine selon l'invention ont un potentiel zêta inférieur à -20mV et de préférence inférieur à -25 mV . Les mesures sont réalisées à 25 °C à l'aide d'un appareil DELSA 440SX de COULTER Scientific Instrument.

Comme particules colloïdales composites silice-alumine utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer par exemple celles commercialisées par la société Grace sous les noms de Ludox AM, Ludox AM-X 6021, Ludox HSA et Ludox TMA.

15

e) Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques utilisés selon l'invention peuvent être en solution ou en suspension dans un liquide polaire ou apolaire (latex), notamment en solution aqueuse ou dispersion aqueuse, soit sous forme sèche redispersable dans un solvant cosmétique.

20

Les polymères synthétiques utilisables en tant qu'agent tenseur peuvent être choisis parmi :

25

- les polycondensats, en particulier les polyuréthannes ;
- les polymères acryliques ;
- les polymères siliconés greffés ;
- les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou hydrodispersibles et des unités à LCST.

30 Les polymères synthétiques selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi les réseaux de polymères interpénétrés (IPNs).

Ces polymères peuvent se trouver notamment sous la forme de copolymères linéaires statistiques, de réseaux de polymères interpénétrés (IPNs), de polycondensats, de polymère siliconé greffé et de polymère blocs. Quelle que soit sa nature, l'agent

35

tenseur polymérique synthétique peut avoir une masse moyenne en poids M_w variant de 3000 à 1000000 Da.

5 Copolymères linéaires statistiques.

Les copolymères linéaires statistiques tenseurs au sens de la présente invention sont choisis parmi les copolymères statistiques à chaîne principale linéaire de nature éthylénique de poids moléculaire inférieur à 600000 Da (g/mol), de préférence un poids moléculaire en poids compris entre 15 000 et 10 600 000 g/mol et contiennent au moins 70% d'un monomère de transition vitreuse T_g supérieure à 40°C (de préférence > 60°C) dont l'homopolymère correspondant est insoluble dans l'eau à 25°C et au moins un monomère hydrophile ionique. Ce copolymère peut également contenir un monomère non majoritaire de T_g inférieure à 40°C.

15 Ces copolymères présentent généralement une température globale de transition vitreuse supérieure ou égale à 45 °C.

On utilise de préférence les copolymères constitués :

- de 70 à 90% en poids d'au moins un monomère choisi parmi le styrène, l'acrylate de benzyle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate de tertiobutyle, 20 l'acrylate d'isobornyle l'acrylate de norbornyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de benzyle, le méthacrylate de tertiobutyle, le méthacrylate d'isobornyle et le méthacrylate de norbornyle ;
- 25 • de 10 à 30% en poids d'acide (méth)acrylique.

Préférentiellement, on utilise les copolymères constitués :

- de 70 à 90% en poids d'au moins un monomère choisi parmi le styrène, méthacrylate de méthyle et méthacrylate de cyclohexyle ;
- 30 • de 10 à 30% en poids d'acide (méth)acrylique.

Parmi les polymères cités ci-dessus, on préférera particulièrement:

- Les copolymères de méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique ;
les copolymères de méthacrylate de méthyle / acide acrylique, lesdits copolymères
contenant entre 70 et 90 % en poids de méthacrylate de méthyle ;
- 5 - Les copolymères de méthacrylate d'éthyle/ acide méthacrylique ; les
copolymères de méthacrylate d'éthyle / acide acrylique, lesdits copolymères contenant
entre 70 et 90 % en poids de méthacrylate d'éthyle ;
- Les copolymères de méthacrylate d'isobutyle/ acide méthacrylique ;
les copolymères de méthacrylate d'isobutyle / acide acrylique, lesdits copolymères
contenant entre 70 et 90 % en poids de méthacrylate d'isobutyle ;
- 10 - Les copolymères de méthacrylate de benzyle / acide méthacrylique ;
les copolymères de méthacrylate de benzyle / acide acrylique, lesdits copolymères
contenant entre 70 et 90 % en poids de méthacrylate de benzyle ;
- Les copolymères d'acrylate de benzyle / acide méthacrylique ; les
copolymères d'acrylate de benzyle / acide acrylique, lesdits copolymères contenant
15 entre 70 et 90 % en poids d'acrylate de benzyle ;
- Les copolymères de méthacrylate de cyclohexyle / acide
méthacrylique ; les copolymères de méthacrylate de cyclohexyle / acide acrylique,
lesdits copolymères contenant entre 70 et 90 % en poids de méthacrylate de
cyclohexyle ;
- 20 - Les copolymères d'acrylate de cyclohexyle / acide méthacrylique ; les
copolymères d'acrylate de cyclohexyle / acide acrylique, lesdits copolymères contenant
entre 70 et 90 % en poids d'acrylate de cyclohexyle ;
- Les copolymères de méthacrylate de tertio-butyle/ acide
méthacrylique ; les copolymères de méthacrylate de tertio-butyle / acide acrylique,
25 lesdits copolymères contenant entre 70 et 90 % en poids de méthacrylate de tertio-
butyle ;
- Les copolymères d'acrylate de tertio-butyle/ acide méthacrylique ; les
copolymères d'acrylate de tertio-butyle / acide acrylique, lesdits copolymères contenant
entre 70 et 90 % en poids d'acrylate de tertio-butyle ;
- 30 - Les copolymères de méthacrylate d'isobornyle/ acide méthacrylique ;
les copolymères de méthacrylate d'isobornyle / acide acrylique, lesdits copolymères
contenant entre 70 et 90 % en poids de méthacrylate d'isobornyle ;
- Les copolymères d'acrylate d'isobornyle / acide méthacrylique ; les
copolymères d'acrylate d'isobornyle / acide acrylique, lesdits copolymères contenant
35 entre 70 et 90 % en poids d'acrylate d'isobornyle ;

- Les copolymères de méthacrylate de norbornyle/ acide méthacrylique ; les copolymères de méthacrylate de norbornyle / acide acrylique, lesdits copolymères contenant entre 70 et 90 % en poids de méthacrylate de norbornyle ;

5 - Les copolymères d'acrylate de norbornyle / acide méthacrylique ; les copolymères d'acrylate de norbornyle / acide acrylique, lesdits copolymères contenant entre 70 et 90 % en poids d'acrylate de norbornyle et ;

- Les copolymères de styrène / acide méthacrylique ; les copolymères de styrène / acide acrylique, lesdits copolymères contenant entre 70 et 90 % en poids de styrène.

10

On peut également utiliser les polymères acryliques vendus sous les dénominations « NEOCRYL XK 90 » et « NEOCRYL XK 99 » par la société AVECIA NEORESINS.

Polymères interpénétrés

15

Par "réseau de polymères interpénétrés" au sens de la présente invention, on entend un mélange de deux polymères enchevêtrés, obtenu par polymérisation et/ou réticulation simultanée de deux types de monomères, le mélange obtenu ayant une température de transition vitreuse spécifique.

20

Pour plus de précisions sur les IPNs, on pourra se référer à la publication de Frisch et al., Polym. Sci. Technol., 4:395-414 (1974).

25 Ces réseaux de polymères interpénétrés, ou IPNs (pour "interpenetrating polymer networks"), sont généralement obtenus par synthèse et/ou réticulation des deux polymères les constituant en présence l'un de l'autre, à partir de monomères ou de pré-polymères. Dans le cas d'une polymérisation simultanée de deux types de monomères, les monomères multifonctionnels sont choisis de telle manière que les mécanismes de polymérisation soient différents, de façon à ce que les réactions en

30 chaîne se développent indépendamment l'une de l'autre. Lorsque les deux polymères sont réticulés, il s'agit d'IPN vrai ; la réticulation d'un seul des polymères conduisant à un semi-IPN. En outre, les deux polymères peuvent être réticulés l'un par l'autre. On parle alors d'IPNs covalents.

Un autre procédé de préparation d'IPNs, dit procédé séquentiel, consiste à polymériser un premier mélange de monomères en présence d'un agent de réticulation et d'un polymère réticulé préformé qui se trouve imbibé par le mélange de monomères et gonfle donc au fur et à mesure de la réaction de polymérisation. Le polymère réticulé
5 préformé doit avoir un degré de réticulation tel qu'il peut absorber au moins dix fois son poids de liquide.

Les IPNs sont constitués de deux polymères intimement entremêlés, formant un réseau tridimensionnel qui ne peut être dissocié par une manipulation physique sans
10 rupture de liaisons covalentes. La morphologie du réseau dépend de la compétition entre la cinétique de formation des réseaux et la cinétique de séparation en phases.

Des exemples d'IPNs convenant à une mise en œuvre dans la présente invention, ainsi que leur procédé de préparation, sont décrits dans les brevets US 4644030 et US
15 5173526 par exemple.

De préférence, l'IPN selon l'invention comprend au moins un polymère acrylique et, plus préférentiellement, il comprend en outre au moins un polyuréthane.

Selon une forme d'exécution préférée, l'IPN selon l'invention comprend un polymère polyuréthane et un polymère polyacrylique. De tels IPNs sont notamment ceux de la
20 série Hybridur® qui sont disponibles dans le commerce auprès de la société AIR PRODUCTS.

Un IPN particulièrement préféré se trouve sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules ayant une taille moyenne, en poids, comprise entre 90 et 110 nm et une
25 taille moyenne, en nombre, d'environ 80 nm.

L'IPN a de préférence une plage de température de transition vitreuse, T_g , qui va d'environ -50°C à $+130^{\circ}\text{C}$, et de préférence de -45°C à $+130^{\circ}\text{C}$.

De préférence, on utilise un IPN de polyuréthane copolymère néopentyl glycol / acide
30 adipique / 4,4'-méthylènebis(cyclohexyl isocyanate) / acide diméthylolpropanoïque et de poly méthacrylate de méthyle.

Un IPN de ce type est notamment commercialisé par la société AIR PRODUCTS sous la dénomination commerciale Hybridur® 875 polymer dispersion (nom INCI : POLYURETHANE-2 (and) POLYMETHYL METHACRYLATE), ou bien encore sous les
35 dénominations commerciales Hybridur® 870, Hybridur® 880.

Polycondensat

La composition peut selon une deuxième variante comprendre à titre d'agent tenseur polymérique synthétique au moins un polycondensat. Des polymères sous forme de
5 polycondensats ayant un effet tenseur ont notamment été décrits dans la demande WO 98/29092.

Comme polycondensats, on peut citer les polyuréthanes notamment anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les
10 polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, et leurs mélanges.

Le polyuréthane peut être, par exemple, un copolymère polyuréthane, polyurée/uréthane ou polyurée, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,
15 comportant, seul ou en mélange,

- au moins une séquence d'origine polyester aliphatique linéaire ou ramifié et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou
- au moins une séquence d'origine polyéther aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou
- 20 - au moins une séquence comportant des groupes fluorés.

Les polyuréthanes peuvent être également obtenus à partir de polyesters, ramifiés ou non, ou d'alkydes comportant des hydrogènes mobiles que l'on modifie par réaction avec un diisocyanate et un composé organique bifonctionnel (par exemple dihydro,
diamino ou hydroxyamino), comportant en plus soit un groupement acide carboxylique
25 ou carboxylate, soit un groupement acide sulfonique ou sulfonate, soit encore un groupement amine tertiaire neutralisable ou un groupement ammonium quaternaire. On peut également citer les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides, et les résines époxyesters.

30 En vue de former un polyuréthane, on peut citer comme monomère porteur de groupement anionique pouvant être utilisé lors de la polycondensation, l'acide diméthylolpropionique, l'acide trimellitique ou un dérivé tel que l'anhydride trimellitique, le sel de sodium de l'acide sulfo-3 pentanediol, le sel de sodium de l'acide 5-sulfo 1,3-benzènedicarboxylique.

35

Parmi les polycondensats, on peut citer les polymères commercialisés sous les dénominations commerciales AVALURE UR410, AVALURE UR405, AVALURE UR460 par la société NOVEON, et sous les dénominations commerciales NEOREZ R974, NEOREZ R981 et NEOREZ R970 par la société AVECIA.

5

On peut également citer des associations de polymères, telles que des polyuréthanes à taux de retrait ou égal à 20% et des polymères acryliques à taux de retrait ou égal à 20%, décrits dans la demande WO2005067884.

10 Polymère siliconé greffé

Parmi les agents tenseurs polymériques synthétiques utilisés dans la composition selon l'invention, on peut en variante citer les polymères siliconés greffés notamment, tels que définis dans la demande EP-1038519. Il peut s'agir plus particulièrement d'un polymère comprenant une chaîne principale de silicone ou polysiloxane (polymère de
15 Si-O-) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

Les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-
20 siliconés selon l'invention peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ses atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les
25 groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosilylation entre des groupements $\equiv\text{Si-H}$ et des groupements vinyliques $\text{CH}_2=\text{CH-}$, ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels $-\text{SH}$ et ces mêmes groupements vinyliques.

30 Des exemples de polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés convenant à une mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A-0582152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de
35 références non limitatives.

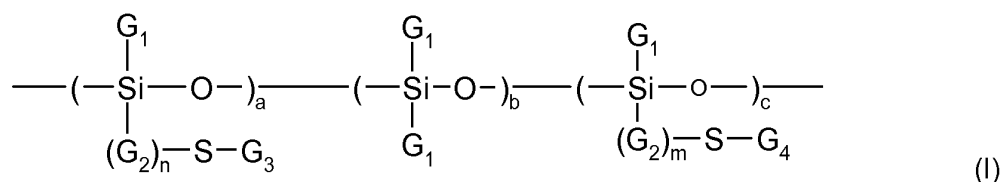
Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le polymère siliconé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire
5 entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites
10 insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélanges, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement neutralisés
15 sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels d'alcalins, d'alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique
20 à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniacale,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

25 Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélanges, parmi les esters d'acide acrylique d'alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanols. Les alcanols sont de préférence en C₁-C₁₈ et plus particulièrement en C₁-C₁₂. Les monomères préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le
30 (méth)acrylate d'isononyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle ou leurs mélanges.

Une famille de polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :

5



dans lequel les radicaux G_1 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{10} ou encore un radical phényle ; les radicaux G_2 , identiques ou
10 différents, représentent un groupe alkylène en C_1 - C_{10} ; G_3 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G_4 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont, indépendamment l'un de l'autre, égaux à 0 ou 1 ; a est un
15 nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 à 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

De préférence, le motif de formule (I) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus
20 préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle en C_1 - C_{10} ;
- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1 - C_3 ;
- G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins
25 un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en C_1 - C_{10} .

30 Des exemples de polymères siliconés greffés répondant à la formule (I) sont ainsi notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs

polymères du type acide poly(méth)acrylique et/ou du type poly(méth)acrylate d'alkyle, notamment d'alkyle en C₁-C₃, voire en C₁.

Ces polymères sont référencés sous la dénomination CTFA "polysilicone-8".

5

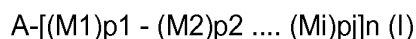
Il peut ainsi s'agir d'un polydiméthyl siloxane greffé propylthio(polyacrylate de méthyle/méthacrylate de méthyle/acide méthacrylique) ou d'un polydiméthyl siloxane greffé propylthio(polyacrylate de méthyle), propylthio(polyméthacrylate de méthyle) et propylthio(polyacide méthacrylique). En variante, il peut s'agir d'un polydiméthyl
10 siloxane greffé propylthio(polyméthacrylate d'isobutyle) et propylthio(polyacide méthacrylique). On utilise de préférence un polydiméthyl siloxane greffé propylthio(polyacrylate de méthyle/méthacrylate de méthyle/acide méthacrylique).

Un polymère de ce type est notamment disponible sous la dénomination commerciale
15 VS 80 ou VS 70 (à 10% dans l'eau) ou LO 21 (sous forme pulvérulente) auprès de la société 3M.

De préférence, la masse moléculaire moyenne en nombre des polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10
20 000 à 100 000 environ.

Polymère en étoile

Selon une autre possibilité encore, l'agent tenseur polymérique synthétique pouvant
25 être utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre au moins un polymère de structure en "étoile" représenté par la formule suivante (I) :



dans laquelle :

- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier
30 supérieur à 2, en particulier supérieur à 5.

- [(M1)_{p1} - (M2)_{p2} (Mi)_{pj}] représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères Mi polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation pj, chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A,

35 - i est supérieur ou égal à 1, et pj est supérieur ou égal à 2;

ledit polymère comprenant un ou plusieurs monomères M_i dont l'homopolymère correspondant présente une T_g supérieure ou égale à environ 10 °C, de préférence supérieure ou égale à 15 °C, et encore mieux supérieure ou égale à 20 °C; et ce où ces monomères M_i étant présents en une quantité minimale d'environ 45 % en poids, 5 de préférence en une quantité variant entre 55 et 99 % en poids, et encore mieux entre 75 et 90 % en poids, par rapport au poids total de l'ensemble des monomères du polymère final. Ces polymères, ainsi que leur procédé de préparation, sont notamment décrits dans le document EP 1 043 345.

10 Polymère bloc

En variante, les agents tenseurs polymériques synthétiques pouvant être utilisés dans la composition selon l'invention peuvent être des polymères blocs polystyrène (PS) - polyéthylacrylate (PEA).

De manière très générale on entend par « polymère bloc » un polymère constitué d'au 15 moins deux homopolymères distincts constitués uniquement de monomères A et B respectivement. Ainsi, les blocs selon l'invention sont respectivement des blocs polystyrène (PS) et polyéthylacrylate (PEA).

Dans le cadre de cette variante, le polymère peut être un polymère tribloc de type PS-PEA-PS ou bien multibloc de type PS-[PEA-PS] n , ou PEA-[PS-PEA] n , où n est un 20 entier positif et de préférence est égal à 1. Avantageusement, ces polymères blocs sont des copolymères linéaires. Le poids moléculaire de ce polymère est de préférence supérieur à 10 000 Dalton, et de façon encore plus préférée supérieur à 50 000 Dalton. Le ratio en poids des monomères PS et PEA peut être défini tel que PS/PEA est supérieur à 1 et de préférence tel que PS/PEA est supérieur à 5.

25

On peut citer le polymère tribloc PS(30000)-PEA(10000)-PS(30000) qui convient tout particulièrement à la mise en œuvre de l'invention. Ce copolymère à blocs particulièrement avantageux est un copolymère tribloc comprenant :

- 30 - un premier bloc comprenant des unités dérivant du styrène ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 30 000 g/mol ;
- un deuxième bloc constitué d'unités dérivant de l'acrylate d'éthyle ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 10 000 g/mol ;
- un troisième bloc comprenant des unités dérivant du styrène ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 30 000 g/mol.

35

Un copolymère répondant à la définition donnée ci-dessus peut être un copolymère pour lequel le premier bloc et/ou le troisième bloc et, de préférence, le premier bloc et le troisième bloc comporte, outre les unités dérivant du styrène, des unités dérivant de l'acide méthacrylique, par exemple, dans un rapport massique (styrène/acide méthacrylique) de 98/2.

Les copolymères synthétiques utilisés selon l'invention peuvent aussi en variante être constitué d'un copolymère statistique polystyrène polyéthyleacrylate. Le ratio en poids des monomères PS et PEA est lui défini tel que $PS/PEA > 1$ et de préférence tel que $PS/PEA > 5$.

De façon alternative, les polymères tenseurs selon l'invention peuvent aussi être choisis parmi les dérivés vinyliques tels que les alcools polyvinyliques et les polyvinyliques pyrrolidones, qu'ils soient blocs ou bien statistiques.

Enfin, des polymères synthétiques appropriés peuvent être des polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou hydrodispersibles et comprenant des unités à LSCT, lesdites unités à LCST présentant, en particulier, une température de démixtion dans l'eau de 5 à 40°C à une concentration massique de 1%. Ce type de polymère est plus amplement décrit dans la demande de brevet FR 2 819 429.

Selon un mode préféré de l'invention, on utilisera un agent tenseur choisi parmi :

- les polymères interpénétrés comprenant un polyuréthane et un polymère acrylique, et en particulier celui commercialisé sous la dénomination Hybridur 875 par la société AIR PRODUCTS ;
- les particules colloïdales de silice ou de composite silice-alumine ;
- les polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type acide poly(méth)acrylique et/ou du type poly(méth)acrylate d'alkyle, notamment d'alkyle en C_1-C_3 , voire en C_1 .

Avantageusement, l'agent tenseur préféré est choisi parmi les polymères interpénétrés, en particulier comprenant un polymère polyuréthane et un polymère

acrylique, tels que ceux commercialisés sous la dénomination HYBRIDUR et en particulier Hybridur 875.

L'agent tenseur peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur
5 allant de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1% à 10 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 8 % en poids.

La composition selon l'invention comprend également un polymère acrylique à
10 groupement de type phosphorylcholine, appelé dans la suite de description polymère acrylique PC.

Il est connu des documents US-A-5468475, EP-A-767212 et EP-A-1163905 des compositions aqueuses contenant un polymère acrylique ayant un groupement de
15 type phosphorylcholine, notamment des compositions cosmétiques hydratantes pour le soin de la peau. Toutefois, ces documents ne décrivent pas de l'associer avec un agent tenseur de la peau.

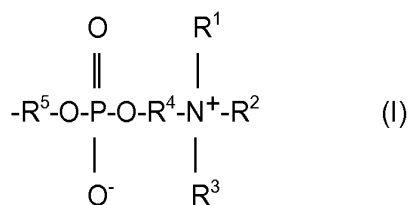
Le polymère acrylique PC est avantageusement un polymère hydrosoluble ou
20 hydrodispersible, et de préférence un polymère hydrosoluble.

Par polymère hydrosoluble, on entend un polymère ayant une solubilité d'au moins 0,1 % en poids dans l'eau à 25 °C.

Par polymère hydrodispersible, on entend un polymère apte à se disperser dans l'eau
25 à 25 °C de manière homogène, sans former de phase inhomogène.

Par polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine, on entend un polymère ayant un squelette acrylique et comprenant des groupements pendants (ou chaînes latérales) contenant un groupement de formule (I) suivante :

30



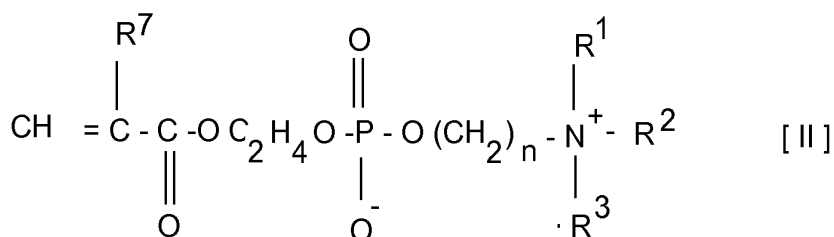
35

dans laquelle R¹, R² et R³ désignent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ; R⁴ désigne $-(\text{CH}_2-\text{CHR}_6\text{O})_m-(\text{CH}_2-\text{CHR}_6)_p-$ avec R₆ désignant un atome d'hydrogène, un groupe méthyl ou éthyl, et m désigne un nombre entier allant

de 0 à 10 et p désigne un nombre entier allant de 1 à 2 ; R⁵ désigne -(CH₂)_g, g étant un nombre entier allant de 2 à 10.

Un tel polymère peut être obtenu par polymérisation de monomère acrylique
5 comprenant le groupement de formule (I) décrit précédemment, appelé dans la suite de la description monomère acrylique PC.

Avantageusement, le monomère acrylique PC est un monomère répondant à la
10 formule (II) suivante :



dans laquelle R¹, R² et R³ désignent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 8
15 atomes de carbone ; n représente un nombre entier allant de 2 à 4 ; R⁷ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

Comme monomère acrylique PC, on peut citer les monomères suivants :

- 20 2-(méth)acryloyloxyéthyl-2'-(triméthylammonio)éthyl phosphate,
3-(méth)acryloyloxypropyl-2'-(triméthylammonio)éthyl phosphate,
4-(méth)acryloyloxybutyl-2'-(triméthylammonio)éthyl phosphate,
5-(méth)acryloyloxypentyl-2'-(triméthylammonio)éthyl phosphate,
2-(méth)acryloyloxyéthyl-2'-(triéthylammonio)éthyl phosphate,
25 3-(méth)acryloyloxypropyl-2'(triéthylammonio)éthyl phosphate,
4-(méth)acryloyloxybutyl-2'-(triéthylammonio)éthyl phosphate,
5-(méth)acryloyloxybutyl-2'(triéthylammonio)éthyl phosphate,
2-(méth)acryloyloxyéthyl-2'-(tripropylammonio)éthyl phosphate,
3-(méth)acryloyloxypropyl-2'(tripropylammonio)éthyl phosphate,
30 4-(méth)acryloyloxybutyl-2'-(tripropylammonio)éthyl phosphate,
5-(méth)acryloyloxybutyl-2'-(tripropylammonio)éthyl phosphate,
2-(méth)acryloyloxyéthyl-2'-(tributylammonio)éthyl phosphate,
3-(méth)acryloyloxypropyl-2'-(tributylammonio)éthyl phosphate,
4-(méth)acryloyloxybutyl-2'-(tributylammonio)éthyl phosphate,
35 5-(méth)acryloyloxybutyl-2'-(tributylammonio)éthyl phosphate,
2-(méth)acryloyloxyéthyl-3'-(triméthylammonio)propyl phosphate,
2-(méth)acryloyloxyéthyl-3'-(triéthylammonio)propyl phosphate,

- 2-(méth)acryloyloxyéthyl-4'(triéthylammonio)butyl phosphate,
 2-(méth)acryloyloxyéthyl-3'-(tripropylammonio)propyl phosphate,
 2(méth)acryloyloxyéthyl-4'-(tripropylammonio)butyl phosphate,
 2-(méth)acryloyloxyéthyl-3'-(tributylammonio)propyl phosphate,
 5 2-(méth)acryloyloxyéthyl-4'-(tributylammonio)butyl phosphate,
 3-(méth)acryloyloxyéthyl-3'(triméthylammonio)propyl phosphate,
 3-(méth)acryloyloxypropyl-4'-(triméthylammonio)butyl phosphate,
 3-(méth)acryloyloxypropyl-3'(triéthylammonio)propyl phosphate,
 3-(méth)acryloyloxypropyl-4'-(triéthylammonio)butyl phosphate,
 10 3-(méth)acryloyloxypropyl-3'-(tripropylammonio)propyl phosphate,
 3-(méth)acryloyloxypropyl-4'-(tripropylammonio)butyl phosphate,
 3-(méth)acryloyloxypropyl-3'-(tributylammonio)propyl phosphate,
 3-(méth)acryloyloxypropyl-4'-(tributylammonio)butyl phosphate,
 4-(méth)acryloyloxybutyl-3'-(triméthylammonio)propyl phosphate,
 15 4-(méth)acryloyloxybutyl-4'-(triméthylammonio)butyl phosphate,
 4-(méth)acryloyloxybutyl-4'-(triéthylammonio)butyl phosphate,
 4-(méth)acryloyloxybutyl-3'-(tripropylammonio)propyl phosphate,
 4-(méth)acryloyloxybutyl-4'-(tripropylammonio)butyl phosphate,
 4-(méth)acryloyloxybutyl-3'-(tributylammonio)propyl phosphate, et
 20 4-(méth)acryloyloxybutyl-4'(tributylammonio)butyl phosphate.

Comme monomère acrylique PC, on utilise de préférence le 2-(méth)acryloyloxyéthyl-2'-(triméthylammonio)éthyl phosphate, appelé également 2-(méth)acryloyloxyéthyl)phosphorylcholine.

25

De préférence, le polymère acrylique PC utilisé selon l'invention est un polymère obtenu par polymérisation d'un monomère acrylique PC tel que décrit précédemment et éventuellement d'un ou plusieurs monomères additionnels différent du monomère acrylique PC.

30

Les monomères additionnels peuvent être choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de butyle, l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylamide, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'éthyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, la N-vinylpyrrolidone, le chlorure de vinyle, l'éthylène, l'isobutylène, l'acrylonitrile,
 35 le styrène, le méthyl styrène, le chlorométhyl styrène.

Le polymère acrylique PC peut comprendre de 40 à 100 % en mole d'unités issues du monomère acrylique PC tel que décrit précédemment et de 0 à 60 % en mole d'unités issues de monomère additionnel.

40

De manière préférée, le polymère à groupement de type phosphorylcholine est choisi parmi l'homopolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine, le copolymère 2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine/méthacrylate de butyle, le copolymère 2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine/chlorure de 2-hydroxy-3-
5 méthacryloyloxypropyltriméthylammonium, le terpolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl) phosphorylcholine/méthacrylate de butyle/méthacrylate de sodium, le copolymère 2-(méthacryloyloxyéthyl) phosphorylcholine/méthacrylate de stéaryle.

De préférence, on utilise l'homopolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl)
10 phosphorylcholine ou le copolymère 2-(méthacryloyloxyéthyl) phosphorylcholine/méthacrylate de butyle, et plus préférentiellement l'homopolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine.

De tels polymères sont décrits dans les documents EP-A-1163905, EP-A-1095665,
15 FR-A-2698003, EP-A-767212, dont le contenu est incorporé à titre de référence dans la présente demande.

Le polymère acrylique PC a de préférence un poids moléculaire en poids allant de 50 000 à 1 000 000, et préférentiellement allant de 80 000 à 800 000.

20

Comme polymère acrylique à groupement phosphorylcholine conforme à l'invention, on peut utiliser :

- le poly-2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine à 40 % dans un mélange
25 eau/butanediol (5% de butanediol) vendu sous la dénomination LIPIDURE HM par la société Nippon Oils and Fats ; ce produit a pour nom CTFA : polyphosphorylcholine glycol acrylate (and) butylene glycol.

- le copolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl) phosphorylcholine/méthacrylate de butyle
30 (90/10) à 5 % en solution dans l'eau vendu sous la dénomination LIPIDURE PMB par la société Nippon Oils and Fats ; ce produit a pour nom CTFA : POLYQUATERNIUM-51.

- le copolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine/chlorure de 2-hydroxy-3-
35 méthacryloyloxypropyltriméthylammonium à 5% en solution dans l'eau, vendu sous la dénomination LIPIDURE-C par la société Nippon Oils and Fats.

- le terpolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl) phosphorylcholine/méthacrylate de butyle/méthacrylate de sodium à 5 % en solution dans l'eau, vendu sous la
40 dénomination LIPIDURE-A par la société Nippon Oils and Fats.

- les copolymères de 2-(méthacryloyloxyéthyl) phosphorylcholine/méthacrylate de stéaryle vendus sous les dénominations LIPIDURE-S, LIPIDURE-NR, LIPIDURE-NA par la société Nippon Oils and Fats ; ces produits ont pour nom CTFA : polyquaternium-61.

5

Le polymère acrylique PC peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 10 % en poids, et préférentiellement allant de 0,1 % à 5 % en poids.

10

La composition selon l'invention est généralement adaptée à une application topique sur la peau et comprend donc généralement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec la peau et/ou ses phanères. Il s'agit de préférence d'un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qui présente une

15 couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements, rougeurs), susceptibles de détourner la consommatrice d'utiliser cette composition.

La composition selon l'invention peut se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées pour une application topique et notamment sous forme de

20 dispersions du type lotion ou gel aqueux, d'émulsions de consistance liquide ou semi-liquide du type lait, obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), ou de suspensions ou émulsions de consistance molle, semi-solide ou solide du type crème ou gel, ou encore d'émulsions multiples

25 (E/H/E ou H/E/H), de microémulsions, de dispersions vésiculaires de type ionique et/ou non ionique, ou de dispersions cire/phase aqueuse. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition se présente sous

30 forme d'une émulsion H/E ou d'un gel aqueux.

Cette composition peut en outre contenir divers adjuvants couramment utilisés dans le domaine cosmétique, tels que des émulsionnants comme les esters d'acides gras et de polyéthylène glycol, les esters d'acide gras et de sorbitane éventuellement

35 polyoxyéthylénés, les alcools gras polyoxyéthylénés et les esters ou éthers d'acide gras et de sucres tel que le sucrose ou le glucose ; des charges ; des conservateurs ; des séquestrants ; des parfums ; et des épaississants et/ou des gélifiants, en

particulier les polyacrylamides, les homo- et copolymères acryliques et les homo- et copolymères d'acide acrylamido méthylpropane sulfonique.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés additionnels et/ou leur quantité de manière telle que les propriétés anti-rides de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut également contenir des actifs anti-âge à effet complémentaire à l'association selon l'invention, tels qu'au moins un composé choisi parmi les agents desquamants, les agents hydratants, les agents stimulant la prolifération et/ou la différenciation des kératinocytes, les agents stimulant la synthèse du collagène et/ou de l'élastine ou prévenant leur dégradation, les agents dépigmentants, les agents anti-glycation, les agents stimulant la synthèse de glycosaminoglycannes, les agents dermo-décontractants ou myorelaxants, les agents anti-oxydants et anti-radicalaires, et leurs mélanges.

Des exemples de tels actifs sont : le rétinol et ses dérivés tels que le palmitate de rétinyle ; l'acide ascorbique et ses dérivés tels que l'ascorbyl phosphate de magnésium et le glucoside d'ascorbyle ; le tocophérol et ses dérivés tels que l'acétate de tocophéryle ; l'acide nicotinique et ses précurseurs tels que la nicotinamide ; l'ubiquinone ; le glutathion et ses précurseurs tels que l'acide L-2-oxothiazolidine-4-carboxylique ; les extraits de plantes et notamment les extraits de criste marine et de feuille d'olivier ; les extraits d'algues et en particulier de laminaires ; les extraits bactériens ; les sapogénines telles que la diosgénine et les extraits de Dioscorées, en particulier de Wild Yam, en contenant ; les α -hydroxyacides ; les β -hydroxyacides, tels que l'acide salicylique et l'acide n-octanoyl-5-salicylique ; les oligopeptides et pseudodipeptides et leurs dérivés acylés, en particulier l'acide {2-[acetyl-(3-trifluoromethyl-phenyl)-amino]-3-methyl-butrylamino} acétique et les lipopeptides commercialisés par la société SEDERMA sous les dénominations commerciales Matrixyl 500 et Matrixyl 3000 ; le lycopène ; et leurs mélanges.

L'application de la composition selon l'invention se fait selon les techniques habituelles, par exemple par application (notamment de crèmes, de gels, de sérums, de lotions) sur la peau destinée à être traitée, en particulier la peau du visage et/ou du

cou, notamment la peau du contour de l'oeil. Dans le cadre de ce procédé, la composition peut être, par exemple, une composition de soin ou une composition de maquillage, en particulier de fond de teint.

- 5 L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLES

10 **Exemple 1 :**

Mise en évidence du maintien de l'effet tenseur en présence de polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine

- 15 On a étudié le comportement de 2 tenseurs (silice colloïdale LUDOX AMX6021 de chez GRACE DAVISON et réseau de polymère interpénétré Hybridur 875 de chez AIR PRODUCTS). Ces agents tenseurs ont été formulé en solution aqueuse à un taux de 7% en poids de matière active seul ou en présence de 3 % de glycérine ou 0,2 % de polymère acrylique à groupe phosphorylcholine (Lipidure HM de chez).

20

- Le pouvoir tenseur de chaque composition a été mesuré in vitro en déposant 30 µl de la solution évaluée sur une éprouvette rectangulaire (10x40mm) en élastomère ayant un module élastique de l'ordre de 20 MPa et d'une épaisseur de 100 µm. Après 3 h de
- 25 séchage à 22±3°C et 40±10% d'humidité relative, on mesure la largeur de l'éprouvette en son centre (L_{3h}).

L'effet tenseur (ET) est quantifié de la façon suivante :

30

$$\text{'ET'} = (L_0 - L_{3h} / L_0) \times 100 \text{ en } \%$$

avec L_0 = largeur initiale 10mm
et L_{3h} = largeur après 3h de séchage

35

On a obtenu les résultats suivants :

	ET = (L0 – L3h / L0)x100 en %	
	Ludox AMX6021 (1)	Hybridur 875 (2)
Tenseur (7% m.a. dans l'eau)	47.6 %	66.3 %
Tenseur (7% m.a.) + Glycérine (3% m.a.)	3.8 %	6.9 %
Tenseur (7% m.a.) + Lipidure HM (3) (0.2% m.a.)	77.5 %	83.8 %

(1) Ludox AMX6021 de chez Grace Davison : dispersion aqueuse à 30% de silice amorphe colloïdale

5 (2) Hybridur 875 de chez Air Product : Dispersion aqueuse anionique à 40% d'un réseau interpénétré de polyuréthane et polymère acrylique.

(3) Lipidur HM de chez Nippon Oils ans Fats : poly-2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine à 40 % dans un mélange eau/butanediol (5% de butanediol) . (Remarque : Le taux de matière active utilisé présente une activité
10 hydratante équivalent à 3 % de glycérine).

Les résultats obtenus montrent que le polymère Lipidure HM permet de conserver, voire d'améliorer l'effet tenseur des 2 agents tenseurs testés, tandis que la glycérine fait disparaître l'effet tenseur.

15

Exemple 2 : émulsion huile dans eau anti-rides

Phase A

- 20 - Mélange de stéarate de glycéryle et de PEG-100 stéarate (ARLACEL[®] 165 FL de chez Uniqema) 2.00 g
- Mélange de tartrate de dialkyle (C₁₄-C₁₅ linéaire), d'alcool cétylstéarylique, d'alcool laurylique oxyéthylène (25 OE) oxypropyléné (25 OP)
25 (Cosmacol PSE de chez Sasol) 1.50 g
- Cyclohexasiloxane 5.00 g
- Alcool Stearylique 1.00 g

30 Phase B

- Eau qsp 100 g
 - Conservateur qs
 - Sel pentasodique de l'acide éthylène diamine tétraméthylène phosphonique 0.05 g
- 5 - Acide poly acrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque et hautement réticulé (Hostacerin AMPS de chez Clariant) 0.40 g
- Gomme de Xanthane 0.20 g
- 10 Phase C
- Dispersion aqueuse de silice colloïdale à 40% MA (Cosmo S40) 17.10 g

Phase D

- solution aqueuse de poly-2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine à 40 % dans un mélange eau/butanediol (5% de butanediol) vendu sous la dénomination LIPIDURE HM par la société Nippon Oils and Fats 0.50 g

Mode opératoire :

- 20 - chauffer la phase B à environ 75°C et y incorporer l'Hostacerin AMPS ; agiter jusqu'à obtention d'un gel homogène ;
- chauffer la phase A à environ 75°C ;
 - réaliser l'émulsion en incorporant la phase A dans la phase B ;
 - à 40-45°C, incorporer la phase C puis la phase D et maintenir l'agitation jusqu'à
- 25 refroidissement complet.

La composition appliquée sur les zones ridées du visage estompe rapidement les rides et l'effet est maintenu pendant plusieurs heures.

30

Exemple 3 : émulsion eau dans huile anti-ridesPhase A

- 35 Cetyl diméthiconocopolyol(Abil EM 90 de Goldschmidt) 1,5 g
- Isostéarate de polyglycéryle-4 (Isolan GI 34 de Goldschmidt) 0,5 g
 - Isohexadécane 4 g
 - Squalane 1,85 g

- | | | |
|----|--|-----------|
| | Dimethicone | 2,05 g |
| | Huile d'amande d'abricot | 1,1 g |
| | Cyclopentasiloxane | 9 g |
| | Conservateur | qs |
| 5 | <u>Phase B</u> | |
| | Eau | qsp 100 g |
| | Propylène glycol | 3 g |
| | Sulfate de magnésium | 1,75 g |
| 10 | Conservateur | qs |
| | - solution aqueuse de poly-2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine à 40 % dans un mélange eau/butanediol (5% de butanediol) vendu sous la dénomination LIPIDURE HM par la société Nippon Oils and Fats | |
| | | 0.50 g |
| 15 | <u>Phase C</u> | |
| | Dispersion aqueuse à 40 % en poids de particules d'un réseau interpénétré de polymères polyuréthane et polyacrylique (Hybridur® 875 de chez Air Products) | |
| | | 17.1 g |
| 20 | <u>Phase D</u> | |
| | Poudre de polyamide (Orgasol 2002 D NAT COS de chez ARKEMA) | 3 g |
| | <u>Mode opératoire :</u> | |
| 25 | - Homogénéiser à température ambiante sous agitation la phase A et la phase B séparément. | |
| | - réaliser l'émulsion en incorporant la phase B dans la phase A. | |
| | - Incorporer les phases C et D sous agitation. | |
| 30 | La composition appliquée sur la peau ridée du visage estompe les rides rapidement et pendant plusieurs heures. | |
| | <u>Exemple 4 : Sérums anti-rides</u> | |
| 35 | On a préparé la composition suivante : | |

- Eau	qsp 100 g
- Acide poly acrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque et hautement réticulé (Hostacerin AMPS de chez Clariant)	1,00 g
5 Conservateurs	qs
- solution aqueuse de poly-2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine à 40 % dans un mélange eau/butanediol (5% de butanediol) vendu sous la dénomination LIPIDURE HM par la société	
10 Nippon Oils and Fats	0.50 g
- dispersion aqueuse de silice colloïdale à 30% MA (Ludox AMX6021 de chez Grace Davison)	20,00 g

Le serum appliqué sur le visage estompe rapidement les rides et pendant plusieurs
15 heures.

REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un agent tenseur de la peau et un polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine.
5
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent tenseur est choisi parmi les particules colloïdales de charges minérales ; les polymères synthétiques ; les protéines végétales et leurs hydrolysats ; les polysaccharides d'origine naturelle ; les silicates mixtes ; et leurs mélanges.
10
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère tenseur est présent en une teneur allant de 1 à 10% en poids de matière active, par rapport au poids total de la composition.
15
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent tenseur est choisi parmi les protéines et hydrolysats de protéines de soja.
- 20 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent tenseur est choisi parmi les laponites.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent tenseur est choisi les particules colloïdales de silice ou de composite silice-alumine.
25
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent tenseur est choisi parmi des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type acide poly(méth)acrylique et/ou du type poly(méth)acrylate d'alkyle, notamment d'alkyle en C₁-C₃, voire en C₁.
30
8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère siliconé greffé est un polydiméthyl siloxane greffé propylthio(polyacrylate de méthyle/méthacrylate de méthyle/acide méthacrylique).
35

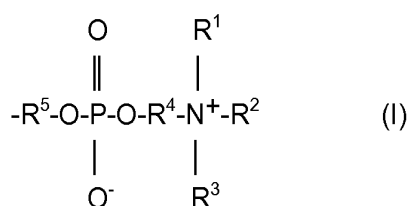
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent tenseur est un polymère de type réseau de polymères interpénétrés comprenant un polymère polyuréthane et un polymère acrylique.

5 10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent tenseur est un polymère de type réseau de polymères interpénétrés comprenant un polyuréthane copolymère néopentyl glycol / acide adipique / 4,4'-méthylènebis(cyclohexyl isocyanate) / acide diméthylolpropanoïque et du poly méthacrylate de méthyle.

10

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine est un polymère ayant un squelette acrylique et comprenant des groupements pendants contenant un groupement de formule (I) suivante :

15



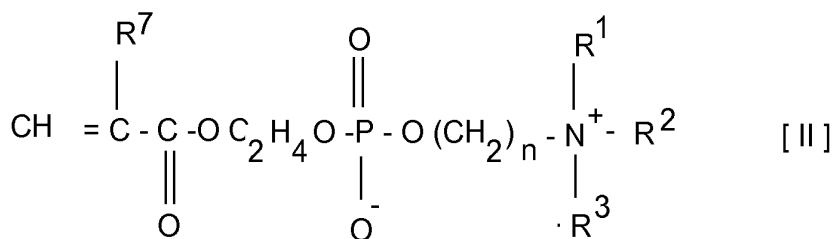
20

dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 désignent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ; R^4 désigne $-(\text{CH}_2-\text{CHR}_6\text{O})_m-(\text{CH}_2-\text{CHR}_6)_p-$ avec R_6 désignant un atome d'hydrogène, un groupe méthyl ou éthyl, et m désigne un nombre entier allant de 0 à 10 et p désigne un nombre entier allant de 1 à 2 ; R^5 désigne $-(\text{CH}_2)_g-$, g étant un nombre entier allant de 2 à 10.

25

12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine est un polymère obtenu par polymérisation d'un monomère acrylique répondant à la formule (II) suivante :

30



35

dans laquelle R¹, R² et R³ désignent indépendamment un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ; n représente un nombre entier allant de 2 à 4 ; R⁷ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

- 5 13. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère acrylique de formule (II) est le 2-(méth)acryloyloxyéthyl-2'-(triméthylammonio)éthyl phosphate.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que le polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine est un polymère obtenu par polymérisation d'un monomère acrylique de formule (II) et éventuellement d'un ou plusieurs monomères additionnels.
- 15 15. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère additionnel est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de butyle, l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylamide, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'éthyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, la N-vinylpyrrolidone, le chlorure de vinyle, l'éthylène, l'isobutylène, l'acrylonitrile, le styrène, le méthyl styrène, le chlorométhyl styrène.
- 20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que le polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine comprend de 40 à 100 % en mole d'unités issues du monomère acrylique de formule (II) et de 0 à 60 % en mole d'unités issues de monomère additionnel.
- 25 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisée en ce que le polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine est choisi parmi l'homopolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl) phosphorylcholine, le copolymère 2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine/méthacrylate de butyle, le copolymère 2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine/chlorure de 2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropyltriméthylammonium, le terpolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl) phosphorylcholine/méthacrylate de butyle/méthacrylate de sodium, le copolymère 2-(méthacryloyloxyéthyl) phosphorylcholine/méthacrylate de stéaryle.
- 30 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine est choisi parmi l'homopolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl) phosphorylcholine ou le copolymère 2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine/méthacrylate de butyle.
- 35

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine est l'homopolymère de 2-(méthacryloyloxyéthyl)phosphorylcholine.
- 5 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine a un poids moléculaire en poids allant de 50 000 à 1 000 000, et préférentiellement allant de 80 000 à 800 000.
- 10 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère acrylique à groupement de type phosphorylcholine est présent en une teneur allant de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 10 % en poids, et préférentiellement allant de 0,1 % à 5 % en poids.
- 15 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion H/E ou d'un gel aqueux.
23. Procédé cosmétique de soin de la peau, comprenant l'application sur ladite peau
20 d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.
24. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la composition est appliquée sur une peau ridée.
- 25 25. Procédé selon la revendication 23 ou 24, caractérisé en ce qu'il est destiné à atténuer les rides.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 704900
FR 0758725

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2007/020216 A1 (REINHART ET AL.) 25 janvier 2007 (2007-01-25) * alinéas [0003], [0005], [0010]; exemple 5 *	1-4,6, 11-25	A61K8/73 A61K8/85 A61Q19/08
X	US 2006/210513 A1 (LUIZZI ET AL.) 21 septembre 2006 (2006-09-21) * alinéas [0001] - [0006], [0054], [0055], [0058], [0063], [0064], [0072]; exemples 1,2; tableaux 1,2 *	1-3,6, 11-25	
A	WO 2006/056491 A (L'ORÉAL ET AL.) 1 juin 2006 (2006-06-01) * page 1, ligne 4 - ligne 15 * * page 3, ligne 16 - page 4, ligne 22 * * page 8, ligne 17 - page 15, ligne 22 * * exemple 1 * * page 20 - page 22 *	1-25	
A	US 2007/166259 A1 (VICIC ET AL.) 19 juillet 2007 (2007-07-19) * alinéas [0001], [0011], [0012] * * exemples 1-3 *	1-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
A,D	US 5 468 475 A (SHAKU ET AL.) 21 novembre 1995 (1995-11-21) * colonne 2, ligne 25 - ligne 43 * * colonne 3, ligne 1 - ligne 40 * * revendications 1-5 *	1-25	
A,D	EP 1 163 905 A (NOF CORPORATION) 19 décembre 2001 (2001-12-19) * alinéas [0001], [0019], [0020], [0029] - [0035], [0044], [0056] * * revendications 1,3 *	1-25	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 juin 2008		Alvarez Alvarez, C	
<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 & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0758725 FA 704900**

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 19-06-2008

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 2007020216 A1	25-01-2007	AUCUN	
US 2006210513 A1	21-09-2006	AUCUN	
WO 2006056491 A	01-06-2006	EP 1824447 A1	29-08-2007
US 2007166259 A1	19-07-2007	AUCUN	
US 5468475 A	21-11-1995	FR 2698003 A1 JP 2832119 B2 JP 6157269 A	20-05-1994 02-12-1998 03-06-1994
EP 1163905 A	19-12-2001	WO 0032184 A1 JP 2000159678 A	08-06-2000 13-06-2000