

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 29.06.01.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.01.03 Bulletin 03/01.

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) : RHODIA CHIMIE Société par actions simplifiée — FR.

72) Inventeur(s) : LANNIBOIS DREAN HELENE, DESTARAC MATHIAS, RICCA JEAN MARC et OLIER PHILIPPE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

54) PROCÉDE DE STABILISATION DE FORMULATION A BASE DE TENSIOACTIFS ET COMPRENANT UNE HUILE ORGANIQUE, MINÉRALE ET/ OU DERIVE.

57) La présente invention a pour objet un procédé de stabilisation d'une formulation aqueuse comprenant jusqu'à 40 % en poids d'un ou de plusieurs tensioactifs et comprenant au moins une phase organique choisie parmi les huiles/graisses/ cires organiques ou minérales, les produits issus de l'alcoolyse de ces huiles/ graisses/cires les huiles essentielles, les mono-, di- et tri-glycérides, les acides gras, les esters de tels acides, les alcools gras, seuls ou combinés; dans lequel on introduit dans la formulation, une émulsion:

- dont la phase continue est au moins une silicone, la phase dispersée est la phase organique précitée;
- et stabilisée par au moins un copolymère peigne ou à blocs, dont une fraction est soluble dans la phase dispersée, l'autre dans la phase continue, la fraction soluble dans la phase continue étant supérieure à la fraction soluble dans la phase dispersée.



**PROCEDE DE STABILISATION DE FORMULATIONS A BASE DE  
TENSIOACTIFS ET COMPRENANT UNE HUILE ORGANIQUE, MINERALE  
ET/OU DERIVE**

5

La présente invention a pour objet un procédé de stabilisation de formulation comprenant jusqu'à environ 40 % en poids de tensioactifs et au moins une huile organique, minérale et/ou un dérivé.

10 On propose de plus en plus souvent aux consommateurs, d'avoir avec une même formulation, une pluralité d'effets simultanés et/ou successifs. De telles performances sont obtenues en combinant dans la formulation plusieurs substances actives.

Si cela ne pose pas de difficulté majeure lorsque les matières actives sont compatibles entre elles et avec la formulation dans laquelle elles sont introduites, tel n'est pas le cas lorsque l'on veut incorporer dans des formulations aqueuses  
15 comprenant des teneurs pouvant être élevées en tensioactifs, des composés comme notamment des huiles/cires/grasses organiques et/ou minérales.

En effet, si ces dernières sont ajoutées à ce type de formulations, on peut observer une déstabilisation de celles-ci, comme par exemple une déstructuration des phases de tensioactifs si elles sont présentes.

20 Il existe une difficulté supplémentaire rencontrée avec l'emploi de certaines des huiles/cires/grasses précitées, liée à leur relative sensibilité vis-à-vis de l'oxydation. En effet, sans protection particulière, les insaturations éthyléniques qu'elles renferment se trouvent plus ou moins rapidement oxydées par certains composants de la formulation dans laquelle elle est introduite. Les conséquences de cette oxydation sont souvent  
25 négatives, voire réhivitoires pour l'utilisation ultérieure de ces formulations. Ces dernières peuvent en effet avoir des performances altérées par exemple par la désactivation de l'huile/cire/graisse. De même, l'aspect des formulations, comme l'odeur, la coloration entre autres, peuvent être modifiés de façon non souhaitée.

Lorsque l'on se trouve confronté à ce genre de situation, l'une des solutions est de  
30 protéger la substance concernée pour l'isoler du milieu dans lequel elle est introduite. Cependant, les méthodes employées ne sont pas toujours efficaces et durables.

La présente invention a donc pour objet un procédé de stabilisation d'une formulation aqueuse comprenant un ou plusieurs tensioactifs avec une teneur allant jusqu'à 40 % en poids de la formulation, et comprenant au moins une phase organique  
35 choisie parmi les huiles/grasses/cires organiques ou minérales, les produits issus de l'alcoolyse de ces huiles/grasses/cires, les huiles essentielles, les mono-, di- et tri-glycérides, les acides gras, les esters de tels acides, les alcools gras, seuls ou combinés ; dans lequel on introduit dans la formulation, une émulsion :

- dont la phase continue est au moins une silicone, la phase dispersée est la phase organique précitée ;
- et stabilisée par au moins un copolymère peigne ou à blocs, dont une fraction est soluble dans la phase dispersée, l'autre dans la phase continue, la fraction soluble dans la phase continue étant supérieure à la fraction soluble dans la phase dispersée.

Le procédé selon l'invention en isolant/protégeant une huile/cire/graisse organique et/ou minérale et/ou dérivé, de la formulation, permet d'éviter toute dégradation de ce composé, ou toute déstabilisation de la formulation, notamment des phases structurées de tensioactifs si elles existent.

Ainsi, les formulations stabilisées selon l'invention conservent les propriétés apportées par les huiles/cires/graisses ainsi que leurs caractéristiques telles que la coloration, l'odeur, etc.

Il est à noter, et cela constitue une autre caractéristique intéressante de la présente invention, que l'on peut observer un retard sur l'effet apporté par la phase organique dispersée dans la silicone. Pour ne citer qu'un exemple, l'invention permet de combiner dans une même formulation, d'une part une silicone dont l'effet conditionnant du cheveu peut être exercé dès l'application, et d'autre part une huile/cire/graisse dont l'effet nourrissant/réparateur du cheveu ne sera obtenu qu'après diffusion de cette huile à travers la barrière silicone une fois déposée sur le cheveu.

Il est à noter que le procédé selon l'invention est aussi un moyen de vectoriser lesdites huiles/cires/graisses.

Enfin, l'effet sensoriel résultant de l'application d'une formulation comprenant l'émulsion ou l'une des dispersions selon l'invention, peut être modifié favorablement, ainsi que la texture de la formulation.

Mais d'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui va suivre.

Pour une simplification de l'exposé, l'émulsion va tout d'abord être décrite.

Ainsi que cela a été indiqué plus haut, l'émulsion est telle que la phase organique, qui représente la phase dispersée, est choisie parmi les huiles/graisses/cires organiques ou minérales, les produits issus de l'alcoolyse de ces huiles/graisses/cires, les huiles essentielles, les mono-, di- et tri- glycérides, les acides gras, les esters de tels acides, les alcools gras, seuls ou combinés.

Peuvent convenir en tant que phase organique, tout composé appartenant aux catégories mentionnées se présentant sous forme liquide à la température ambiante (20-30°C), et/ou à la température de préparation de l'émulsion.

Comme huiles / graisses / cires organiques d'origine animale, on peut citer en autres, l'huile de cachalot, l'huile de baleine, l'huile de phoque, l'huile de squalé, l'huile

de foie de morue, les graisses de porc, de mouton (suifs), le perhydrosqualène, la cire d'abeille, seules ou en mélange.

A titres d'exemples d'huiles / graisses / cires organiques d'origine végétale, on peut mentionner, entre autres, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile d'avocat, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de graines de coton, l'huile de babassu, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de ricin, l'huile de macadamia, l'huile d'amande douce, la cire de carnauba, le beurre de karité, le beurre de cacao, le beurre de cacahuète, seuls ou en mélange.

En ce qui concerne les huiles / cires minérales, on peut citer entre autres les huiles naphthéniques, paraffiniques (vaseline), isoparaffiniques, les cires paraffiniques, seules ou en mélange.

Les produits issus de l'alcoolyse des huiles précitées peuvent aussi être utilisés.

Parmi les huiles essentielles, on peut citer sans intention de s'y limiter, les huiles et/ou essences de menthe, de menthe verte, de menthe poivrée, de menthol, de vanille, de cannelle, de laurier, d'anis, d'eucalyptus, de thym, de sauge, de feuille de cèdre, de noix de muscade, de citrus (citron, citron vert, pamplemousse, orange), de fruits (pomme, poire, pêche, cerise, prune, fraise, framboise, abricot, ananas, raisin, etc.), seules ou en mélanges.

Concernant les acides gras, ces derniers sont plus particulièrement des acides mono- ou polycarboxyliques, saturés ou non, comprenant 10 à 40 atomes de carbone, plus particulièrement 18 à 40 atomes de carbone, et pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations éthyléniques, conjuguées ou non. Il est à noter que lesdits acides peuvent éventuellement comprendre un ou plusieurs groupements hydroxyles.

Comme exemples d'acides gras saturés, on peut citer les acides palmitique, stéarique, béhénique.

Comme exemples d'acides gras insaturés, on peut citer les acides myristoléique, palmitoléique, oléique, érucique, linoléique, linoléinique, arachidonique, ricinoléique, ainsi que leurs mélanges.

Pour ce qui a trait aux esters d'acides gras, on peut citer par exemple les esters des acides précédemment listés, pour lesquels la partie dérivant de l'alcool comprend 1 à 6 atomes de carbone, comme les esters de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, etc.

Comme exemple d'alcools gras, on peut citer ceux correspondants aux acides précités, saturés ou non, comprenant 10 à 40 atomes de carbone, et pouvant éventuellement comprendre un ou plusieurs groupements hydroxyle supplémentaires.

La phase organique peut de même être choisie parmi les mono-, di- et tri-glycérides.

Bien évidemment, la phase organique peut comprendre un mélange de plusieurs des composés qui viennent d'être listés.

Enfin, il est précisé qu'il n'est pas exclu que la phase organique dispersée comprenne une quantité d'eau qui ne dépasse pas la limite de solubilité de l'eau dans ladite phase (à une température comprise entre 20 et 30°C).

En ce qui concerne la phase continue de l'émulsion, il est précisé que la silicone est choisie de telle sorte qu'elle ne soit pas miscible avec la phase organique dispersée. Par non miscible, on entend tout liquide qui, à température ambiante, présente une solubilité dans un autre liquide ne dépassant pas 10 % en poids.

Parmi les silicones susceptibles de convenir à la mise en œuvre de l'invention, on peut citer, seules ou en mélanges, les silicones constituées en tout ou partie de motifs de formule :

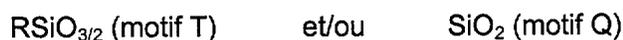


formules où :

- a est un entier de 0 à 3 ;
- les radicaux R sont identiques ou différents et représentent :
  - un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
  - un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
  - un groupe organique polaire lié au silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C ;
- les radicaux R' sont identiques ou différents et représentent :
  - un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
  - un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
  - une fonction -OH ;
  - un groupe amino- ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, lié au silicium par une liaison Si-N.

De préférence au moins 80% des radicaux R représentent un groupe méthyle.

Ces silicones peuvent éventuellement comprendre, de préférence moins de 5 % molaire, des motifs de formules T et/ou Q :



formule dans laquelle R a la définition donnée ci-dessus.

A titre d'exemples de radicaux hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques R, on peut citer les groupes :

- alkyle, de préférence alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> éventuellement halogéné, tels que méthyle, éthyle, octyle, trifluoropropyle ;

- alcoxyalkylène, plus particulièrement en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, tels que -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> ;
- alcényle, de préférence alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, tels que vinyle, allyle, hexényle, décényle, décadiényle ;
- 5 - alcényloxyalkylène tels que -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, ou alcényloxyalcoxy alkyle tels que -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH=CH<sub>2</sub> dans lesquels les parties alkyle sont de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et les parties alcényles sont de préférence en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ;
- aryles, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>, tels que phényle.

10 A titre d'exemples de groupes organiques polaires R, on peut citer les groupes :

- hydroxyfonctionnels tels que des groupes alkyle substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy ou di(hydroxyalkyl)amino et éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes bivalents hydroxyalkylamino. Par alkyle on entend une chaîne hydrocarbonée de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, mieux encore en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; des exemples de ces groupes sont -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OH ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> ;
- aminofonctionnels tels que alkyle substitué par un ou plusieurs groupes amino ou aminoalkylamino où alkyle est tel que défini ci-dessus ; des exemples en sont -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> ; (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ;
- 20 - amidofonctionnels tels que alkyle substitué par un ou plusieurs groupes acylamino et éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes bivalents alkyl-CO-N< où alkyle est tel que défini ci-dessus et acyle représente alkylcarbonyle ; un exemple est le groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(COCH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(COCH<sub>3</sub>) ;
- 25 - carboxyfonctionnels tels que carboxyalkyle éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre où alkyle est tel que défini ci-dessus ; un exemple est le groupe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-COOH.

A titre d'exemples de radicaux R', on peut citer les groupes :

- 30 - alkyle, de préférence alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> éventuellement halogéné, tels que méthyle, éthyle, octyle, trifluoropropyle ;
- aryle, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>, tels que phényle ;
- aminofonctionnels tels que alkyle ou aryle substitué par amino, alkyle étant de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et aryle désignant un groupe aromatique cyclique hydrocarboné de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> tel que phényle ; des exemples en sont éthylamino, phénylamino ;
- 35 - amidofonctionnels tels que alkylcarbonylamino où alkyle est de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; des exemples en sont méthylacétamido.

A titre d'exemples concrets de "motifs D" on peut citer :  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  ;  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}$  ;  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$  ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$  ;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})\text{SiO}$ .

A titre d'exemples concrets de "motifs M", on peut citer :  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$  ;  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}_{1/2}$  ;  $(\text{OCH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  $[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  
 5  $[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)]_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  $(\text{NH}-\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  $(\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ .

A titre d'exemples concrets de "motifs T", on peut citer :  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  ;  $(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}_{3/2}$ .

Lorsque les silicones contiennent des radicaux R réactifs et/ou polaires (tels que OH, vinyle, allyle, hétéroxy, aminoalkyles ...), ces derniers ne représentent  
 10 généralement pas plus de 5% du poids de la silicone, et de préférence pas plus de 1% du poids de la silicone.

Peuvent être utilisés en tant que phase continue de l'émulsion, des huiles volatiles comme l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylidisiloxane, le décacéthyltétrasiloxane, le dodécaméthylpentasiloxane, le tétradécaméthylhexasiloxane, l'hexadécaméthylhexasiloxane ;  
 15 l'heptaméthyl-3-[(triméthyl-silyl)oxy]trisiloxane, l'hexaméthyl-3,3 bis-[(triméthyl-silyl)oxy]trisiloxane ; l'hexaméthylcyclotrisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décacéthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, le pentaméthyl-[(triméthylsilyl)oxy]cyclotrisiloxane.

On peut de même mettre en œuvre des silicones non volatiles comme les huiles  
 20 et gommes polydiméthylsiloxanes et  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy) polydiméthylsiloxanes ainsi que les gommes polydiméthylsiloxanes, polyphénylméthylsiloxane et  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes peuvent de même être utilisés en tant que phase continue de l'émulsion.

On préfère plus particulièrement les huiles  $\alpha,\omega$ -bis(triméthyl)polydiméthyl  
 25 siloxanes, les huiles  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy)polydiméthyl siloxanes.

A titre représentatif de silicones convenant tout particulièrement à la présente invention, on peut notamment citer les silicones de type polydiméthylsiloxane (diméthicone) et diphényldiméthicone.

La proportion pondérale de phase organique dispersée par rapport à la phase  
 30 continue silicone est plus particulièrement comprise entre 10/90 et 90/10, de préférence comprise entre 30/70 et 50/50.

L'une des caractéristiques de l'invention est que l'émulsion huile dans huile est stabilisée par la présence d'au moins un copolymère peigne ou à blocs, dont une fraction est soluble dans la phase dispersée, l'autre dans la phase continue. En outre, la  
 35 règle de Bancroft peut être appliquée à ce copolymère puisque la fraction soluble dans la phase continue est supérieure à la fraction soluble dans la phase dispersée.

Plus précisément, ledit copolymère est choisi parmi ceux qui sont solubles dans la silicone. Plus particulièrement, par soluble, on entend désigner des copolymères qui,

lorsqu'ils sont mélangés avec la silicone, à une concentration comprise entre 0,1 et 10 % en poids de ladite silicone et à 20°C, se trouvent sous la forme d'une solution dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.

5 En outre, ledit copolymère est choisi parmi ceux qui, lorsqu'ils sont mélangés avec la phase organique dispersée, à une concentration comprise entre 0,1 et 10 % en poids de ladite phase organique et à 20°C, se trouvent sous la forme d'une dispersion dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée. En effet, le copolymère est seulement en partie soluble dans la phase organique.

10 Enfin, ledit copolymère mis en œuvre est celui qui, à une concentration donnée dans la gamme indiquée ci-dessus et à 20°C, se présente simultanément sous la forme d'une solution dans la silicone et sous la forme d'une dispersion dans la phase organique.

15 Il est précisé à titre simplement indicatif, que le copolymère présente une masse molaire en nombre inférieure ou égale à 100000 g/mol, plus particulièrement comprise entre 1000 et 50000 g/mol. La masse molaire en nombre est ici donnée avec une valeur absolue, et peut être avantageusement déterminée en combinant les analyses MALLS (multi-angle light scattering) et une chromatographie par perméation de gel. Précisons que cette méthode est particulièrement appropriée pour des copolymères de toute masse. Pour des copolymères de masses faibles, notamment inférieures ou égales à 20 environ 20000 g/mol, on peut également utiliser la RMN, qui donne, elle aussi, une valeur absolue pour les masses de copolymère.

25 De manière avantageuse, si chacun des blocs du copolymère représentait un polymère (même taille et composition que les blocs), alors les monomères constituant chacun des blocs seraient choisis de telle sorte que chaque polymère soit soluble, dans les conditions de température et de concentrations mentionnées ci-dessus, soit dans la silicone (pour le polymère dérivant des blocs solubles dans la silicone) soit dans la phase organique (pour le polymère dérivant des blocs solubles dans la phase organique).

30 Plus particulièrement, la fraction du copolymère qui est soluble dans la silicone dérive d'un polysiloxane pouvant être choisi parmi les silicones mentionnées auparavant.

De préférence, le polysiloxane est porteur de fonctions réactives, comme les fonctions -OH, -NH<sub>2</sub>, entre autres.

35 En ce qui concerne la fraction soluble dans la phase organique, celle-ci dérive, de préférence, de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi les monomères suivants :

- les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;

- les nitriles  $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène ;
- les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non,

5

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Plus précisément, lesdits monomères peuvent être choisis parmi :

- les esters d'acide (méth)acrylique avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone comme le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le
- 10 (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de t-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyl, le (méth)acrylate d'hydroxyéthyl ;
- l'acétate de vinyle (permettant d'obtenir l'alcool polyvinylique partiellement ou totalement désacétylé), le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure
- 15 de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthyl vinyléther, l'éthyl vinyléther, le (méth)acrylonitrile, la N-vinylpyrrolidone, le vinylformamide, le vinylacétamide, la vinylamine ;
- le (méth)acrylamide, les N-alkyl (méth)acrylamide comme l'isopropyl acrylamide, le N-méthylol (méth)acrylamide ;
- 20 - le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, le vinyltoluène, le butadiène, le chloroprène, l'isoprène ;

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Rappelons que le terme macromonomère désigne une macromolécule portant une ou plusieurs fonctions polymérisables.

25

Il est à noter que la fraction soluble dans la phase organique du copolymère mis en œuvre en tant que stabilisant de l'émulsion peut être obtenue à partir des monomères précités, combinés à des monomères de nature chimique différente, comme par exemple des monomères hydrophiles, non ionique ou ioniques.

30

A titre d'exemples de monomères hydrophiles ioniques, plus particulièrement anioniques ou potentiellement anioniques selon les conditions de pH, on peut citer notamment :

35

- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides, les monoesters d'acides polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
  - les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
  - les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ;
- seuls ou en mélanges, leurs dérivés sulfoniques ou phosphoniques, les macromonomères dérivant de tels monomères, ainsi que les sels correspondants.

A titre d'exemples de monomères susceptibles de ce type, peuvent convenir, sous forme acide ou sous la forme de sel de métal alcalin (sodium, potassium), ou d'ammonium :

- 5 - l'acide (méth)acrylique, l'acide 2-propène 1-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide  $\alpha$ -acrylamido méthylpropane sulfonique, le 2-sulfoéthylène méthacrylate, l'acide sulfopropyl (méth)acrylique, l'acide bis-sulfopropyl (méth)acrylique, le monoester phosphate d'acide hydroxyéthyl méthacrylique ;
- 10 - l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide vinyl phosphonique, l'acide vinyl benzoïque ;
- le N-méthacryloyl alanine, le N-acryloyl-hydroxy-glycine ;

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

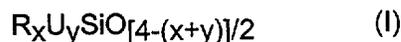
Parmi les monomères hydrophiles non ioniques, figurent entre autres les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, 15 comprenant au moins une insaturation éthylénique ou dérivés, comme le (méth)acrylamide, le N-méthylol (méth)acrylamide ; certains esters dérivant de l'acide (méth)acrylique comme par exemple le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ; les esters vinyliques permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinylique après hydrolyse, comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle.

20 Si le copolymère entrant dans la composition de l'émulsion est obtenu en partie à partir de monomères hydrophiles, il est précisé que leur teneur est telle que le copolymère réponde aux critères énoncés auparavant, à savoir le fait qu'une fraction dudit copolymère est soluble dans L1, l'autre dans L2 ; la fraction soluble dans le liquide 25 constituant la phase continue de l'émulsion étant plus élevée que celle soluble dans la phase dispersée.

Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, le polymère entrant dans la composition de l'émulsion est un polymère linéaire à blocs. De préférence, ledit copolymère comprend au moins trois blocs.

30 Les copolymères utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être obtenus, de manière avantageuse, par voie radicalaire, de préférence contrôlée.

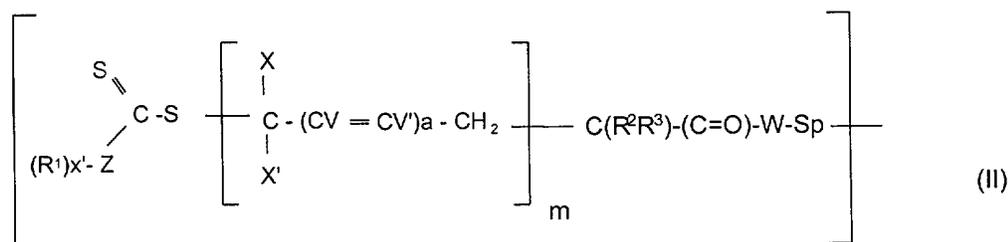
De préférence, on peut obtenir de tels polymères en mettant en œuvre un procédé de préparation par activation thermique de copolymères hybrides silicones et organiques comprenant des motifs (I) :



35 dans lesquels:

- x est égal à 0, 1, 2 ou 3, y est égal à 0, 1, 2 ou 3 avec  $2 \leq (x+y) \leq 3$  et y est différent de 0 pour au moins un des motifs du copolymère hybride,
- les symboles R, identiques ou différents, représentent :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- 5 • un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
- 10 • une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyes contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- les symboles U, identiques ou différents, représentent (II) :

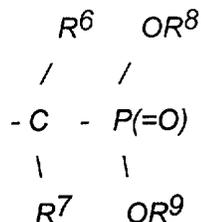


- 15 dans lequel :
- $x' = 1, 2, 3$  ou 4 en fonction de la valence de Z,
  - Z, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, soufre, oxygène, phosphore, azote et/ou une valence libre,
  - $\text{R}^1$ , identiques ou différents, représentent :
  - 20 - un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
  - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué et/ou aromatique, et/ou
  - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
  - 25 - ces radicaux (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués avantageusement par: des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués, ou des groupes : alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle ( $-\text{COOR}^5$ ), carboxy ( $-\text{COOH}$ ), acyloxy ( $-\text{O}_2\text{CR}^5$ ), carbamoyle ( $-\text{CONR}^5_2$ ), cyano ( $-\text{CN}$ ), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle,
  - 30 phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy ( $-\text{OH}$ ), amino ( $-\text{NR}^5_2$ ), halogène, allyle, époxy, alkoxy ( $-\text{OR}^5$ ), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les

chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),  $R^5$ , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,

- un groupement (iv) de formule  $-C_nF_{(2n+1)}$  avec n compris entre 1 et 20,

5 - un groupement (v) de formule suivante :



10

dans laquelle :

-  $R^6$ ,  $R^7$ , identiques ou non, sont choisis parmi un groupe halogène,  $-NO_2$ ,  $-SO_3R^{10}$ ,  $-NCO$ ,  $-CN$ ,  $-OR^{10}$ ,  $-SR^{10}$ ,  $-N(R^{10})_2$ ,  $-COOR^{10}$ ,  $-O_2CR^{10}$ ,  $-CON(R^{10})_2$ ,  $-NCO(R^{10})_2$  et  $-C_nF_{(2n+1)}$  avec n compris entre 1

15

et 20, de préférence égal à 1;

- avec  $R^{10}$  représentant :

\* un atome d'hydrogène,

\* ou un radical alkyle, alcényle, alcynyle, cycloacényle, cycloalcynyle, alkaryle, aralkyle, hétéroaryle ou aryle éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou non; ces radicaux pouvant éventuellement être substitués par :

20

. un ou plusieurs groupes identiques ou différents, choisis parmi les atomes d'halogènes, =O, =S, -OH, alcoxy, SH, thioalcoxy,  $NH_2$ , mono ou di-alkylamino, CN, COOH, ester, amide,  $C_nF_{(2n+1)}$  et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi

25

O, S, N, P ;

. ou un groupe hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis précédemment ;

. ou  $R^6$  et  $R^7$  forment ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont attachés, un groupe =O, =S, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ;

30

- et  $R^8$  et  $R^9$ , identiques ou différents, représentent un groupe tel que défini ci-dessus pour  $R^{10}$ ; ou forment ensemble une chaîne hydrocarbonée en  $C_2-C_4$ , éventuellement interrompue par un hétéroatome choisi parmi O, S et N ;

35

- V et V', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,

- X et X', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R<sup>4</sup>, OR<sup>4</sup>, O<sub>2</sub>COR<sup>4</sup>, NHCOH, OH, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>4</sup>, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, (R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>, NHCOR<sup>4</sup>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>4</sup> ou CONR<sup>4</sup><sub>2</sub>, dans lesquels R<sup>4</sup> est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,
- 5
- R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent :
- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
  - 10
  - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué et/ou aromatique,
  - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
  - un atome d'hydrogène, des groupes : alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle (-COOR<sup>5</sup>), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR<sup>5</sup>), carbamoyle (-CONR<sup>5</sup><sub>2</sub>), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR<sup>5</sup><sub>2</sub>), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR<sup>5</sup>), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique
  - 15
  - tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,
  - 20
  - les radicaux (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués avantageusement par :
  - 25
  - des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués, ou des groupes : alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle (-COOR<sup>5</sup>), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR<sup>5</sup>), carbamoyle (-CONR<sup>5</sup><sub>2</sub>), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR<sup>5</sup><sub>2</sub>), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR<sup>5</sup>), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentant un
  - 30
  - groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,
  - 35
  - W, identiques ou différents, représentent un radical divalent choisi parmi -O-, -NR<sup>4</sup>-, -NH-, -S-,

- Sp, identiques ou différents, représentent une rotule constituée d'un radical divalent organique de formule  $-(CH_2)_{x''}$  dans lequel  $x''$  est compris entre 1 et 20, ce radical pouvant être substitué et/ou contenir au moins un hétéroatome,

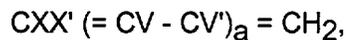
5

- a = 0 ou 1,
- m  $\geq$  1, et lorsque m > 1 les motifs unitaires répétitifs d'indice m sont identiques ou différents,

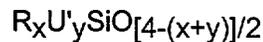
procédé dans lequel on met en contact :

10

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé de formule (III):



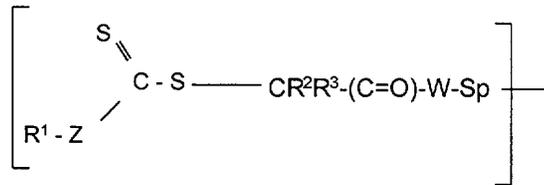
- un composé silicone précurseur comprenant des motifs, identiques ou différents de formule (IV):



dans lequel :

15

- R, x et y correspondent aux valeurs données précédemment, et le radical monovalent U' est selon la formule suivante (V) :



- et un initiateur de polymérisation radicalaire.

L'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

20

- les peroxydes d'hydrogène, tels que l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

25

- les composés azoïques tels que : le 2-2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl]-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylène isobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)-2-

30

hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

5 - les systèmes redox comportant des combinaisons telles que : les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs ; les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs ;  
10 les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

La quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 20 % en mole par rapport à la quantité de composé précurseur silicone (IV), de préférence d'au plus 5 % en mole.

15 Comme monomère éthyléniquement insaturé, on utilise ceux qui ont été cités précédemment pour définir la fraction du copolymère soluble dans la phase organique dispersée de l'émulsion.

Précisons en outre que le butadiène et le chloroprène correspondent au cas où  $a = 1$  dans la formule (I) et (III),

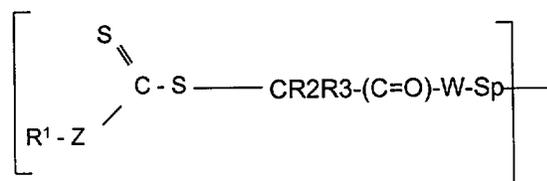
20 Pour la préparation des copolymères hybrides de formule (I) pour lesquels  $X = H$  et  $X' = NH_2$ , on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

25 Pour la préparation des copolymères hybrides de formule (I) pour lesquels  $X = H$  et  $X' = OH$ , on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

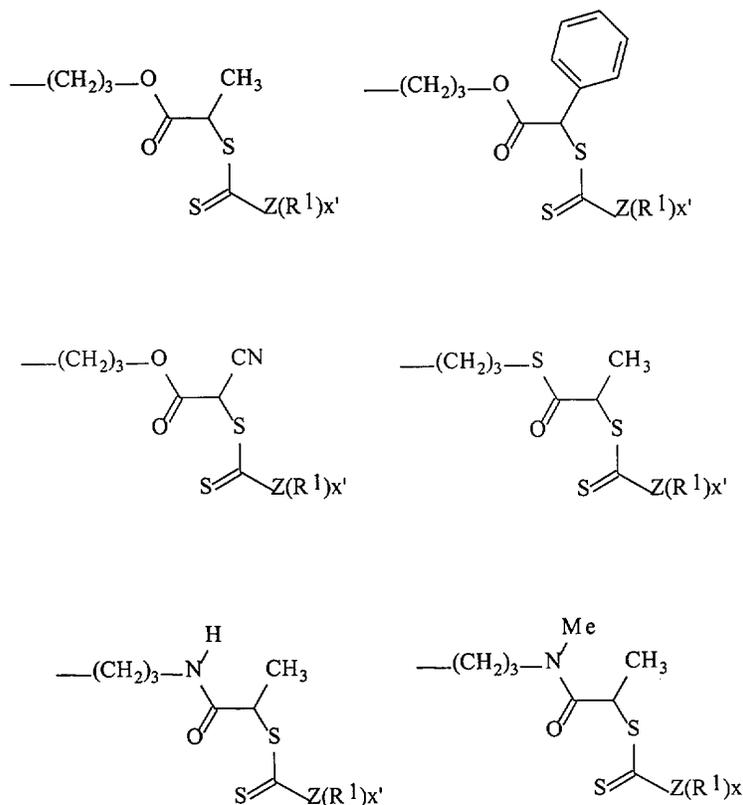
30 Les types et quantités de monomères copolymérisables mis en œuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le copolymère hybride.

Selon une première variante préférée, le copolymère hybride silicone et organique est constitué d'un squelette silicone linéaire comprenant de 1 à 300 motifs de formule (I), de préférence 1 à 200, et portant de 1 à 50 radicaux U, de préférence 1 à 10.

35 Selon une deuxième variante, au moins un des radicaux monovalents U' est de préférence de formule (VI) :



dans laquelle  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe cyano, alkoxy-carbonyle, alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué; et W est de définition identique à celle donnée précédemment, et de préférence est égal à un atome d'oxygène. A titre d'exemples, on citera les précurseurs silicones dans lesquelles U' correspond à :



Selon une troisième variante de l'invention, au moins une partie des radicaux monovalents U' de(s) précurseur(s) silicone(s) (IV) et donc au moins une partie des groupements U du copolymère hybride obtenu sont tels que Z soit un atome d'oxygène et/ou un atome de soufre.

Selon une quatrième variante, outre des motifs de formule (I), le copolymère hybride silicone et organique selon l'invention peut comprendre des motifs  $\text{R}_x\text{U}_y\text{F}_z\text{SiO}[4-(x+y+z)]/2$  (XIV) dans lesquels :

- x est égal à 0, 1, 2 ou 3, y est égal à 0, 1, 2 ou 3 et z est égal à 1, 2 ou 3 avec avec  $2 \leq (x+y+z) \leq 3$ ,
- et F est un groupement porteur d'au moins une fonction tels que hydroxy, alkoxy, thiol, amine, époxy et/ou polyéther.

Ces groupements F peuvent éventuellement apporter des propriétés complémentaires et/ou supplémentaires aux copolymères hybrides préparés selon le procédé de l'invention. Ils peuvent être notamment contenus initialement au sein du précurseur silicone de formule (IV).

5 Outre des copolymères hybrides avec des segments organiques homopolymères, le procédé qui vient d'être décrit permet de préparer des polymères hybrides porteurs de groupements organiques à blocs (c'est-à-dire multiblocs). Pour cela, le procédé consiste à répéter la mise en œuvre du procédé de préparation précédemment décrit en utilisant :

- 10 - des monomères différents de la mise en œuvre précédente, et  
 - à la place du composé silicone précurseur (II), le copolymère hybride comprenant des motifs (I) à blocs issu de la mise en œuvre précédente.

Selon ce procédé de préparation de copolymères à blocs, lorsque l'on souhaite obtenir des copolymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si  
 15 toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

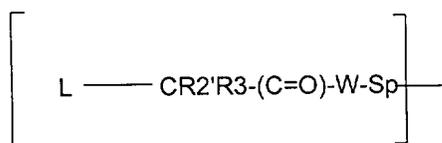
Comme pour le procédé de polymérisation de copolymère monobloc, ce procédé  
 20 de polymérisation de copolymères à blocs présente l'avantage de conduire à des copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible. Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères à blocs.

Le composé silicone précurseur de formule générale (IV) utilisé au sein du  
 25 procédé de préparation de copolymères hybrides selon l'invention peut être obtenu par réaction :

(i) d'une silicone comprenant des motifs de formule (VII) :



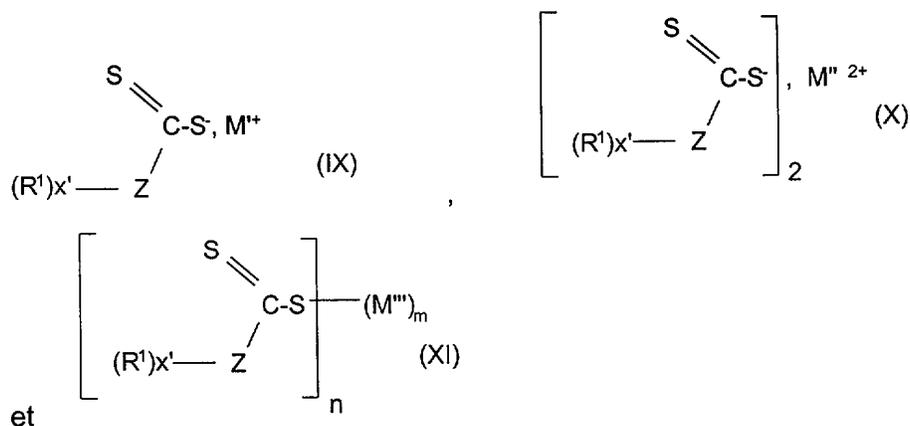
où le radical monovalent U<sup>•</sup> est selon la formule suivante (VIII):



30 dans laquelle :

- W et Sp sont de définitions identiques à celles données précédemment,
- L est un groupement électrofuge, par exemples : Br<sup>•</sup>, Cl<sup>•</sup>, I<sup>•</sup>, OTs<sup>•</sup>, OMs<sup>•</sup>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-(C=O)-O<sup>•</sup>, (CH<sub>3</sub>)-(C=O)-O<sup>•</sup>, (CF<sub>3</sub>)-(C=O)-O<sup>•</sup>.

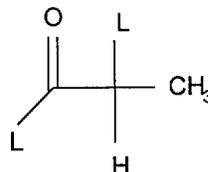
(ii) avec un composé choisi parmi ceux de formules générales suivantes (IX), (X)  
 35 ou (XI) :



dans lesquelles :

- 5
- $\text{M}^+$  représente  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NR}_4^+$ , ou  $\text{PR}_4^+$ , R étant de définition similaire à celle donnée pour R de la formule (I),
  - $\text{M}^{2+}$  représente un métal alcalino-terreux tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ,
  - $\text{M}^{\text{III}}$  représente Zn, Cd, m est égal à 1 ou 2, n est égal à 1, 2, 3 ou 4 et de préférence m est égal à 1 et n est égal à 2.

10 Cette silicone de formule (VII) peut être notamment obtenue à partir (i) d'une silicone comprenant des motifs de formule (XII) :  $\text{R}_x\text{U}^{\text{III}}_y\text{SiO}_{[4-(x+y)]/2}$  où le radical monovalent  $\text{U}^{\text{III}}$  est de formule (XIII) :  $-\text{Sp-WH}$  et (ii) d'un composé de formule :



La polymérisation peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. De préférence, elle est mise en œuvre en émulsion.

15 De préférence, le procédé est mis en œuvre de manière semi-continue.

La température peut varier entre la température ambiante et  $150^\circ\text{C}$  selon la nature des monomères utilisés.

20 En général, au cours de la polymérisation, la teneur instantanée en copolymère par rapport à la quantité instantanée en monomère et copolymère est comprise entre 50 et 99 % en poids, de préférence entre 75 et 99 %, encore plus préférentiellement entre 90 et 99 %. Cette teneur est maintenue, de manière connue, par contrôle de la température, de la vitesse d'addition des réactifs et de l'initiateur de polymérisation.

Enfin, le procédé est généralement mis en œuvre en l'absence de source UV.

25 Il est à noter qu'il peut être avantageux de modifier chimiquement les extrémités xanthates du copolymère obtenu, en mettant en œuvre toute méthode connue de l'homme de l'art, comme par exemple une étape d'hydrolyse.

Le procédé et les polymères obtenus par ce procédé sont décrits dans la demande française n° 00 09722 déposée le 25/07/00.

D'autres méthodes de synthèses de ce type de copolymère peuvent être mises en œuvre, notamment celle décrite dans les demandes internationales WO 00/71606 et WO 00/71607.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité de copolymère représente de 0,5 à 10 % en poids de la phase dispersée, de préférence entre 1 et 4 % en poids par rapport à la même référence.

La phase dispersée de l'émulsion, peut en outre comprendre au moins une matière active soluble (matière active hydrophobe).

10 Plus particulièrement, la ou les matières actives sont choisies parmi les matières actives utilisables dans le domaine du traitement de la peau et/ou du cheveu. Parmi elles figurent notamment, seules ou en mélanges :

- les vitamines lipophiles, comme la vitamine A et ses dérivés notamment ses esters comme l'acétate, le palmitate, le propionate, la vitamine B2, l'acide pantothénique, la vitamine D et la vitamine E ;
- 15 - les agents absorbeurs d'UV, comme les dérivés aminobenzoate de type PABA et PARA, les salicylates, les cinnamates, les anthranilates, les dibenzoylméthanes, les dérivés du camphre ; les agents anti-vieillessement comme notamment les rétinoïdes, les vitamines liposolubles, les dérivés de la vitamine C comme les esters du type de l'acétate, du propionate, du palmitate ; les céramides, les pseudo-céramides, les phospholipides, les acides gras, les alcools gras, le cholestérol, les stérols et leurs mélanges. Comme acides gras et alcools préférés, on peut plus particulièrement citer ceux possédant des chaînes alkyles, linéaires ou ramifiées contenant de 12 à 20 atomes de carbone. Il peut notamment s'agir d'acide linoléique ;
- 20 - les agents anti-cellulite, tels que notamment l'isobutylméthylxanthine et la théophylline ;
- les agents anti-acné, comme par exemple le résorcinol, l'acétate de résorcinol, le peroxyde de benzoyle et de nombreux composés naturels ; les bactéricides ;
- les agents anti-microbiens peuvent être choisis parmi le thymol, le menthol, le triclosan, le 4-hexylrésorcinol, le phénol, l'eucalyptol, l'acide benzoïque, le peroxyde benzoïque, le parabène de butyle ;
- 30 - les arômes, parfums, huiles essentielles telles que notamment les huiles essentielles/essences citées auparavant dans le cadre de la description de L2, mais aussi l'ambre gris, le benjoin, le clou de girofle, la civette, le jasmin, le bois de santal, le vétiver, le musk, la myrrhe, l'iris, ou encore les aldéhydes et esters comme par exemple l'acétate de cinnamyle, le cinnamaldéhyde, le p-méthylanisole, l'acétaldéhyde, le benzaldéhyde, la vanilline, le décanal, le nérol, le citral, le diméthyl-2,6 octanal, l'éthyl-2 butyraldéhyde ;
- 35

- les résines fixatives, notamment choisies parmi celles qui seront décrites plus loin.

Au cas où la phase dispersée comprend une ou plusieurs matières actives hydrophobes, et au cas où la ou les matières actives ne sont pas utilisées aussi en tant que phase organique dispersée, leur teneur représente plus particulièrement 10 à 50 % en poids de ladite phase organique dispersée.

Il est à noter que la phase organique dispersée elle-même peut être considérée comme matière active hydrophobe.

L'émulsion mise en œuvre dans le procédé selon l'invention peut être obtenue par exemple en préparant, d'une part un premier mélange comprenant la phase organique dispersée comprenant éventuellement une ou plusieurs matières actives, et d'autre part, un deuxième mélange comprenant la silicone et le polymère ; puis à ajouter le premier mélange au second, sous agitation.

Dans le cas où la phase continue est peu visqueuse (viscosité inférieure à 1 Pa.s) l'agitation est de préférence forte et peut être, de manière avantageuse, apportée par l'utilisation d'un appareil du type Ultra-Turrax<sup>®</sup>, Microfluidizer, ou tout homogénéisateur haute pression.

Dans le cas où la phase continue est visqueuse (viscosité supérieure ou égale à 1 Pa.s, de préférence supérieure ou égale à 5 Pa.s), l'agitation peut être avantageusement effectuée au moyen d'une pale-cadre.

La préparation de l'émulsion est en général réalisée à une température comprise entre 20 et 80°C.

La durée de l'agitation peut être déterminée sans difficulté par l'homme de l'art et dépend du type d'appareillage mis en œuvre. Elle est de préférence suffisante pour obtenir une taille moyenne de gouttelettes comprise entre 0,1 et 10 µm, de préférence entre 0,1 et 5 µm (mesurée au moyen d'un granulomètre Horiba).

Concernant les formulations aqueuses stabilisées par le procédé selon l'invention, ces dernières, comme indiqué auparavant, comprennent jusqu'à 40 % en poids de tensioactif(s), de préférence entre 2 et 25 % en poids de tensioactif(s).

La teneur en émulsion dans la formulation aqueuse est préférence telle que la teneur en phase dispersée (huile/cire/graisse et/ou dérivé), éventuellement associée à une matière active soluble dans ladite phase dispersée, est comprise entre 0,01 et 50 % en poids de la formulation aqueuse.

Ces formulations aqueuses sont plus particulièrement utilisées dans le domaine du traitement de la peau et/ou des cheveux et notamment en tant que shampoings pour cheveux ou pour le corps, gels de nettoyage du visage ou du corps, savons liquides, compositions moussantes pour le bain, conditionneurs, formulations pour le coiffage ou pour faciliter le peignage des cheveux, entre autres.

Parmi les tensioactifs entrant dans la composition de telles formulations aqueuses, on peut citer, à titre de tensioactif anioniques:

- 5 - les alkylesters sulfonates, les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfonates primaires ou secondaires, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés, les sulfonates de paraffine ;
- les alkylsulfates ;
- les alkyléthersulfates ;
- les alkylamides sulfates ;
- 10 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates et alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxycarboxylates ; et
- les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther, seuls ou en mélange.

Parmi les tensioactifs non ioniques pouvant être utilisés dans les formulations, 15 conviennent :

- les alcools gras alcoylés ;
  - les triglycérides alcoylés
  - les acides gras alcoylés
  - les esters de sorbitan alcoylés
  - 20 - les amines grasses alcoylées
  - les di(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
  - les tri(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
  - les alkyls phénols alcoylés
  - les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les Pluronic commercialisés par BASF ;
  - 25 - les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les Tetronic commercialisés par BASF ;
  - 30 - les alkylpolyglycosides comme ceux décrits dans US 4565647 ;
  - les amides d'acides gras par exemple en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ;
- seuls ou en mélange.

Les formulations peuvent de même comprendre des tensioactifs cationiques comme les halogénures d'alkyldiméthylammonium, ou encore des tensioactifs 35 amphotères ou zwitterioniques, comme par exemple les bétaïnes, par exemple la lauryl bétaïne (Mirataine BB de la société Rhodia Chimie) ; les sulfo-bétaïnes ; les amidoalkylbétaïnes, comme la cocamidopropyl bétaïne (Mirataine BDJ de la société Rhodia Chimie) ; les sultaines comme la cocamidopropyl hydroxy sultaïne (Mirataine

CBS de la société Rhodia Chimie) ; les alkylamphoacétates et alkylamphodiacétates, comme par exemple comprenant une chaîne coco, lauryle (Miranol C2M, C32 notamment, de la société Rhodia Chimie) ; les alkylamphopropionates ou les alkylamphodipropionates, (Miranol C2M SF) ; les alkyl amphohydroxypropyl sultaines (Miranol CS), seuls ou en combinaison.

Bien évidemment, plusieurs catégories de tensioactifs peuvent être présentes dans une même formulation.

On peut ainsi incorporer dans la composition cosmétique, sous forme de dispersions ou de solutions, des agents bactéricides ou fongicides afin d'améliorer la désinfection de la peau, comme par exemple le triclosan ; des agents anti-pelliculaires, comme notamment le zinc pyrithione ou l'octopyrox ; des agents insecticides comme les pyréthroïdes naturels ou de synthèse.

Les formulations aqueuses peuvent également contenir des agents pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre les agressions du soleil et des rayons UV. Ainsi, les compositions peuvent comprendre des filtres solaires qui sont des composés chimiques absorbant fortement le rayonnement UV, comme les composés autorisés dans la directive européenne N° 76/768/CEE, ses annexes et les modifications ultérieures de cette directive.

Les formulations aqueuses peuvent également contenir des résines fixatives.

Ces résines fixatives, lorsqu'elles sont présentes, le sont généralement à des concentrations comprises entre 0,01 et 10%, préférentiellement entre 0,5 et 5%.

Les résines fixatives entrant dans les formulations aqueuses sont plus particulièrement choisies parmi les résines suivantes :

- les copolymères acrylate de méthyle / acrylamide, copolymères polyvinylméthyléther / anhydride maléique, copolymères acétate de vinyle / acide crotonique, copolymères octylacrylamide / acrylate de méthyle / butylaminoéthylméthacrylate, polyvinylpyrrolidones, copolymères polyvinylpyrrolidone / méthacrylate de méthyle, copolymères polyvinylpyrrolidone / acétate de vinyle, alcools polyvinyliques, copolymères alcool polyvinylique / acide crotonique, copolymères alcool polyvinylique / anhydride maléique, hydroxypropyl celluloses, hydroxypropyl guar, polystyrène sulfonates de sodium, terpolymères polyvinylpyrrolidone / éthyl méthacrylate/ acide méthacrylique, monométhyl éthers de poly(méthylvinyl éther / acide maléique), polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP 219048),
- les copolyesters dérivés d'acide, anhydride ou d'un diester téréphtalique et/ou isophtalique et/ou sulfoisophtalique et d'un diol, tels que :
  - les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, (US 3959230, US 3893929, US 4116896, US 4702857, US 4770666) ;

- les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol (US 4968451) ;

5 - les copolymères polyesters dérivés de diméthyltéréphtalate, d'acide isophtalique, de sulfoisophtalate de diméthyl et d'éthylène glycol (EP 540374)

- les copolymères comprenant des unités polyesters dérivés de diméthyltéréphtalate, d'acide isophtalique, de sulfoisophtalate de diméthyl et d'éthylène glycol et d'unités polyorganosiloxanes (FR 2728915).

10 - les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR 2236926)

- les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US 4711730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US 4702857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US 4721580), sulfoaroyles (US 4877896) ;

15 - les polyesters-polyuréthanes plus particulièrement obtenus par réaction d'un polyester obtenu à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréphtalique et/ou d'acide sulfoisophtalique et d'un diol, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol et d'un diisocyanate (FR 2334698) ;

20 • les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US 4597898, EP 11984).

De manière préférentielle, les résines fixatives sont choisies parmi les polyvinylpyrrolidone (PVP), copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle (VA), copolymères polytéréphtale d'éthylène glycol / polyéthylène glycol, copolymères 25 polytéréphtalate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol / polyisophtalate sulfonate de sodium, et leurs mélanges.

Les formulations aqueuses peuvent également contenir des dérivés polymériques exerçant une fonction protectrice.

30 Ces dérivés polymériques peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids.

Ces dérivés peuvent notamment être choisis parmi :

35 . les dérivés cellulosiques non ioniques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose ;

. les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylénés tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP 219048) ;

. les alcools polyvinyliques.

Les formulations aqueuses peuvent aussi comprendre des agents plastifiants.

Lesdits agents, s'ils sont présents, peuvent représenter entre 0,1 à 20% de la formulation de préférence de 1 à 15%.

Parmi les agents plastifiants particulièrement utiles, on peut citer les adipates, les phtalates, les isophtalates, les azélates, les stéarates, les silicones copolyols, les glycols, l'huile de ricin, ou leurs mélanges.

On peut également incorporer aux dites formulations aqueuses des agents humectants, parmi lesquels figurent, entre autres, le glycérol, le sorbitol, l'urée, le collagène, la gélatine, l'aloë vera, l'acide hyaluronique ou des solvants volatils hydrosolubles comme l'éthanol ou le propylène glycol dont les teneurs peuvent atteindre jusqu'à 60% en poids de la composition.

Pour diminuer encore l'irritation ou l'agression du cuir chevelu, on peut aussi ajouter des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comme le collagène ou certains dérivés non allergisants de protéines animales ou végétales (hydrolysats de protéines de blé par exemple), des hydrocolloïdes naturels (gomme de guar, de caroube, de tara, ...) ou issus de procédés de fermentation et les dérivés de ces polycarbohydrates comme les celluloses modifiées non ioniques comme par exemple l'hydroxyéthylcellulose, ou anionique comme la carboxyméthylcellulose ; les dérivés du guar ou de la caroube comme leurs dérivés non-ioniques (par exemple hydroxypropylguar) ou les dérivés anioniques (carboxyméthylguar et carboxyméthylhydroxypropylguar).

A ces composés, on peut ajouter en association, des poudres ou des particules minérales comme du carbonate de calcium, du bicarbonate de sodium, du dihydrogénophosphate de calcium, des oxydes minéraux sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (particules de taille inférieure ou de l'ordre de un micromètre, parfois de quelque dizaines de nanomètres) comme du dioxyde de titane, de la silice, des sels d'aluminium utilisés généralement comme anti-transpirants, du kaolin, du talc, des argiles et leurs dérivés, etc..

Des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN® ou tout agent chimique évitant la prolifération des bactéries ou des moisissures et utilisé traditionnellement dans les formulations aqueuses, peuvent aussi être introduits dans les formulations aqueuses stabilisées selon l'invention, généralement à hauteur de 0,01 à 3 % en poids.

La quantité de ces produits est habituellement ajustée pour éviter toute prolifération de bactéries, moisissures ou levures dans les formulations aqueuses.

Des agents anti-oxydants peuvent éventuellement être incorporés dans les formulations aqueuses.

Alternativement à ces agents chimiques, on peut parfois utiliser des agents modifiant l'activité de l'eau et augmentant fortement la pression osmotique comme les carbohydrates ou des sels.

5 Pour protéger la peau et/ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, on peut ajouter à ces formulations des particules minérales comme l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane ou les oxydes de cérium sous forme de poudre ou de particules colloïdales, seuls ou en mélange. Ces poudres peuvent éventuellement être traitées en surface pour augmenter l'efficacité de leur action anti-UV ou pour faciliter leur incorporation dans les formulations aqueuses ou pour inhiber la photoréactivité de surface.

10 A ces ingrédients on peut ajouter, si nécessaire, et dans le but d'augmenter le confort lors de l'utilisation de la composition par le consommateur, un ou des parfums, des agents colorants parmi lesquels on peut citer les produits décrits dans l'annexe IV ("List of colouring agents allowed for use in cosmetic products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet 1976 dite directive cosmétique, et/ou des agents opacifiants comme des pigments.

20 Bien que cela ne soit pas obligatoire, la composition peut aussi contenir des polymères viscosants ou gélifiants de façon à ajuster la texture de la composition, comme les polyacrylates réticulés (Carbopol commercialisés par Goodrich), les dérivés non cationiques de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les guar et leurs dérivés non ioniques, la gomme xanthane et ses dérivés, utilisés seuls ou en association, ou les mêmes composés, généralement sous la forme de polymères hydrosolubles modifiés par des groupements hydrophobes liés de manière covalente au squelette polymère comme décrit dans la demande internationale WO 92/16187 et/ou de l'eau pour amener le total des constituants de la formulation à 100 %.

25 Les formulations aqueuses peuvent également contenir des agents dispersants polymériques en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que :

30 . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 100000 g/mol, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que l'acide acrylique, l'acide ou l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide aconitique, l'acide mésaconique, l'acide citraconique, l'acide méthylènemalonique, et tout particulièrement  
35 les polyacrylates de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2 000 à 10 000 g/mol (US 3308067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire en poids de l'ordre de 5000 à 75 000 g/mol (EP 66915) ;

. les polyéthylèneglycols par exemple de masse moléculaire en poids de l'ordre de 1000 à 50000 g/mol.

Elles peuvent aussi comprendre des agents séquestrants de métaux comme plus spécialement le calcium, tels que des ions citrates par exemple.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de stabilisation d'une formulation aqueuse comprenant jusqu'à 40 % en poids d'un ou de plusieurs tensioactifs et comprenant au moins une phase organique choisie parmi les huiles/grasses/cires organiques ou minérales, les produits issus de l'alcoolyse de ces huiles/grasses/cires, les huiles essentielles, les mono-, di- et triglycérides, les acides gras, les esters de tels acides, les alcools gras, seuls ou combinés ; dans lequel on introduit dans la formulation, une émulsion :
- 5
- 10 - dont la phase continue est au moins une silicone, la phase dispersée est la phase organique précitée ;
- et stabilisée par au moins un copolymère peigne ou à blocs, dont une fraction est soluble dans la phase dispersée, l'autre dans la phase continue, la fraction soluble dans la phase continue étant supérieure à la fraction soluble dans la phase dispersée.
- 15
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la silicone est choisi parmi les silicones, seules ou en mélange, constituées en tout ou partie de motifs de formule :
- 20  $R'_{3-a}R_aSiO_{1/2}$  (motif M) et/ou  $R_2SiO$  (motif D)
- formules où :
- a est un entier de 0 à 3 ;
- les radicaux R sont identiques ou différents et représentent :
- 25 - un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
- un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
- un groupe organique polaire lié au silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C ;
- les radicaux R' sont identiques ou différents et représentent :
- 30 - un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
- un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
- une fonction -OH ;
- 35 - un groupe amino- ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, lié au silicium par une liaison Si-N.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la proportion pondérale de phase dispersée par rapport à la phase continue est comprise entre 10/90 et 90/10, de préférence comprise entre 30/70 et 50/50.
- 5 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère est un copolymère comprenant au moins trois blocs.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de copolymère représente de 0,5 à 10 % en poids de la phase dispersée.
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase dispersée comprend au moins une matière active soluble dans ladite phase dispersée.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la formulation est pour le traitement de la peau et/ou du cheveu.
8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la formulation est une formulation de shampoing pour cheveux ou pour le corps, de gel de nettoyage du visage ou du corps, de savon liquide, de composition moussante pour le bain, de conditionneur, de coiffage ou pour faciliter le peignage des cheveux.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en tensioactif(s) est comprise entre 2 et 25 % en poids de la formulation aqueuse.
- 25 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en émulsion dans la formulation aqueuse est telle que la teneur en phase dispersée, éventuellement associée à une matière active soluble dans ladite phase dispersée, est comprise entre 0,01 et 50 % en poids de la formulation aqueuse.
- 30

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
**PRÉLIMINAIRE**

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

FA 604671  
FR 0108652

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	WO 97 17938 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 22 mai 1997 (1997-05-22) * revendications 1-5,8 * * page 1, alinéa 1 * * page 3, ligne 4 - ligne 7 * * page 6, ligne 6 - page 7, ligne 27 * * page 8, ligne 1 - page 11, ligne 16 * * exemple 1 * * tableau 1, émulsions No. 2 et 5 *	1-9	A61K7/00 A61K7/48 A61K7/075
A	EP 1 069 150 A (DOW CORNING) 17 janvier 2001 (2001-01-17) * revendications 1-8 *	1-10	
D,A	WO 00 71607 A (UNILEVER PLC ; LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 30 novembre 2000 (2000-11-30) * revendications 1-6 *	1	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>
			C08J A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 mars 2002		Hallemesch, A	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0108652 FA 604671**

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 22-03-2002  
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
WO 9717938	A	22-05-1997	AU	703204 B2	18-03-1999
			AU	7213896 A	05-06-1997
			BR	9611445 A	23-03-1999
			WO	9717938 A1	22-05-1997
			EP	0861063 A1	02-09-1998
			ZA	9608250 A	01-04-1998
EP 1069150	A	17-01-2001	US	6238657 B1	29-05-2001
			EP	1069150 A2	17-01-2001
			JP	2001064513 A	13-03-2001
WO 0071607	A	30-11-2000	AU	5394600 A	12-12-2000
			BR	0010913 A	19-02-2002
			WO	0071607 A1	30-11-2000