

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 073 407**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **17 60730**

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/72** (2018.01), A 61 Q 17/00, 19/00

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 15.11.17.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.05.19 Bulletin 19/20.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : DOUEZAN Stéphane et BATISTA
Alexandra.

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

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

⑤④ **COMPOSITION COMPRENANT UN FILTRE UV, UN POLYMERE ACRYLIQUE ET UN ESTER DE DEXTRINE ET D'ACIDE GRAS.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition, notamment cosmétique, en particulier photoprotectrice, comprenant au moins :

- un ou plusieurs polymères acryliques particuliers
- un ou plusieurs esters de dextrine et d'acide gras, et
- un ou plusieurs filtres UV.

FR 3 073 407 - A1



L'invention concerne une composition notamment cosmétique et en particulier photoprotectrice et un procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier la peau et ses phanères, mettant en œuvre ladite composition.

5 Il est connu que les radiations lumineuses de longueur d'ondes comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain. Cependant, les rayons de longueur d'ondes plus particulièrement comprises entre 280 et 320 nm, connues sous la dénomination UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel.

10 Pour ces raisons, ainsi que pour des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler la couleur de la peau : il convient donc de filtrer le rayonnement UV-B.

Il est également connu que les rayons UV-A, de longueur d'ondes comprise
15 entre 320 et 400 nm, et qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement cutané prématuré.

20 Ainsi, il est souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreuses compositions photoprotectrices ont été proposées à ce jour pour protéger des effets induits par les UVA et/ou UVB. Ces compositions contiennent généralement des filtres organiques ou minéraux, plus particulièrement
25 des mélanges de filtres liposolubles organiques et/ou des filtres solubles dans l'eau, combinés avec des pigments d'oxydes métalliques tels que le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc. Ces particules inorganiques permettent d'augmenter la protection solaire, ce qui réduit la quantité de filtres organiques et améliore ainsi la cosméticité des formules.

30 Si les filtres minéraux comme le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc sont largement utilisés en cosmétique pour leurs propriétés absorbantes des UV, ils

provoquent cependant un blanchiment lors de leur application sur la peau, ce qui n'est pas esthétique.

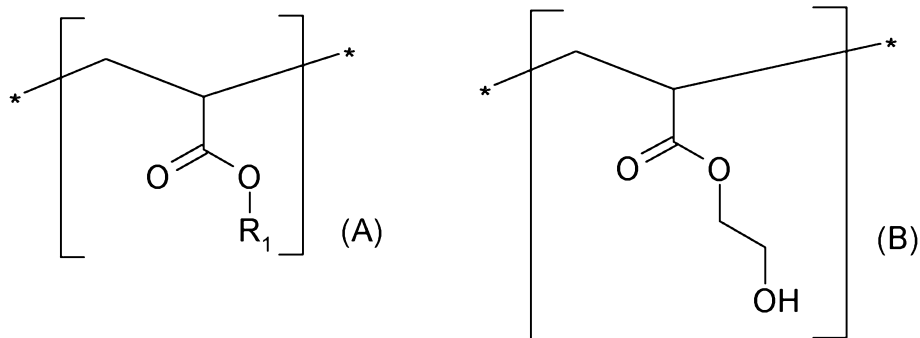
Les esters de dextrine sont notamment connus comme épaississement d'huiles.

- 5 On recherche des compositions ayant un SPF élevé sans compromis sur les propriétés cosmétiques telles que le fini gras, collant et ou le blanchiment.

De manière surprenante, les inventeurs ont trouvé que des compositions comprenant des filtres UV, un polymère acrylique particulier et un ester de dextrine
10 permettait d'obtenir des compositions stables ayant un fort SPF et ayant des propriétés cosmétiques améliorées. En particulier après application sur la peau, il n'y a pas d'effet blanchissant, la peau est non grasse, ni collante.

L'invention concerne une composition, notamment cosmétique, en particulier
15 photoprotectrice, comprenant au moins :

a) un ou plusieurs polymères comprenant des unités monomériques de formules (A) et (B):



- 20 - dans lesquelles :
- R₁ , indépendamment l'un de l'autre, est choisi parmi les radicaux alkyle ou alkylène,
 - et
 - au moins 60 % en poids des groupes R₁ sont des radicaux bénylène
25 , le pourcentage en poids se rapportant à la somme de tous les groupes R₁ présents dans le polymère,

- et
- le ratio pondéral de la somme de toutes les unités acrylate d'hydroxyéthyle sur la somme de toutes les unités acrylates portant le groupe R1 va de 1 :30 à 1 : 1 ;
- 5 - et la somme du total des unités A et B est d'au moins 95 % en poids du poids total du polymère,
- le polymère ayant un poids moléculaire moyen en nombre M_n allant de 2 000 à 9 000 g/mol,
- b) un ou plusieurs esters de dextrine et d'acide gras, et
- 10 - c) un ou plusieurs filtres UV.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne une composition notamment cosmétique en particulier photoprotectrice comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une composition selon l'invention telle que définie
15 ci-dessus.

La composition cosmétique photoprotectrice selon l'invention est particulièrement adaptée à la mise en œuvre d'un procédé de photoprotection non thérapeutique des matières kératiniques.

La composition cosmétique photoprotectrice selon l'invention présente
20 par exemple un indice SPF d'au moins 5, voire d'au moins 10, mieux 15, mieux d'au moins 30, 45 ou 60. L'indice SPF (Sun Screen Protection Factor) est défini dans l'article *A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum*, J. Soc. Cosmet. Chem., 40, 127-133 (May/June 1989).

La formulation de la composition cosmétique photoprotectrice est par
25 exemple choisie de telle sorte que la composition présente un facteur de transmission inférieur ou égal à 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 5% ou encore mieux à 1%, pour au moins une longueur d'onde dans la plage 250-400 nm, mieux pour la totalité de cette plage. La filtration est d'autant meilleure que le facteur de transmission est bas dans la plage 250-400 nm.

30 Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé de photoprotection non thérapeutique des matières kératiniques vis-à-vis du

rayonnement UV solaire, comprenant une étape d'application d'une composition cosmétique selon l'invention sur lesdites matières kératiniques.

5 L'invention concerne en outre un procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des matières kératiniques, et un procédé de modification de la réflectance spectrale des matières kératiniques, chacun de ces procédés comprenant une étape d'application d'une composition cosmétique selon l'invention sur lesdites matières kératiniques.

10 L'invention concerne en outre un procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant une étape d'application d'une composition cosmétique selon l'invention sur la peau.

15 L'invention concerne en outre un procédé cosmétique non-thérapeutique pour prévenir et/ou traiter les signes du vieillissement d'une matière kératinique comprenant une étape d'application d'une composition cosmétique selon l'invention sur la surface de ladite matière kératinique.

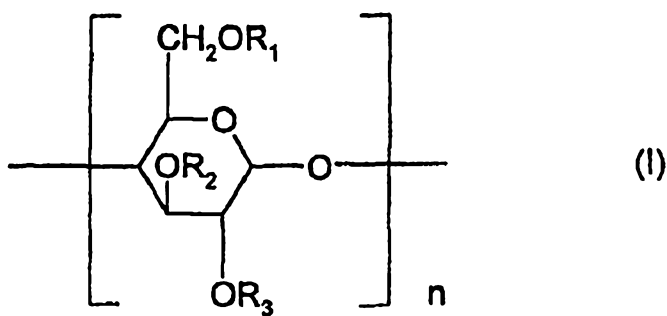
Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre ... et ... » et « allant de ... à ... ».

20 Par ailleurs, les expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « au moins un » et « au moins ».

Ester de dextrine et d'acide gras

25 Les compositions selon l'invention comprennent au moins un ester de dextrine et d'acide gras, de préférence en C8- C30.

Plus particulièrement l'ester de dextrine et d'acide gras, répond à la formule (I) :

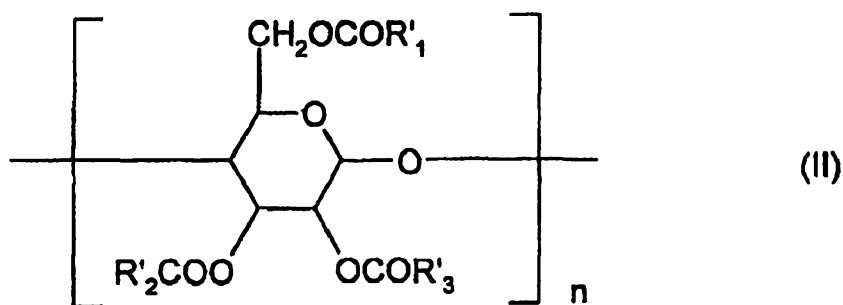


dans laquelle :

les radicaux R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un groupement acyle ($R-CO-$) dans lequel le radical R est un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, possédant 6 à 30, notamment 8 à 22, voire 12-18, atomes de carbone, sous réserve qu'au moins un desdits radicaux R_1 , R_2 ou R_3 est différent de l'hydrogène,

n est un entier compris entre 3 et 150, notamment 10 et 100, et de préférence 15-40;

- De préférence, les trois radicaux R_1 , R_2 et R_3 sont différents de l'hydrogène, ce qui conduit à des esters de dextrine ayant la formule (II) suivante :



dans laquelle les radicaux R'_1 , R'_2 et R'_3 , identiques ou différents, représentent un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, possédant 6 à 30, notamment 8 à 22, plus particulièrement 12-18 atomes de carbone, - n est un entier compris entre 3 et 150, notamment 10 et 100, et de préférence 15-40.

Notamment les radicaux $-OCOR'_1$, $-OCOR'_2$ et/ou $-OCOR'_3$ peuvent être choisis parmi les radicaux caprylique, caprique, laurique, myristique,

palmitique, stéarique, arachique, behénique, isobutyrique, isovalérique, éthyl-2 butyrique, éthylméthylacétique, isoheptanoïque, éthyl-2 hexanoïque, isononanoïque, isodécanoïque, isotridécanoïque, isomyristique, isopalmitique, isostéarique, isoaracique, isohexanoïque, decénoïque, dodécénoïque, tétradécénoïque, myristoléique, hexadécénoïque, palmitoléique, oléique, élaidique, asclepérique, gondoléique, eicosénoïque, sorbique, linoléique, linoléique, punique, stéaridonique, arachidonique, stéarolique, et leurs mélanges.

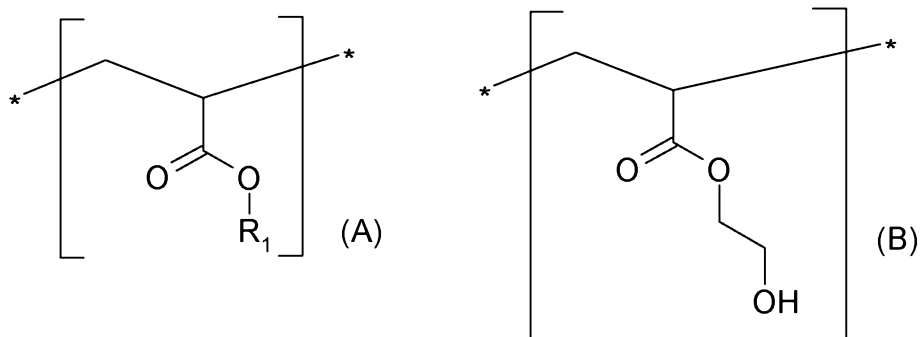
De préférence, on utilise un palmitate de dextrine ou un myristate de dextrine.

Certains de ces esters de dextrine sont disponibles commercialement, notamment sous la dénomination RHEOPEARL de la société Chiba floor Milling. Co

Ces esters de dextrine peuvent être présents dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0,1 à 10%, de préférence de 0,2 à 5% en poids, et plus préférentiellement de 0,5 à 4% en poids, par rapport au poids total de la composition.

POLYMERE ACRYLIQUE

La composition conforme à l'invention comprend au moins un polymère a) comprenant des unités monomériques de formules (A) et (B) :



dans lesquelles :

R1, indépendamment l'un de l'autre est choisi parmi les radicaux alkyle ou alkylène, et

au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle , le pourcentage en poids se rapportant à la somme de tous les groupes R1 présents dans le polymère,

et

5 le ratio pondéral de la somme de toutes les unités acrylate d'hydroxyéthyle sur la somme de toutes les unités acrylates portant le groupe R1 va de 1 :30 à 1 : 1 ,

et la somme du total des unités A et B est d'au moins 95 % en poids du poids total du polymère.

10

De préférence, R1 consiste en des radicaux alkyl, de préférence en des radicaux alkyl en C16-C22, et plus préférentiellement en des radicaux béhényle (en C22) .

15

De préférence, au moins 70 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle, de préférentiellement au moins 80 % en poids, plus préférentiellement au moins 90 % en poids.

Selon un mode de réalisation préféré, tous les groupes R1 sont des radicaux béhényle.

20

De préférence, ledit ratio pondéral va de 1:15 à 1:1, préférentiellement va de 1:10 à 1:4.

Avantageusement, les unités polymériques présentes dans le polymère

25

a) consistent en les unités (A) et (B) décrites précédemment.

Le polymère a) a un poids moléculaire moyen en nombre Mn allant de 2 000 à 9 000 g/mol, de préférence allant de 5 000 à 9000 g/mol. Le poids moléculaire moyen en nombre peut être mesuré avec la méthode de chromatographie par perméation de gel, par exemple selon la méthode décrite dans l'exemple ci-après.

30

De préférence, le polymère a) a une température de fusion allant de 60 °C à 69 °C, et préférentiellement allant de 63 °C à 67 °C. La température de fusion est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC : Differential Scanning Calorimetry), par exemple selon la méthode décrite dans l'exemple ci-après.

Le polymère a) utilisé selon l'invention peut être préparé par polymérisation de monomère de formule

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}_1$, R1 ayant la signification décrite précédemment, et d'acrylate de 2-hydroxyéthyle.

La polymérisation peut être conduite selon les méthodes connues, telle que polymérisation en solution ou en émulsion.

La polymérisation est par exemple décrite dans le document US 2007/0264204.

La ou les polymères a) selon l'invention sont de préférence présents dans la composition conforme à l'invention en une quantité allant de 0,01% à 10% en poids, notamment de 0,05% à 5% en poids, et en particulier de 0,1% à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Filtres UV

La composition conforme à l'invention comprend en outre au moins un filtre UV (filtre de rayonnements UV de la lumière solaire). Le ou les filtres UV pouvant être choisis parmi les filtres UV organiques et les filtres UV inorganiques, hydrophiles, lipophiles ou insoluble.

Par filtre UV on entend une substance capable d'absorber au moins une partie des radiations UV émises par le soleil pour protéger la peau et/ou les lèvres et/ou les cheveux contre les effets nocifs de ces radiations.

Le filtre UV est un filtre UV usuellement utilisé en cosmétique. Il peut être choisi dans la liste positive contenue dans l'Annexe VI du Règlement (CE) N° 1223/2009, qui précise la liste des filtres UV autorisés en cosmétique.

- 5 Selon un mode de réalisation particulier, le ou les filtres UV sont présents dans les compositions selon l'invention à une teneur en matière active allant de 0,1 % à 60 % en poids et en particulier de 5 à 45 %, en poids, par rapport au poids total de la composition

- 10 Les filtres UV organiques hydrosolubles sont notamment choisis parmi les familles suivantes :

Filtres hydrosolubles capables d'absorber les UV de 320 à 400 nm (UVA)

- 15 Terephthalylidène Dicamphre Acide Sulfonic Acid fabriqué sous le nom "MEXORYL SX" par CHIMEX.

Les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans EP 669 323, et US 2,463,264 et plus particulièrement le composé Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial "NEO HELIOPAN AP" par Haarmann et REIMER,

- 20 Le filtre préférentiel est Terephthalylidène Dicamphor Acide Sulfonic Acid.

Filtres hydrosolubles capables d'absorber les UV de 280 à 320 nm (UVB)

Dérivés de p-aminobenzoïque (PABA)

PABA,

- 25 Glyceryl PABA, et

PEG-25 PABA vendu sous le nom "UVINUL P25" par BASF,

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial "EUSOLEX 232" par MERCK,

Acide férulique,

- 30 Acide salicylique,

DEA methoxycinnamate,

Benzylidène Camphre Acide Sulfonique fabriqué sous le nom "MEXORYL SL" par CHIMEX,

Camphre Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom "MEXORYL SO" par CHIMEX, et

5 Le filtre préférentiel est le Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid.

Filtres hydrosolubles mixtes UVA et UVB

Dérivés de benzophénone comportant au moins un radical sulfonique

10 Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial "UVINUL MS40" par BASF,
Benzophenone-5, et
Benzophenone-9.

15 Lorsque l'absorbeur est un filtre UV organique de type acide sulfonique, il est de préférence associé à une quantité d'une base organique, comme une alcanolamine, de manière à le rendre hydrosoluble.

Par « alcanolamine », on entend un composé en C₂-C₁₀ comprenant au moins une fonction amine, primaire, secondaire ou tertiaire, et au moins une fonction alcool, généralement primaire.

20 A titre d'alcanolamine appropriée on peut citer la trométhanine et la triéthanolamine.

25 Les filtres organiques, hydrophobes ou insolubles dans les solvants usuels, peuvent notamment être choisis parmi différentes familles de composés chimiques.

Filtres hydrophobes capables d'absorber les UV de 320 à 400 nm (UVA)

Dérivés du dibenzoylméthane

30 Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par DSM Nutritional Products, Inc,
Isopropyl Dibenzoylmethane.

Aminobenzophénones

2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle vendu sous le nom commercial « UVINUL A + » par BASF.

Dérivés anthraniliques

Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN MA » par SYMRISE.

Dérivés de 4,4-diarylbutadiène

1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène

Les filtres préférentiels sont le Butyl Methoxydibenzoylmethane et le 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.

Filtres hydrophobes capables d'absorber les UV de 280 à 320 nm (UVB)

Para-aminobenzoates

Ethyl PABA

Ethyl Dihydroxypropyl PABA

Ethylhexyl Dimethyl PABA (ESCALOL 507 de ISP)

Dérivés salicyliques

Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries,

Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par SYMRISE,

Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER, TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par SYMRISE.

Cinnamates

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par DSM Nutritional Products, Inc,

Isopropyl Methoxy cinnamate,

Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par SYMRISE,

Diisopropyl Methylcinnamate,

Cinoxate,

Glyceryl Ethylhexanoate Diméthoxycinnamate.

Dérivés de β,β' -diphénylacrylate

Octocrylène, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,

5 Etocrylène, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF.

Dérivés du benzylidène camphre

3-Benzylidène camphre fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,

10 Méthylbenzylidène camphre vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK,

Polyacrylamidométhyle Benzylidène Camphre fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX.

Dérivés de triazine

15 Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL T150 » par BASF,

Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V,

2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-s-triazine

2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine,

20 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-6-(4'-aminobenzoate de n-butyle)-s-triazine,

2,4-bis(4'-amino benzoate de n-butyle)-6-(aminopropyltrisiloxane)-s-triazine,

25 les filtres triazines symétriques décrits dans le brevet US 6,225,467, la demande WO 2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symetrical Triazine Derivatives » IP.COM Journal, IP.COM INC WEST HENRIETTA, NY, US

(20 septembre 2004) notamment les 2,4,6-tris-(biphényl)-1,3,5-triazines (en particulier la 2,4,6-tris(biphényl-4-yl)-1,3,5-triazine) et la 2,4,6-tris(terphenyl)-1,3,5-triazine qui est repris dans les demandes de BEIERSDORF WO 06/035000, WO 06/034982, WO 06/034991, WO 06/035007, WO 2006/034992, WO 2006/034985.

Dérivés d'imidazolines

Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate.

Dérivés du benzalmalonate

Polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate tels que le Polysilicone-

5 15 vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par DSM Nutritional Products, Inc,

Di-neopentyl 4'-méthoxybenzalmalonate.

Dérivés de mérocyanine

Octyl-5-N,N-diethylamino-2-phenylsulfonyl-2,4-pentadienoate.

10 Les filtres préférentiels sont l'Homosalate, l'Ethylhexylsalicylate, l'Octocrylene, l'Ethylhexyl, le Methoxycinnamate v, l'Isoamyl Methoxy cinnamate, l'Ethylhexyl triazone, le Diethylhexyl Butamido Triazone.

Les plus préférentiels sont l'Ethylhexylsalicylate, l'Octocrylene, l'Ethylhexyl triazone, l'Ethylhexyl Methoxycinnamate.

15

Filtres hydrophobes mixtes capables d'absorber à la fois les UVA et les

UVB*Dérivés de benzophénone*

Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par

20 BASF,

Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par

BASF

Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,

25

Benzophenone-5,

Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par

Norquay

Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par American Cyanamid

30

Benzophenone-10,

Benzophenone-11,

Benzophenone-12,

Dérivés du phenyl benzotriazole

Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « Silatrizole » par RHODIA
 CHIMIE Méthylène bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol, vendu sous forme
 solide sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL
 5 ou sous forme micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial
 « TINOSORB M » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

Dérivés bis-résorcinyliques triazines

Bis-Ethylhexyloxyphénol Méthoxyphenyl Triazine vendu sous le nom
 commercial « TINOSORB S » par CIBA GEIGY,

10 *Dérivés de benzoxazole*

2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl) benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-
 ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazine vendu sous le nom d'Uvasorb K2A par Sigma 3V

Les filtres préférentiels sont :

Drometrizole Trisiloxane

15 Méthylène bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol,
 Bis-Ethylhexyloxyphénol Méthoxyphenyl Triazine, et
 Benzophenone-3 ou Oxybenzone,

Les filtres les plus préférentiels sont

Drometrizole Trisiloxane, et

20 Bis-Ethylhexyloxyphénol Méthoxyphenyl Triazine

On peut également citer les filtres de type mérocyanine notamment
 préparés selon les protocoles décrits dans WO 2007/071582, dans IP.com Journal
 (2009), 9(5A), 29-30 IPCOM000182396D sous le titre "Process for producing 3-
 25 amino-2-cyclohexan-1-ylidene compounds" et dans US4,749,643 (col.13, l.66 –
 col.14, l.57 et les références citées à cet égard).

Filtres solaires ou photoprotecteurs inorganiques

Les agents photoprotecteurs inorganiques sont choisis parmi des
 30 pigments d'oxydes métalliques enrobés ou non (taille moyenne des particules
 primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50
 nm) comme par exemple des pigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé

sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi.

Les pigments peuvent être enrobés ou non enrobés.

Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs
5 traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que décrits par exemple dans *Cosmetics & Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64, tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des
10 lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

De façon connue, les silicones sont des polymères ou oligomères organo-siliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids
15 moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur
20 lesdits atomes de silicium.

Le terme « silicones » englobe également les silanes nécessaires à leur préparation, en particulier, les alkyl silanes.

Les silicones utilisées pour l'enrobage des pigments convenant à la présente invention sont de préférence choisies dans le groupe contenant les alkyl
25 silanes, les polydialkylsiloxanes, et les polyalkylhydrogénosiloxanes. Plus préférentiellement encore, les silicones sont choisies dans le groupe contenant l'octyl triméthyl silane, les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylhydrogénosiloxanes.

Bien entendu, les pigments d'oxydes métalliques avant leur traitement
30 par des silicones, peuvent avoir été traités par d'autres agents de surface, en particulier par de l'oxyde de cérium, de l'alumine, de la silice, des composés de l'aluminium, des composés du silicium, ou leurs mélanges.

Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés :

- de silice, tels que le produit « SUNVEIL » de la société IKEDA,
- de silice et d'oxyde de fer tels que le produit « SUNVEIL F » de la société IKEDA,
- de silice et d'alumine tels que les produits « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA » et « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA » société TAYCA, « TIOVEIL » de la société TIOXIDE,
- d'alumine tels que les produits « TIPAQUE TTO-55 (B) » et « TIPAQUE TTO-55 (A) » de la société ISHIHARA, et « UVT 14/4 » de la société KEMIRA,
- d'alumine et de stéarate d'aluminium tels que les produits « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T, MT 100 TX, MT 100 Z, MT-01 » de la société TAYCA, les produits « Solaveil CT-10 W » et « Solaveil CT 100 » de la société UNIQEMA et le produit « Eusolex T-AVO » de la société MERCK,
- de silice, d'alumine et d'acide alginique tel que le produit « MT-100 AQ » de la société TAYCA,
- d'alumine et de laurate d'aluminium tel que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S » de la société TAYCA,
- d'oxyde de fer et de stéarate de fer tels que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F » de la société TAYCA,
- d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc tels que le produit « BR 351 » de la société TAYCA,
- de silice et d'alumine et traités par une silicone tels que les produits « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS », « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS » ou « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS » de la société TAYCA,
- de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traités par une silicone tels que le produit « STT-30-DS » de la société TITAN KOGYO,

- de silice et traité par une silicone tel que le produit « UV-TITAN X 195 » de la société KEMIRA,
- d'alumine et traités par une silicone tels que les produits « TIPAQUE TTO-55 (S) » de la société ISHIHARA, ou « UV TITAN M 262 » de la société KEMIRA,
- de triéthanolamine tels que le produit « STT-65-S » de la société TITAN KOGYO,
- d'acide stéarique, tels que le produit « TIPAQUE TTO-55 (C) » de la société ISHIHARA,
- d'hexamétaphosphate de sodium tels que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W » de la société TAYCA.
- le TiO_2 traité par l'octyl triméthyl silane vendu sous la dénomination commerciale « T 805 » par la société DEGUSSA SILICES,
- le TiO_2 traité par un polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination commerciale « 70250 Cardre UF TiO_2SiI_3 » par la société CARDRE, et
- le TiO_2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale « MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC » par la société COLOR TECHNIQUES.

Les pigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B » ou « MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B », par la société DEGUSSA sous la dénomination « P 25 », par la société WACKHER sous la dénomination « Oxyde de titane transparent PW », par la société MIYOSHI KASEI sous la dénomination « UFTR », par la société TOMEN sous la dénomination « ITS » et par la société TIOXIDE sous la dénomination « TIOVEIL AQ ».

Les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, sont par exemple :

- ceux commercialisés sous la dénomination « Z-cote » par la société Sunsmart,

- ceux commercialisés sous la dénomination « Nanox » par la société Elementis,
- ceux commercialisés sous la dénomination « Nanogard WCD 2025 » par la société Nanophase Technologies,

5 Les pigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple :

- ceux commercialisés sous la dénomination « Oxide zinc CS-5 » par la société Toshiba (ZnO enrobé par polymethylhydrogenesiloxane),
- ceux commercialisés sous la dénomination « Nanogard Zinc Oxide FN » par la société Nanophase Technologies (en dispersion à 40 % dans le Finsolv TN, benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅),
- ceux commercialisés sous la dénomination « DAITOPERSION ZN-30 » et « DAITOPERSION Zn-50 » par la société Daito (dispersions dans cyclopolyméthylsiloxane /polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30 % ou 50 % de nano-oxydes de zinc enrobés par la silice et le polyméthylhydrogènesiloxane),
- ceux commercialisés sous la dénomination « NFD Ultrafine ZnO » par la société Daikin (ZnO enrobé par phosphate de perfluoroalkyle et copolymère à base de perfluoroalkyléthyle en dispersion dans du cyclopentasiloxane),
- ceux commercialisés sous la dénomination « SPD-Z1 » par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane),
- ceux commercialisés sous la dénomination « Escalol Z100 » par la société ISP (ZnO traité alumine et dispersé dans le mélange méthoxycinnamate d'éthylhexyle/copolymère PVP-hexadécène/méthicone),
- ceux commercialisés sous la dénomination « Fuji ZnO-SMS-10 » par la société Fuji Pigment (ZnO enrobé silice et polyméthylsilsesquioxane),

- ceux commercialisés sous la dénomination « Nanox Gel TN » par la société Elementis (ZnO dispersé à 55 % dans du benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ avec polycondensat d'acide hydroxystéarique).

5 Les pigments d'oxyde de cérium non enrobé sont vendus sous la dénomination « COLLOIDAL CERIUM OXIDE » par la société RHONE POULENC.

Les pigments d'oxyde de fer non enrobés sont par exemple vendus par la société ARNAUD sous les dénominations « NANOGARD WCD 2002 (FE 45B) », « NANOGARD IRON FE 45 BL AQ », « NANOGARD FE 45R AQ », « NANOGARD
10 WCD 2006 (FE 45R) », ou par la société MITSUBISHI sous la dénomination « TY-220 ».

Les pigments d'oxyde de fer enrobés sont par exemple vendus par la société ARNAUD sous les dénominations « NANOGARD WCD 2008 (FE 45B FN) », « NANOGARD WCD 2009 (FE 45B 556) », « NANOGARD FE 45 BL 345 »,
15 « NANOGARD FE 45 BL », ou par la société BASF sous la dénomination « OXYDE DE FER TRANSPARENT ».

On peut également citer les mélanges d'oxydes métalliques, notamment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium, dont le mélange équipondéral de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice, vendu par la société
20 IKEDA sous la dénomination « SUNVEIL A », ainsi que le mélange de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone tel que le produit « M 261 » vendu par la société KEMIRA ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit « M 211 » vendu par la société KEMIRA.

Le ou les filtres inorganiques peuvent être présents dans les
25 compositions selon l'invention à une concentration comprise entre 0,1 et 15%, de préférence entre 0,2 et 10%, en poids par rapport au poids total de la composition.

De préférence, le rapport massique de l'ester de dextrine sur le polymère
a) est compris de 0,1 à 10, de préférence de 0,25 à 4.

30

La composition de l'invention comprend une phase aqueuse.

Par « phase aqueuse », on désigne un milieu liquide à température ambiante et pression atmosphérique qui contient une fraction importante d'eau rapportée au poids total du milieu. La teneur massique en eau de la composition aqueuse est de préférence supérieure ou égale à 10%, avantageusement à 30%,
5 préférentiellement à 40%, voire supérieure à 50%.

La composition peut être monophasique ou multiphasique.

La composition selon l'invention peut contenir en outre au moins un solvant organique polaire, de préférence physiologiquement acceptable.

10 Les solvants polaires organiques sont généralement miscibles à l'eau.

A titre de solvant polaire organique, on peut citer les monoalcools en C₁-C₆, comme l'éthanol ou l'isopropanol ; les polyols en C₁-C₆, tels que la glycérine, le propanediol-1,3, le butanediol-1,4, le pentanediol-1,5 et l'hexanediol-1,6 ; les alkylèneglycols en C₁-C₆, comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le
15 dipropylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol et l'hexylène glycol ; et leurs mélanges.

La teneur totale en alcools en C₁-C₆ dans la composition de l'invention est de préférence de 0,1% à 10% en poids, préférentiellement de 1% à 5% en poids d'alcools en C₁-C₆ par rapport au poids total de la composition.

20 La teneur totale en alkylèneglycols en C₁-C₆ dans la composition de l'invention est de préférence de 0,1% à 30% en poids, préférentiellement de 5% à 25% en poids d'alkylèneglycols en C₁-C₆ par rapport au poids total de la composition.

25 La composition selon l'invention peut être transparente ou translucide, et colorée ou non. La composition selon l'invention peut ne contenir aucun pigment ou colorant. La coloration peut correspondre à l'ajout d'un agent de coloration additionnel.

La composition selon l'invention peut comporter un solvant volatil.

30 Par « solvant volatil », on entend au sens de l'invention tout liquide susceptible de s'évaporer au contact des matières kératiniques, à température ambiante et sous pression atmosphérique.

La composition selon l'invention peut notamment être choisie de manière à ce que la composition contienne au moins 5 %, voire au moins 30%, voire au moins 40% de solvant volatil.

5

Phase grasse

La composition selon l'invention comprend une phase grasse.

La composition peut comporter une huile telle que par exemple les esters et les éthers de synthèse, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées, les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante et leurs mélanges, d'autres exemples étant donnés ci-après.

Une composition conforme à l'invention peut ainsi comprendre au moins une huile volatile.

Huiles volatiles

Au sens de la présente invention, on entend par « huile volatile », une huile (ou milieu non aqueux) susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et à pression atmosphérique.

L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, en particulier ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm Hg).

Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées d'origine animale ou végétale ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C_8 - C_{16} (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-

30

pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars® ou de Permethyls®.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes ($8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment de 2 à 10 atomes de silicium, et en particulier de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges.

On peut également utiliser des huiles volatiles fluorées telles que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane, et leurs mélanges.

Il est également possible d'utiliser un mélange des huiles précédemment citées.

Huiles non volatiles

Une composition selon l'invention peut comporter une huile non volatile.

Au sens de la présente invention, on entend par « huile non-volatile », une huile ayant une pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa et notamment des huiles de masse molaire élevée.

Les huiles non volatiles peuvent notamment être choisies parmi les huiles hydrocarbonées le cas échéant fluorées et/ou les huiles siliconées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile pouvant convenir à la mise en œuvre de l'invention, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale,
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les esters de phytostéaryle, tels que l'oléate de phytostéaryle, l'isostéarate de physostéaryle et le glutanate de lauroyl/octyldodécyle/phytostéaryle, par exemple vendu sous la

- dénomination ELDEW PS203 par AJINOMOTO, les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides héptanoïques ou octanoïques, les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel,
- les huiles hydrocarbonées d'origine minérale ou synthétique comme par exemple :
 - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane et leurs mélanges, et en particulier le polyisobutène hydrogéné,
 - les esters de synthèse comme les huiles de formule R₁COOR₂ dans laquelle R₁ représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R₁ + R₂ soit ≥ 10.
- Les esters peuvent être notamment choisis parmi les esters, notamment d'acide gras comme par exemple :

- 5

10

15

20

25

30
- l'octanoate de cétostéaryle, les esters de l'alcool isopropylique, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, l'adipate de diisopropyle, les heptanoates, et notamment l'heptanoate d'isostéaryle, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le 4-diheptanoate et le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le diheptanoate de polyéthylène glycol, le diétyl 2-d'hexanoate de propylèneglycol et leurs mélanges, les benzoates d'alcools en C12 à C15, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyldocécyle, les esters de l'acide isononanoïque comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ;

les esters de polyols, et les esters de pentaétrythritol, comme le tétrahydroxystéarate/tétraisostéarate de dipentaérythritol,

les esters de dimères diols et dimères diacides tels que les Lusplan DD-DA5® et Lusplan DD-DA7®, commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL et décrits dans la demande FR 03 02809,

les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme le 2-octyldodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécanol,

- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et leurs mélanges, et
- les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tel que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination Cetiol CC®, par Cognis,
- les huiles de silicone non volatiles, comme par exemple les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy pendants et/ou en bouts de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, les diméthicones ou phényltriméthicone de viscosité inférieure ou égale à 100 Cst, et leurs mélanges,
- et leurs mélanges.

Additifs

La composition selon l'invention peut comporter au moins un additif choisi parmi les adjuvants habituels dans le domaine cosmétique, tels que les charges, les agents de coloration, les gélifiants hydrophiles ou lipophiles, les actifs, hydrosolubles ou liposolubles, les conservateurs, les hydratants tels que les polyols et notamment la glycérine, les séquestrants, les antioxydants, les solvants, les parfums, les absorbeurs d'odeur, les ajusteurs de pH (acides ou bases) et leurs mélanges.

La composition peut contenir au moins un actif ayant une activité complémentaire dans le domaine de la protection solaire, comme les antioxydants, des agents blanchissants dans le cadre de l'anti pigmentation et dépigmentation, des actifs anti âge.

Le ou les additifs peuvent être choisis parmi ceux cités dans le CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, 10^{ème} Edition Cosmetic and fragrance Assn, Inc., Washington DC (2004), incorporé ici par référence.

5 **Formes galéniques**

La composition selon l'invention peut être une lotion, un biphasé, une crème, un lait, une pommade, un gel, pour la peau, les lèvres, les cheveux ou les ongles.

10 **Composition cosmétique photoprotectrice**

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne une composition cosmétique photoprotectrice comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une composition selon l'invention telle que définie ci-dessus.

Par « milieu physiologiquement acceptable », on entend un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur les matières kératiniques, notamment la peau, les muqueuses ou les phanères.

Ce milieu est adapté à la nature du support sur lequel doit être appliquée la composition ainsi qu'à la forme sous laquelle la composition est destinée à être conditionnée.

20 La composition peut être conditionnée dans tout dispositif de conditionnement, notamment en matière thermoplastique ou sur tout support prévu à cet effet.

Le dispositif de conditionnement peut être un flacon, un flacon pompe, un flacon aérosol, un tube, un sachet, un pot.

25 **Procédé de photoprotection non thérapeutique cosmétique**

La composition cosmétique photoprotectrice peut être appliquée à la main ou en utilisant un applicateur.

L'application peut encore s'effectuer par pulvérisation (spray) ou projection à l'aide par exemple d'un dispositif piézoélectrique, aérographe ou par transfert d'une couche de composition préalablement déposée sur un support intermédiaire.

EXEMPLES

Exemple de préparation du polymère 1:

Détermination du poids moléculaire par chromatographie par perméation

5 de gel (GPC) :

L'échantillon est préparé en effectuant une solution du polymère à 10 mg/ml dans le tétrahydrofurane. L'échantillon est placé dans un four à 54 °C pendant 10 minutes puis dans un agitateur oscillant pendant 60 minutes pour aider la dissolution. Après inspection visuelle, l'échantillon apparaît totalement dissout
10 dans le solvant.

L'échantillon préparé a été analysé en utilisant deux colonnes polypore 300 x 7,5 mm (fabriquées par Agilent Technologies, un système chromatographique Waters 2695, une phase mobile tétrahydrofurane et une détection par indice de réfraction. L'échantillon a été filtré sur filtre Nylon 0,45 µm avant d'être injecté dans
15 le chromatographe liquide. Les standards utilisés pour l'étalonnage sont les standards Easi Vial narrow polystyrene (PS) de chez Agilent Technologies.

Des standards de polystyrène allant de 2.520.000 à 162 Daltons ont été utilisés pour l'étalonnage.

Le système est muni d'un détecteur PSS SECcurity 1260 RI. La courbe
20 d'étalonnage polystyrène a été utilisée pour déterminer le poids moléculaire moyen. L'enregistrement des diagrammes et la détermination des différents poids moléculaires a été faite par le programme Win GPC Unichrom 81

Détermination du point de fusion par calorimétrie différentielle à balayage
25 (ou DSC) :

Cette méthode décrit la procédure générale pour déterminer le point de fusion de polymères par calorimétrie différentielle à balayage. Cette méthode est basée sur les normes ASTM E791 et ASTM D 34182 et l'étalonnage de la DSC est effectuée selon la norme ASTM E 9672.

30

Copolymère acrylate de biphényle / acrylate de 2-hydroxyéthyle (Polymère 1) :

Dans un flacon à 4 cols équipé d'un agitateur à lame latérale, d'un thermomètre interne, deux entonnoirs, un condensateur à reflux, et une extension pour deux autres cols, 175 g acrylate de béhényle, 25 g d'acrylate de 2-hydroxyéthyle et 0,4 g de 2,2'-azobis(2-m  thylbutyronitrile (Akzo Nobel) ont été ajoutés pendant 60 minutes à 80   C dans 40 g d'isopropanol sous agitation après avoir éliminé l'oxygène du système à l'aide d'une purge d'azote pendant 20 minutes. Le mélange a été agit   à 80   C pendant 3 heures. Puis le solvant a été éliminé par distillation sous vide, puis on a ajouté 1 g de peroxyde de dilauryle et la réaction a été poursuivie pendant 60 minutes à 110   C. L'étape a été répétée. Le mélange a ensuite été refroidi à 90   C et un jet d'eau déminéralisée a été ajouté puis on a agit  . L'eau a été éliminée par distillation sous vide.

Poids moléculaire : $M_n = 7300 \text{ g/mol}$, $M_w = 21000$, $M_w/M_n = 2,8$

Point de fusion : 65   C

15

Exemples 1    4

Les   mulsions H/E suivantes ont été préparées :

Phase	Nom INCI	1 (invention)	2	3	4
A	BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE	3,00	3,00	3,00	3,00
	DROMETRIZOLE TRISILOXANE (MEXORYL XL)	2,00	2,00	2,00	2,00
	HOMOSALATE	8,00	8,00	8,00	8,00
	OCTYL SALICILATE	5,00	5,00	5,00	5,00
	DIETHYLAMINO HYDROXYBENZOYL HEXYL BENZOATE	3,00	3,00	3,00	3,00

	OCTOCRYLENE	1,50	1,50	1,50	1,50
	DICAPRYLYL CARBONATE	3,00	3,00	3,00	3,00
	DIISOPROPYL SEBACATE	3,00	3,00	3,00	3,00
	ISOHEXADECANE	2,00	2,00	2,00	2,00
	ISOPROPYL LAUROYL SARCOSINATE	4,00	4,00	4,00	4,00
	BEHENYL ALCOHOL (and) GLYCERYL STEARATE (and) DISODIUM ETHYLENE DICOCAMIDE PEG-15 DISULFATE (and) GLYCERYL STEARATE CITRATE (CERALUTION H de SASOL)	2,00	2,00	2,00	2,00
	DEXTRIN PALMITATE (RHEOPEARL de CHIBA FLOUR MILLING)	2,00			5,00
	ETHYLENEDIAMINE/STEA RYL DIMER DILINOLEATE COPOLYMER		2,00		
	Polymère 1	3,00	3,00	5,00	
B	GLYCERIN	5,00	5,00	5,00	5,00
	CAPRYLYL GLYCOL	0,50	0,50	0,50	0,50
	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	2,00	2,00	2,00	2,00
	TROMETHAMINE	1,80	1,80	1,80	1,80
	GOMME DE XANTANE	0,50	0,50	0,50	0,50
	EAU	QS 100	QS 100	QS 100	QS 100
C	ALCOHOL DENAT.	5,00	5,00	5,00	5,00

Stabilité (2 mois à 45°C)	OK	OK	OK	OK
Stabilité (2 mois à 4°C)	OK	OK	OK	Formation de cristaux
SPF vitro	65,8 +/- 2,4	41,8 +/- 3,5	43,5 +/- 3,1	41,8 +/- 4,7
Fini non gras (Score panel expert sensoriel sur 15; 1 = Fini gras; 15 = Fini non gras)	12,8 +/- 1,3	5,1 +/- 1,4	6,8 +/- 0,2	5,1 +/- 1,5

Protocole d'évaluation du fini gras

Le fini gras est évalué par un panel d'experts sensoriels de 10 personnes.

- 5 Chaque composition est appliquée sur l'avant-bras selon la dose de 2 mg/cm². Le produit est étalé par mouvements circulaires jusqu'à pénétration du produit (environ 30 secondes). L'évaluation du fini gras est réalisée après 2 minutes de séchage selon une échelle allant de 1 à 15 où 1 constitue une référence fini non gras (peau nu) et 15 constitue une référence fini très gras.

10

SPF in vitro

Le facteur de protection solaire (SPF) est déterminé selon la méthode « in vitro » décrite par B. L. Diffey dans J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127-133, (1989). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-2000S de la société Labsphère. Chaque composition est appliquée sur une plaque rugueuse de PMMA, sous la forme d'un dépôt homogène et régulier à raison de 1,3 mg/cm².

15

Mode de préparation

- 20 Les matières premières sont soigneusement pesées au préalable en utilisant une balance (précision = 0,01 g).

- Les composants de la phase A sont chauffés à 70 °C à l'aide d'une plaque chauffante, et sont mélangés à l'aide d'un mélangeur Rayneri.
- La phase B est chauffée à 70 °C puis introduite dans la phase A. La mise en émulsion est réalisée à 70 °C à l'aide d'un rotor-stator de type

Moritz. Après 10 minutes d'émulsion, la préparation est ramenée à température ambiante.

- La phase C est introduite dans l'émulsion A+B sous agitation Rayneri à température ambiante.

5

La composition selon l'invention présente un SPF élevé tout en ayant un fini non gras après application.

Exemples 5 et 6

10

On a préparé des émulsions H/E selon l'invention

Phase	Nom INCI	5 (invention)	6 (invention)
A	BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE	3,00	3,00
	DROMETRIZOLE TRISILOXANE (MEXORYL XL)	2,00	2,00
	HOMOSALATE	8,00	8,00
	OCTYL SALICILATE	5,00	5,00
	DIETHYLAMINO HYDROXYBENZOYL HEXYL BENZOATE	3,00	3,00
	OCTOCRYLENE	1,50	1,50
	DICAPRYLYL CARBONATE	3,00	3,00
	DIISOPROPYL SEBACATE	3,00	3,00
	ISOHEXADECANE	2,00	2,00
	ISOPROPYL LAUROYL SARCOSINATE	4,00	4,00

	BEHENYL ALCOHOL (and) GLYCERYL STEARATE (and) DISODIUM ETHYLENE DIOCAMIDE PEG-15 DISULFATE (and) GLYCERYL STEARATE CITRATE (CERALUTION H de SASOL)	2,00	2,00
	Polymère 1	3,00	3,00
	DEXTRIN PALMITATE (RHEOPEARL de CHIBA FLOUR MILLING)	1,00	3,00
B	GLYCERIN	5,00	5,00
	CAPRYLYL GLYCOL	0,50	0,50
	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	2,00	2,00
	TROMETHAMINE	1,80	1,80
	GOMME DE XANTANE	0,50	0,50
	EAU	QS 100 %	QS 100 %
C	ALCOHOL DENAT	5,00	5,00
	Stabilité (2 mois à 45°C)	OK	OK
	Stabilité (2 mois à 4°C)	OK	OK
	SPF vitro	59,0 +/- 4,6	67,4 +/- 4,1
	Fini non gras (Score panel expert sensoriel sur 15; 1 = Fini gras; 15 = Fini non gras)	12,1 +/- 1,7	13,5 +/- 1,4

Mode de préparation

Les matières premières sont soigneusement pesées au préalable en utilisant une balance (précision = 0,01 g).

- Les composants de la phase A sont chauffés à 70 °C à l'aide d'une plaque chauffante, et sont mélangés à l'aide d'un mélangeur Rayneri.
- La phase B est chauffée à 70 °C puis introduite dans la phase A. La mise en émulsion est réalisée à 70 °C à l'aide d'un rotor-stator de type Moritz. Après 10 minutes d'émulsion, la préparation est ramenée à température ambiante.
- La phase C est introduite dans l'émulsion A+B sous agitation Rayneri à température ambiante.

Exemple 7 et 8

On a préparé des émulsions E/H selon l'invention

Phase	Nom INCI	7 (invention)	8 (invention)
A	BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE	3,00	3,00
	DROMETRIZOLE TRISILOXANE (MEXORYL XL)	2,00	2,00
	HOMOSALATE	8,00	8,00
	OCTYL SALICILATE	5,00	5,00
	DIETHYLAMINO HYDROXYBENZOYL HEXYL BENZOATE	3,00	3,00
	OCTOCRYLENE	1,50	1,50
	DICAPRYLYL CARBONATE	3,00	3,00
	DIISOPROPYL SEBACATE	6,00	6,00

	ISOHEXADECANE	4,00	6,00
	ISOPROPYL LAUROYL SARCOSINATE	8,00	8,00
	PEG-30 DIPOLYHYDROXYSTEARATE	2,00	2,00
	Polymère 1	1,00	2,00
	DEXTRIN PALMITATE (RHEOPEARL de CHIBA FLOUR MILLING)	1,00	1,00
B	GLYCERIN	5,00	5,00
	CAPRYLYL GLYCOL	0,50	0,50
	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	2,00	2,00
	TROMETHAMINE	1,80	1,80
	GOMME DE XANTANE	0,50	0,50
	SODIUM CHLORIDE	0,5	0,5
	EAU	QS 100	QS 100
Stabilité (2 mois à 45°C)		OK	OK
Stabilité (2 mois à 4°C)		OK	OK

Mode de préparation

Les matières premières sont soigneusement pesées au préalable en utilisant une balance (précision = 0,01 g).

5

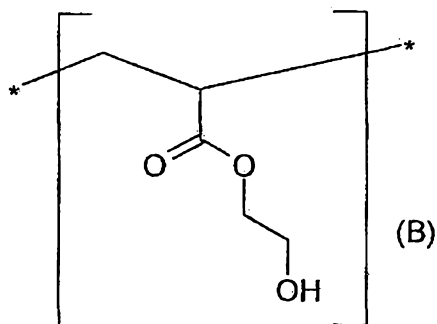
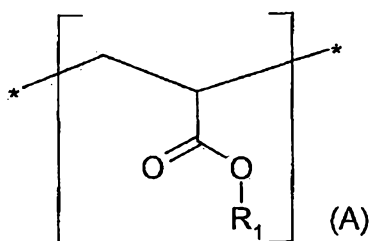
- Les composants de la phase A sont chauffés à 70 °C à l'aide d'une plaque chauffante, et sont mélangés à l'aide d'un mélangeur Rayneri.

- La phase B est chauffée à 70 °C puis introduite dans la phase A. La mise en émulsion est réalisée à 70 °C à l'aide d'un rotor-stator de type Moritz. Après 10 minutes d'émulsion, la préparation est ramenée à température ambiante.

REVENDICATIONS

1. Composition, notamment cosmétique, comprenant au moins :

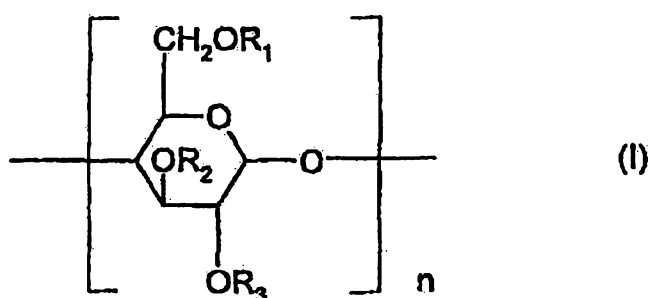
- a) un ou plusieurs polymères comprenant des unités monomériques de formules (A) et (B):



dans lesquelles :

- R1, indépendamment l'un de l'autre, est choisi parmi les radicaux alkyle ou alkylène,
- et
- au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle, le pourcentage en poids se rapportant à la somme de tous les groupes R1 présents dans le polymère,
- et
- le ratio pondéral de la somme de toutes les unités acrylate d'hydroxyéthyle sur la somme de toutes les unités acrylates portant le groupe R1 va de 1 :30 à 1 : 1 ;
- et la somme du total des unités A et B est d'au moins 95 % en poids du poids total du polymère,
- le polymère ayant un poids moléculaire moyen en nombre Mn allant de 2 000 à 9 000 g/mol,
- b) un ou plusieurs esters de dextrine et d'acide gras, et
- c) un ou plusieurs filtres UV.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle l'ester de dextrine et d'acide gras, répond à la formule (I) :



dans laquelle :

les radicaux R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un groupement acyle ($R-CO-$) dans lequel le radical R est un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, possédant 6 à 30, notamment 8 à 22 atomes de carbone, sous réserve qu'au moins un desdits radicaux R_1 , R_2 ou R_3 est différent de l'hydrogène,

n est un entier compris entre 3 et 150, notamment 10 et 100, et de préférence 15-40.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle l'ester de dextrine et d'acide gras est choisi parmi le palmitate de dextrine et le myristate de dextrine et leurs mélanges.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la teneur massique en ester de dextrine et d'acide gras est comprise de 0,1 à 10%, de préférence de 0,2 à 5% en poids, et plus préférentiellement de 0,5 à 4% en poids par rapport au poids total de la composition

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le ou les filtres UV sont choisis parmi les filtres UV organiques, solubles ou insolubles, les filtres UV minéraux, et leurs mélanges.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la teneur en filtres UV est comprise de 0,01% à 60% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle dans le polymère a), R_1 consiste en un radical alkyle, de préférence en un radical alkyle en C16-C22, et plus préférentiellement en un radical béhényle.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle dans le polymère a) au moins 70 % en poids des groupes R1 sont des radicaux bénylène, de préférentiellement au moins 80 % en poids, plus préférentiellement au moins 90 % en poids.

5

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle dans le polymère a) tous les groupes R1 sont des radicaux bénylène.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle dans le polymère a), ledit ratio pondéral de la somme de toutes les unités acrylate d'hydroxyéthyle sur la somme de toutes les unités acrylates portant le groupe R1 va de 1:15 à 1:1, préférentiellement va de 1:10 à 1:4.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polymère a) a un poids moléculaire moyen en nombre M_n allant de 5 000 à 9000 g/mol.

12. Composition, selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polymère a) a une température de fusion allant de 60 °C à 69 °C, et préférentiellement allant de 63 °C à 67 °C.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en polymère a) est comprise de 0,01% à 10% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

25

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comprenant en outre au moins un solvant organique polaire, de préférence choisi parmi les monoalcools en C₁-C₆, les alkyléneglycols en C₁-C₆, et leurs mélanges.

15. Procédé de photoprotection non thérapeutique des matières kératiniques vis-à-vis du rayonnement UV solaire, comprenant une étape d'application d'une composition selon la revendication 1 à 14 sur lesdites matières kératiniques.

30

16. Procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant une étape d'application d'une composition selon la revendication 1 à 14 sur la peau.

- 5 17. Procédé cosmétique non-thérapeutique pour prévenir et/ou traiter les signes du vieillissement d'une matière kératinique comprenant une étape d'application d'une composition selon la revendication 1 à 14 sur la surface de ladite matière kératinique.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 847362
FR 1760730

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	EP 1 386 600 A1 (OREAL [FR]) 4 février 2004 (2004-02-04) * alinéa [0083]; exemples 8,9 *	1,15	A61K8/72 A61Q19/00 A61Q17/00
X	FR 2 843 020 A1 (OREAL [FR]) 6 février 2004 (2004-02-06) * page 1, lignes 24,25; exemples 1,2 *	1,15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 mai 2018		Yon, Jean-Michel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1760730 FA 847362**

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 **03-05-2018**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1386600 A1	04-02-2004	EP 1386600 A1	04-02-2004
		JP 2004131475 A	30-04-2004

FR 2843020 A1	06-02-2004	AUCUN	
