



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 673 946 A5

⑤① Int. Cl.⁵: A 61 K 7/40**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 3647/87

㉔ Date de dépôt: 22.09.1987

㉓ Priorité(s): 22.09.1986 LU 86601

㉔ Brevet délivré le: 30.04.1990

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 30.04.1990㉓ Titulaire(s):
L'OREAL, Paris 8e (FR)㉔ Inventeur(s):
Rosenbaum, Georges, Asnières (FR)
Grollier, Jean-François, Paris (FR)㉔ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Composition cosmétique photostable contenant un dérivé d'éthylrutine à titre d'agent de protection contre la lumière solaire.

⑤⑦ On décrit une composition cosmétique photostable pour la protection contre les rayons UV de longueurs d'ondes comprises entre 280 et 400 nm, contenant une quantité efficace d'un dérivé d'éthylrutine choisi parmi la tétrahydroxyéthylrutine et la morpholinoéthylrutine, dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique cosmétiquement acceptable.

Le dérivé d'éthylrutine est avantageusement associé à un filtre UV-B ou UV-A connu.

Application en tant que composition antisolaire pour la peau.

REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique photostable pour la protection contre les rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, caractérisée par le fait qu'elle contient une quantité efficace d'un dérivé d'éthylrutine choisi parmi la tétrahydroxyéthylrutine et la morpholinoéthylrutine, dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique cosmétiquement acceptable.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 20% de dérivé d'éthylrutine par rapport au poids total de la composition.

3. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un dérivé d'éthylrutine et au moins un autre agent filtrant la lumière solaire dans des proportions totales comprises entre 0,1 et 20% du poids total de la composition.

4. Composition cosmétique selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les autres agents filtrant la lumière solaire sont des filtres UV-B choisis parmi l'huile de café, les esters de l'acide salicylique, les esters de l'acide cinnamique, les esters de l'acide p-amino-benzoïque, les dérivés de benzophénone, le 3-benzylidénecamphre, le 3-(4'-méthylbenzylidène)camphre, le méthylsulfate de 4-(2-oxo-3-bornylidénéméthyl)phényltriméthylammonium, l'acide 4-(2-oxo-3-bornylidénéméthyl)benzènesulfonique, l'acide 2-méthyl-5-(2-oxo-3-bornylidénéméthyl)benzènesulfonique, l'acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique, l'acide 3-benzylidène-2-oxo-10-bornanesulfonique et les sels métalliques ou d'ammonium de ces acides.

5. Composition cosmétique selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les autres agents filtrant la lumière solaire sont des filtres UV-A choisis parmi les dérivés du dibenzoylméthane et les dérivés du benzène 1,4-[di-(3-méthylidénecamphre)] sulfonés sur le radical méthyle en position 10 du camphre.

6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, destinée à être appliquée sur la peau, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les monoalcools ou polyalcools inférieurs contenant de 1 à 6 atomes de carbone, les huiles ou les cires minérales, animales, végétales ou synthétiques, les acides gras, les esters d'acides gras, les alcools gras, les émulsifiants, les épaississants, les produits hydratants, les adoucissants, les colorants, les opacifiants, les conservateurs, les parfums, les agents de régulation du pH et les propulseurs.

7. Composition cosmétique selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 4 et 9 et se présente sous forme de lotion, d'émulsion, de pommade, de gel ou d'aérosol.

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, destinée à être appliquée sur les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou d'émulsion à rincer, de lotion ou de gel coiffants ou traitants, de lotion ou de gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente, de décoloration ou de coloration.

9. Composition cosmétique selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les agents de surface, les épaississants, les polymères, les adoucissants, les conservateurs, les stabilisateurs de mousses, les électrolytes, les solvants organiques, les dérivés siliconés, les huiles, les cires, les agents antigras, les colorants et les pigments.

10. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, se présentant sous la forme d'une composition cosmétique colorée ou non, stabilisée à la lumière, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une composition capillaire ou un produit de maquillage contenant 0,1 à 10% en poids d'au moins un dérivé d'éthylrutine.

DESCRIPTION

La présente invention est relative à une composition cosmétique photostable pour la protection contre les rayons ultraviolets contenant un dérivé d'éthylrutine.

Il est bien connu que la peau est sensible aux radiations solaires qui peuvent provoquer un banal coup de soleil ou érythème, mais aussi des brûlures plus ou moins accentuées.

Cependant, les radiations solaires ont également d'autres effets néfastes tels qu'une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. On peut même aussi observer parfois des dermatoses. Le cas extrême est la survenance, chez certains sujets, de cancers cutanés.

Il est également souhaitable d'assurer aux cheveux une bonne protection contre la dégradation photochimique afin d'éviter un changement de nuance, une décoloration ou une dégradation des propriétés mécaniques.

On sait par ailleurs que les constituants entrant dans les préparations cosmétiques, et en particulier certains colorants des compositions tinctoriales, des laques colorées pour cheveux, des shampooings, des lotions de mise en plis, des produits de maquillage tels que les crèmes teintées, les vernis à ongles et les bâtons de rouge à lèvres, ne possèdent pas toujours une stabilité suffisante à la lumière et qu'ils se dégradent sous l'action des radiations lumineuses.

Il est bien connu que la partie la plus dangereuse du rayonnement solaire est constituée par les radiations ultraviolettes de longueurs d'onde inférieures à 400 nm. On sait aussi que, de par l'existence de la couche d'ozone de l'atmosphère terrestre qui absorbe une partie du rayonnement solaire, la limite inférieure du rayonnement ultraviolet atteignant la surface de la terre se situe aux environs de 280 nm.

Par conséquent, il paraît souhaitable de disposer de composés susceptibles d'absorber les radiations ultraviolettes dans le domaine de longueurs d'onde allant de 280 à 400 nm, c'est-à-dire aussi bien les rayons UV-B de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, jouant un rôle prépondérant dans la production de l'érythème solaire, que les rayons UV-A de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, provoquant le brunissement de la peau, mais aussi son vieillissement, et favorisant le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifiant cette réaction chez certains sujets ou pouvant même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques.

Il a déjà été préconisé d'utiliser des substances filtrant ces radiations ultraviolettes, en particulier pour protéger la peau des méfaits du soleil. Parmi ces substances, on connaît certains flavonoïdes, et notamment la quercétine et la rutine.

Les flavonoïdes recouvrent une gamme étendue de structures classées en:

- flavones et flavonols;
- isoflavones, flavanones et dihydroflavonols;
- chalcones et aures;
- anthocyanidines et anthocyanines.

Cependant, la réalisation de compositions efficaces pour la protection contre les rayons UV requiert des substances filtrant dans la zone de longueurs d'onde comprise entre 280 et 400 nm qui assurent une haute protection et soient en même temps suffisamment solubles dans les milieux cosmétiques usuels et stables à l'oxydation et à la dégradation due aux agents atmosphériques.

Or, aucun des composés appartenant aux classes précitées ne présente à la fois les qualités requises d'absorption des radiations ultraviolettes dans la zone indiquée, de solubilité suffisante et de photostabilité, pour pouvoir contribuer à la préparation de compositions conférant une protection suffisamment efficace contre les radiations ultraviolettes.

Les anthocyanidines et anthocyanines, hydrosolubles, absorbent en dehors de la gamme des radiations UV arrivant à la surface de la terre, à savoir entre 270 et 280 nm, et dans le visible, à savoir entre 465 et 550 nm.

Les autres composés précités, quant à eux, absorbent bien dans la gamme des radiations UV concernées, mais présentent l'inconvénient d'être pratiquement insolubles dans l'eau, notamment lorsqu'il s'agit de composés polyhydroxylés. Ces composés sont un peu plus

hydrosolubles lorsqu'ils se trouvent sous forme de glucoside, de diglucoside, de rhamnoside, de rhamnoglucoside, de galactoside et, de façon générale, sous la forme d'o-glucoside. Cependant, ce gain de solubilité se révèle encore insuffisant pour que ces composés puissent contribuer à la préparation de compositions protégeant efficacement contre les radiations UV dans le domaine considéré.

Or, la titulaire a découvert, de façon surprenante, que certains dérivés d'éthylrutine présentaient, contre toute attente, à la fois un large pouvoir filtrant dans l'ultraviolet dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, une bonne solubilité dans l'eau ainsi qu'une bonne stabilité aux rayons UV et assuraient ainsi une bonne protection contre les rayons UV.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique photostable, protégeant contre les rayons ultraviolets de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, contenant une quantité efficace d'au moins un dérivé d'éthylrutine choisi parmi la tétrahydroxyéthylrutine et la morpholinoéthylrutine, dans un support aqueux ou hydroalcoolique cosmétiquement acceptable.

Dans la suite de la description, l'expression «dérivé d'éthylrutine» sera utilisée pour désigner la tétrahydroxyéthylrutine et la morpholinoéthylrutine.

Ces filtres solaires selon l'invention présentent l'avantage supplémentaire important d'être bien tolérés par la peau et d'offrir des propriétés cosmétiques intéressantes.

Le dérivé d'éthylrutine est présent dans la composition cosmétique selon l'invention dans des proportions comprises entre 0,1 et 20% du poids total de la composition, et de préférence entre 0,5 et 10%.

Le dérivé d'éthylrutine peut être associé à d'autres filtres solaires connus, spécifiques du rayonnement UV-B et/ou du rayonnement UV-A, spécialement lorsque la composition cosmétique constitue une composition antisolaire. On peut donc ainsi obtenir une formulation renforcée filtrant l'ensemble des rayonnements UV-B et UV-A. Dans ce cas, le dérivé d'éthylrutine et les autres filtres solaires connus sont contenus dans la composition antisolaire dans des proportions totales comprises entre 0,1 et 20% du poids total de la composition.

Le dérivé d'éthylrutine utilisé selon l'invention peut être associé à des filtres UV-B constitués par des composés liposolubles ou par des huiles ayant des propriétés filtrantes telles qu'en particulier l'huile de café. A titre de filtres solaires UV-B lipophiles, on peut citer les esters de l'acide salicylique tels que le salicylate de 2-éthylhexyle, le salicylate d'homomenthyle, les esters de l'acide cinnamique tels que le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, le p-méthoxycinnamate de 2-éthoxyéthyle, les esters de l'acide p-aminobenzoïque tels que le p-aminobenzoate d'amyle, le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle, les dérivés de benzophénone tels que la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone ou la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone, ainsi que le 3-benzylidénecamphre et le 3-(4'-méthylbenzylidène)camphre.

A titre de filtres solaires hydrosolubles filtrant les rayons UV-B pouvant également être associés au dérivé d'éthylrutine selon l'invention, on peut citer les dérivés du benzylidénecamphre décrits dans les brevets français N° 2 199 971, 2 236 515, 2 282 426 et 2 383 904 de la titulaire, plus particulièrement le méthylsulfate de 4-(2-oxo-3-bornylidéneméthyl)phényltriméthylammonium, ainsi que l'acide 4-(2-oxo-3-bornylidéneméthyl)benzènesulfonique, l'acide 2-méthyl-5-(2-oxo-3-bornylidéneméthyl)benzènesulfonique, l'acide 3-benzylidène-2-oxo-10-bornanesulfonique, l'acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique et leurs sels métalliques ou d'ammonium.

Les composés selon l'invention peuvent être aussi associés à des filtres UV-A parmi lesquels on peut citer en particulier les dérivés du dibenzoylméthane et des dérivés du benzène 1,4-[di-(3-méthylidénecamphre)] sulfonés sur le radical méthyle en position 10 du camphre tels que décrits dans le brevet français N° 2 528 420.

Il est entendu que la liste de filtres solaires utilisés en association avec le filtre selon l'invention qui est indiquée ci-dessus n'est pas limitative.

Le dérivé d'éthylrutine est solubilisé dans l'eau ou dans une solution hydroalcoolique. Les mono- ou polyalcools plus particulièrement préférés contiennent 1 à 6 atomes de carbone et sont choisis parmi l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, le glycérol, le sobitol; les solutions hydroalcooliques sont de préférence des mélanges d'eau et d'éthanol.

La composition selon l'invention peut se présenter sous les formes diverses habituellement utilisées pour ce type de composition. Elle peut notamment se présenter en solution sous forme de lotion plus ou moins épaissie, en émulsion sous forme de crème ou de lait, sous forme de pommade, sous forme de gel, ou être conditionnée en aérosol.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est sous forme d'émulsion constituant une composition antisolaire, il est avantageux de dissoudre dans la phase grasse un filtre liposoluble, le dérivé d'éthylrutine étant, quant à lui, dissous dans la phase aqueuse.

Selon un premier mode de réalisation, la composition cosmétique selon l'invention est destinée à être appliquée sur la peau et contient les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés dans ce type de composition. A ce titre, on peut citer les corps gras tels que les huiles ou cires minérales, animales, végétales ou synthétiques, les acides gras, les esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras ayant de 8 à 18 atomes de carbone, les alcools gras, les émulsifiants, les épaississants.

Parmi les huiles minérales, on peut citer l'huile de vaseline; parmi les huiles animales, on peut citer les huiles de baleine, de phoque, de menhaden, de foie de fletan, de morue, de thon, de tortue, de suif, de pied de bœuf, de pied de cheval, de pied de mouton, de vison, de loutre, de marmotte; parmi les huiles végétales, on peut citer les huiles d'amande, d'arachide, de germe de blé, d'olive, de germe de maïs, de jojoba, de sésame, de tournesol, de palme, de noix.

Parmi les esters d'acides gras, on peut citer les esters isopropyliques des acides myristique, palmitique et stéarique et les esters gras concrets à 25° C.

On peut également utiliser des corps gras tels que la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée, les huiles de silicone.

Parmi les cires, on peut citer la cire de Sipol, la cire de lanoline, la cire d'abeille, la cire de candelilla, la cire microcristalline, la cire de carnauba, le spermaceti, le beurre de cacao, le beurre de karité, les cires de silicone, les huiles hydrogénées concrètes à 25° C, les sucroglycérides, les oléates, myristates, linoléates et stéarates de Ca, Mg, Zn et Al.

Parmi les alcools gras, on peut citer les alcools laurique, cétylique, myristique, stéarique, palmitique et oléique.

Parmi les émulsifiants qui peuvent être non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, on peut citer des alcools gras polyoxyéthylés ou polyglycérolés, par exemple les alcools laurique, cétylique, stéarique et oléique, comportant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène.

Parmi les épaississants, on peut citer les dérivés de cellulose, les dérivés d'acide polyacrylique, les gommages de guar, de caroube et de xanthanne.

La composition cosmétique selon l'invention peut également contenir d'autres adjuvants habituellement utilisés en cosmétique, et notamment des produits hydratants, des produits adoucissants, des colorants, des opacifiants, des conservateurs et des parfums.

Elle peut éventuellement renfermer un agent de régulation du pH. Ce dernier est compris entre 4 et 9, et de préférence entre 5,5 et 8.

Dans le cas d'une composition conditionnée en aérosol, on utilise les propulseurs classiques tels que les alcanes, les fluoroalcanes et les chlorofluoroalcanes.

Selon un autre mode de réalisation, la composition cosmétique selon l'invention est destinée à protéger des rayons UV les cheveux naturels ou sensibilisés.

Par «cheveux sensibilisés», on entend définir des cheveux ayant subi un traitement de permanente, de coloration ou de décoloration.

Cette composition peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou d'émulsion à rincer à appliquer avant ou après le shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente, de lotion ou de gel coiffants ou traitants, de lotion ou de gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente, de coloration ou de décoloration des cheveux. Cette composition peut contenir, outre le composé de l'invention, divers adjuvants habituellement utilisés dans ce type de composition, tels que des agents de surface, des épaississants, des polymères, des adoucissants, des conservateurs, des stabilisateurs de mousse, des électrolytes, des solvants organiques, des dérivés siliconés, des huiles, des cires, des agents antigras, des colorants et/ou des pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la chevelure, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine capillaire.

Lorsque la composition constitue un shampooing, celui-ci est essentiellement caractérisé par le fait qu'il contient au moins un agent de surface anionique, non ionique ou amphotère ou leur mélange et un composé selon l'invention, en milieu aqueux.

Lorsque la composition constitue une lotion non rincée — lotion pour le brushing, lotion de mise en plis, lotion coiffante ou traitante — elle comprend, généralement, en solution aqueuse ou hydroalcoolique, outre le composé selon l'invention, au moins un polymère cationique, anionique, non ionique, amphotère ou leur mélange, en des quantités comprises entre 0,1 et 10%, et de préférence entre 0,1 et 3% en poids, et éventuellement des agents antimoissants.

Lorsque la composition constitue une lotion rincée, appelée également *rinse*, elle est appliquée avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente, avant ou après shampooing ou entre deux temps du shampooing, puis rincée après un temps de pose.

Cette composition peut être une solution aqueuse ou hydroalcoolique comprenant éventuellement des tensioactifs, une émulsion ou un gel. Cette composition peut également être pressurisée en aérosol.

La composition cosmétique selon l'invention peut également contenir des constituants sensibles aux rayons UV qui sont protégés contre les radiations lumineuses par la présence d'au moins un dérivé d'éthylrutine, en une quantité efficace généralement comprise entre 0,1 et 10% en poids.

Cette composition contenant un ou plusieurs composés particulièrement sensibles aux rayons ultraviolets peut être une composition capillaire telle qu'une laque pour cheveux, une lotion de mise en plis colorée ou non, un shampooing, un shampooing colorant, une composition tinctoriale pour cheveux, ou bien un produit de maquillage tel qu'un vernis à ongles, un fond de teint, un bâton de rouge à lèvres, une crème de traitement pour l'épiderme et, d'une façon générale, toute composition cosmétique pouvant présenter, du fait de ses constituants, des problèmes de stabilité à la lumière au cours du stockage.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans pour autant la limiter.

Exemple 1:

On prépare un gel solaire de composition suivante:

— Morpholinoéthylrutine	4,00 g
— Acide polyacrylique réticulé PM = 3 millions, vendu sous la dénomination Carbopol 934 par la société Goodrich	0,80 g
— Glycérine	12,00 g
— Alcool éthylique	15,00 g
— Triéthanolamine	5,00 g
— Eau q.s.p.	100,00 g

Exemple 2:

On prépare une crème solaire (émulsion E/H) de composition suivante:

— Morpholinoéthylrutine	1,50 g
— 3-benzylidène-d,l-camphre	2,00 g
— Hydroxystéarate d'hydroxyoctacosanyle	10,00 g
— Huile de ricin hydrogénée polyoxyéthylénée à 7 moles d'oxyde d'éthylène	9,00 g
— Mélange de cires d'abeille, de cérésine et de sesquioléate de sorbitol	2,25 g
— Huile de vaseline	22,00 g
— Glycérine	5,00 g
— Dérivé d'imidazolidinylurée, vendu sous la dénomination Germall 115 par la société Sutton Labs.	0,20 g
— Parfum q.s.	
— Eau q.s.p.	100,00 g

Exemple 3:

On prépare une crème solaire (émulsion H/E) de composition suivante:

— Morpholinoéthylrutine	2,00 g
— Acide 4-(2-oxo-3-bornylidèneméthyl)benzènesulfonique	3,50 g
— Mélange d'alcool cétyl-stéarylique 80%/alcool cétyl-stéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène 20%	6,50 g
— Mélange de mono- et distéarate de glycérol non autoémulsionnable	2,00 g
— Alcool cétylique	1,70 g
— Huile de vaseline	12,00 g
— Propylèneglycol	2,50 g
— Triéthanolamine q.s. pH = 7	
— Conservateur, parfum q.s.	
— Eau q.s.p.	100,00 g

Exemple 4:

On prépare un lait solaire (émulsion H/E) de composition suivante:

— Morpholinoéthylrutine	2,50 g
— p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle (Parsol MCX)	2,50 g
— Alcool cétylique	1,00 g
— Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène	5,00 g
— Alcool stéarylique	4,00 g
— Ester palmitique du 2-éthylhexylglycéryléther	2,00 g
— Huile de Purcellin (octanoate de stéaryle)	2,00 g
— Huile de vaseline	8,00 g
— Propylèneglycol	4,00 g
— Conservateur, parfum q.s.	
— Eau q.s.p.	100,00 g

Exemple 5:

On prépare un lait solaire (émulsion H/E) de composition suivante:

— Tétrahydroxyéthylrutine	4,00 g
— Acide 4-(2-oxo-3-bornylidèneméthyl)benzènesulfonique	2,00 g
— Alcool cétylique	1,00 g
— Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène	5,00 g
— Alcool stéarylique	4,00 g
— Ester palmitique du 2-éthylhexylglycéryléther	2,00 g
— Huile de Purcellin (octanoate de stéaryle)	2,00 g
— Huile de vaseline	8,00 g
— Propylèneglycol	4,00 g
— Triéthanolamine q.s. pH = 6	
— Conservateur, parfum q.s.	
— Eau q.s.p.	100,00 g