



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1990/02/15

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1990/08/15

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/04/16

(30) Priorité/Priority: 1989/02/15 (89 01990) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ A61K 7/075

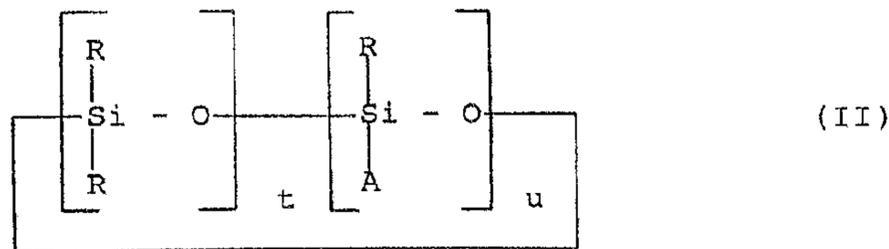
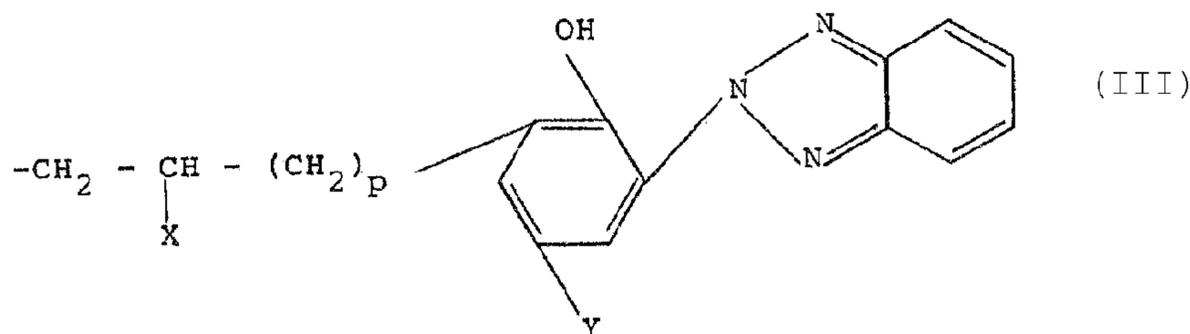
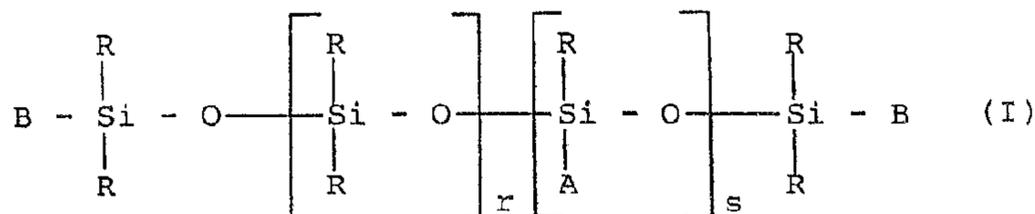
(72) Inventeurs/Inventors:
Grognet, Jean-Claude, FR;
Richard, Hervé, FR;
Lang, Gérard, FR;
Forestier, Serge, FR

(73) Propriétaire/Owner:
L'OREAL, FR

(74) Agent: SWABEY OGILVY RENAULT

(54) Titre : UTILISATION EN COSMETIQUE DE DIORGANOPOLYSILOXANES A FONCTION BENZOTRIAZOLE ET NOUVELLES COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT CES COMPOSES, DESTINEES A LA PROTECTION DE LA PEAU ET DES CHEVEUX

(54) Title: COSMETIC USE OF DIORGANOPELYSILOXANS HAVING A BENZOTRAIZOLE FUNCTION AND NOVEL COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING THOSE, COMPOSITIONS FOR HAIR AND SKIN PROTECTION



(57) Abrégé/Abstract:

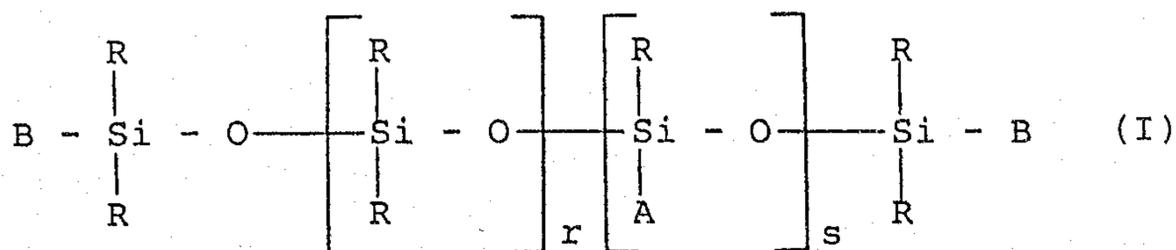
L'invention concerne l'utilisation en cosmétique de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole choisis dans le groupe constitué par (a) les composés de formule: (voir formule I) dans laquelle les symboles R, identiques ou différents, désignent des

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

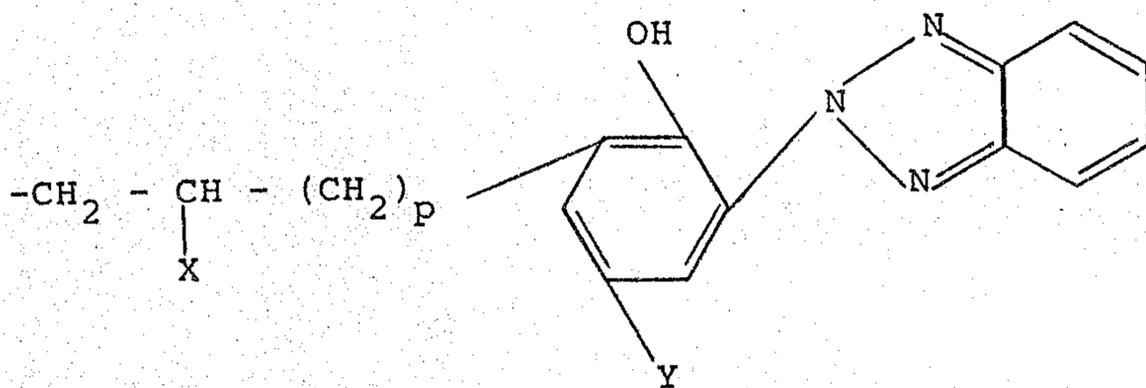
radicaux alkyle en C_1-C_{10} , phényle ou trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle, B, identiques ou différents, désignent les radicaux R ou le radical A, le symbole A étant un radical de formule: (voir formule III) dans laquelle X représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 , p représente un nombre entier compris entre 1 et 10, Y représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_8 , r est un nombre choisi entre 0 et 200 inclusivement, s est un nombre choisi entre 0 et 50 inclusivement et si s est 0, au moins l'un des deux symboles B désigne A; et (b) les composés de formule: (voir formule II) dans laquelle R et A ont les significations précitées, u est un nombre compris entre 1 et 20 inclus et t est un nombre compris entre 0 et 20 inclus, $t + u$ étant égal ou supérieur à 3. Les composés de formule (I) et (II) sont utilisés notamment en tant qu'agents filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm.

ABREGE DESCRIPTIF

L'invention concerne l'utilisation en cosmétique de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole choisis dans le groupe constitué par (a) les composés de formule:

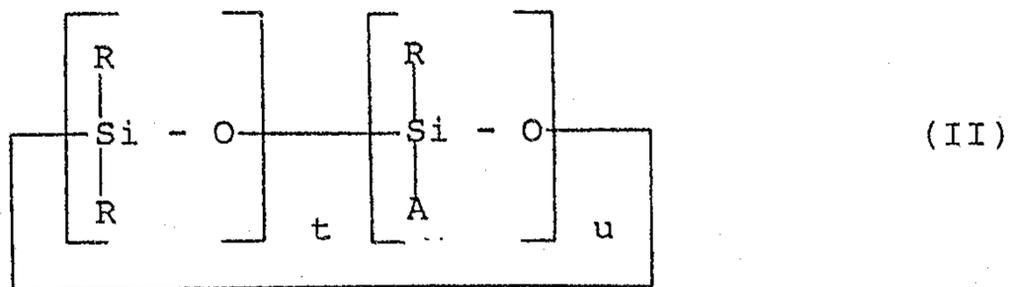


dans laquelle les symboles R, identiques ou différents, désignent des radicaux alkyle en C₁-C₁₀, phényle ou trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle, B, identiques ou différents, désignent les radicaux R ou le radical A, le symbole A étant un radical de formule:



dans laquelle X représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, p représente un nombre entier compris entre 1 et 10, Y représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₈, r est un nombre choisi entre 0

et 200 inclusivement, s est un nombre choisi entre 0 et 50 inclusivement et si s est 0, au moins l'un des deux symboles B désigne A; et (b) les composés de formule:



dans laquelle R et A ont les significations précitées, u est un nombre compris entre 1 et 20 inclus et t est un nombre compris entre 0 et 20 inclus, t + u étant égal ou supérieur à 3. Les composés de formule (I) et (II) sont utiles notamment en tant qu'agents filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm.

La présente invention est relative à l'utilisation en cosmétique, notamment en tant qu'agents filtrant le rayonnement UV, de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole ainsi qu'aux nouvelles compositions cosmétiques contenant ces composés, destinées à la protection de la peau et des cheveux.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connues sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, provoquant 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 prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques.

Il est donc intéressant de disposer de composés absorbant les rayons UV sur une large bande afin de pouvoir filtrer à la fois les rayons UV-A et UV-B.

On sait par ailleurs que les constituants entrant dans les préparations cosmétiques ne possèdent pas toujours une stabilité suffisante à la lumière et qu'ils se dégradent sous l'action des radiations lumineuses.

Par conséquent, il est souhaitable d'incorporer à ces préparations des composés susceptibles de filtrer les rayons UV et qui doivent présenter en outre une bonne stabilité et une solubilité suffisante dans les milieux habituellement utilisés en cosmétique, et en particulier dans les huiles et graisses.

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

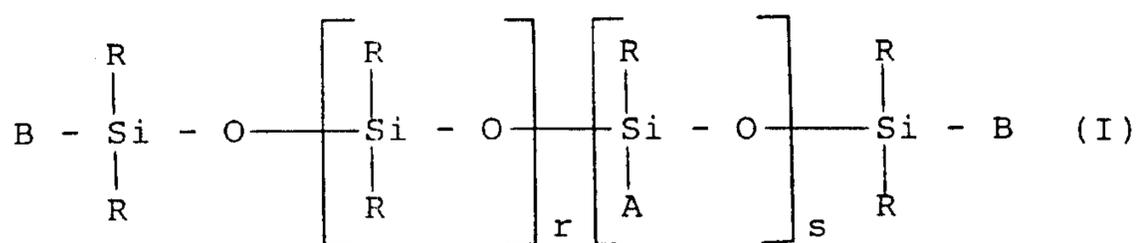
On sait, par ailleurs, greffer sur des chaînes de polymères carbonés synthétiques, de polymères naturels, d'hydrolysats de protéines ou de polyaminoamides, des restes de molécules ayant un effet filtre vis-à-vis du rayonnement UV; ces polymères greffés décrits par exemple dans les brevets français Nos. 2.197.023, 2.237.912, 2.531.960, 2.548.018, 2.549.069, 2.586.692 et 2.586.693 peuvent être utilisés pour préparer des compositions cosmétiques protectrices de l'épiderme humain ou anti-solaires. On a cependant constaté que ces polymères greffés sont généralement peu solubles dans les solvants cosmétiques usuels, notamment dans les supports gras, et qu'ils forment des films dont la structure est trop rigide.

Or, la Demanderesse a découvert que certains diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole présentaient, de manière étonnante, de bonnes propriétés

cosmétiques associées à de bonnes propriétés filtrantes dans une large gamme de longueurs d'onde allant de 280 à 360 nm. Ils présentent notamment un excellent caractère liposoluble, ce qui les rend utilisables dans les supports gras utilisés en cosmétique. Outre leur bon pouvoir filtrant et leur bonne solubilité dans les corps gras et les solvants cosmétiques usuels, ces diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole présentent une excellente stabilité chimique et photochimique et ont l'avantage d'apporter de la douceur à la peau et aux cheveux, par lesquels ils sont bien tolérés.

La présente invention a donc pour objet l'utilisation en cosmétique, en particulier en tant qu'agents filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole choisis dans le groupe constitué par:

a) les composés de formule:

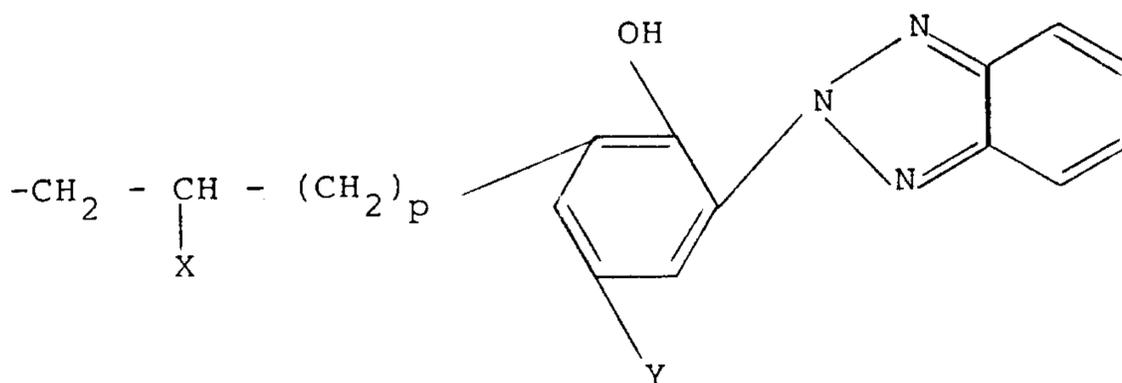


dans laquelle:

R, identiques ou différents, désignent des radicaux alkyle en C₁-C₁₀, phényle ou trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle,

B, identiques ou différents, désignent les radicaux R ou le radical A,

A est un radical de formule:



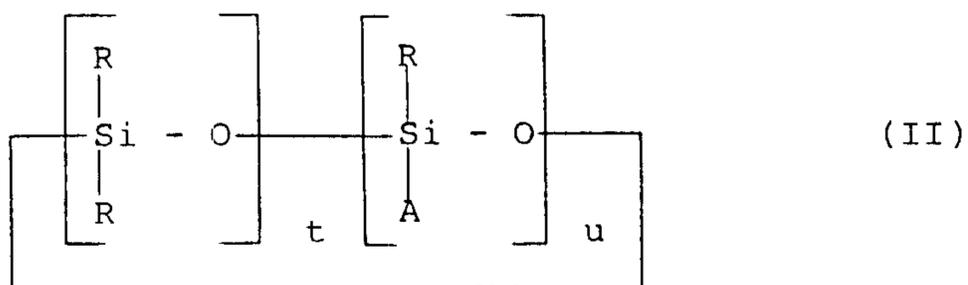
10 dans laquelle X représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 , p représente un nombre entier compris entre 1 et 10 et Y représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_8 ,

r est un nombre choisi entre 0 et 200 inclusive-ment,

s est un nombre choisi entre 0 et 50 inclusivement et si s est 0, au moins l'un des deux symboles B désigne A;

b) les composés de formule:

20



dans laquelle:

R et A ont les mêmes significations qu'à la formule (I),

u est un nombre compris entre 1 et 20 inclus et

t est un nombre compris entre 0 et 20 inclus,

t + u étant égal ou supérieur à 3.

Dans les formules ci-dessus, les radicaux alkyle peuvent être linéaires ou ramifiés et choisis notamment parmi les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert.-butyle, n-amyle, isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, éthyl-2 hexyle et tert.-octyle.

Les radicaux R alkyle préférés sont méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, n-octyle et éthyl-2 hexyle.

10 On préfère plus particulièrement les polymères statistiques où à blocs de formules (I) et (II) présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes:

- R est méthyle
- B est méthyle
- Y est méthyle
- p = 1
- X est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle
- r est compris entre 5 et 20 inclus
- s est compris entre 2 et 15 inclus
- t + u est compris entre 3 et 10 inclus.

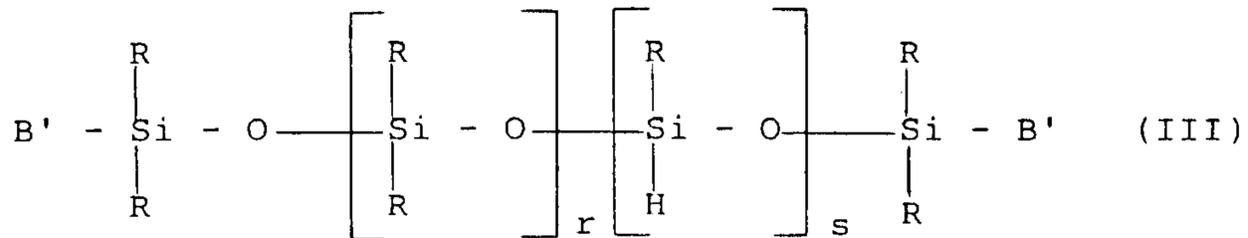
20 Pour préparer les polymères de formules (I) et (II), on peut par exemple partir du polymère correspondant dans lequel tous les radicaux A sont des atomes d'hydrogène.

Ce polymère est dénommé par la suite polymère à SiH; les groupes SiH peuvent être présents dans la chaîne et/ou aux extrémités de chaîne. Ces polymères à SiH sont des produits bien connus dans l'industrie des silicones et sont généralement disponibles dans le commerce.

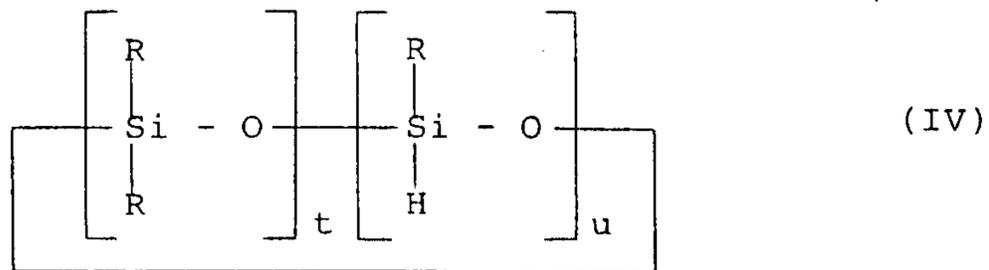
30 Ils sont par exemple décrits dans les brevets américains Nos. 3.220.972, 3.436.366, 3.697.473 et 4.340.709.

20 1 0 1 6 2

Ce polymère à SiH peut donc être choisi parmi ceux de formule:

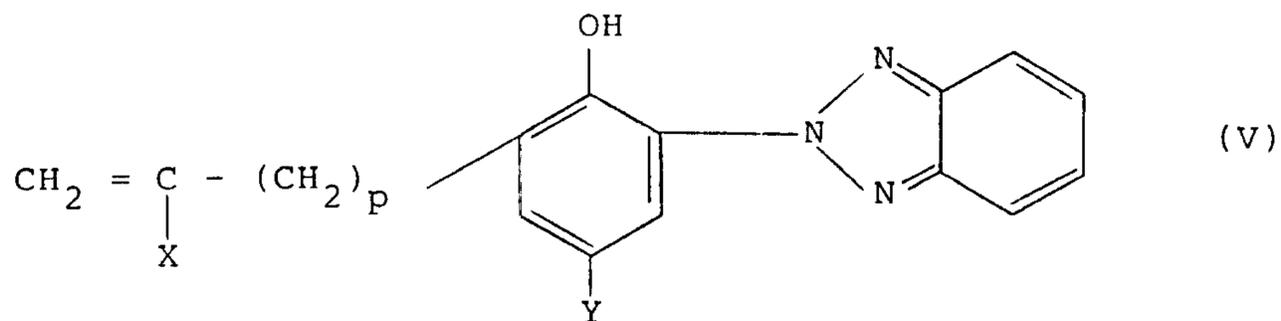


10 dans laquelle R, r et s ont la signification donnée ci-dessus pour la formule (I) et les radicaux B', identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et un atome d'hydrogène, et de formule:



dans laquelle R, t et u ont la signification donnée ci-dessus pour la formule (II).

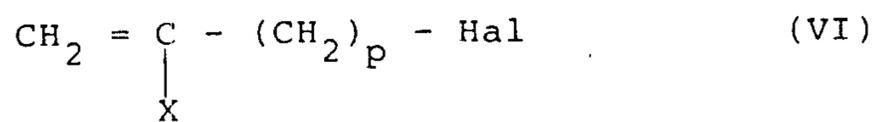
20 Sur ce polymère à SiH de formule (III) ou (IV), on effectue une réaction d'hydrosilylation en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine sur un dérivé organique de benzotriazole choisi parmi ceux de formule:



dans laquelle X, Y et p ont la même signification que ci-dessus.

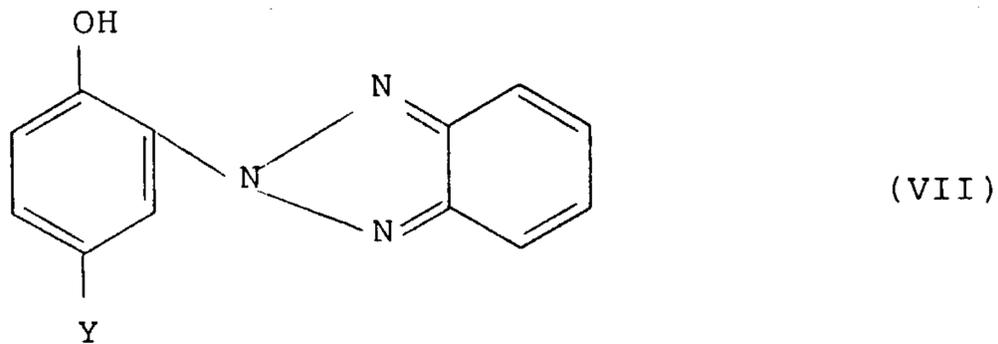
Les produits de formule (V) et leur procédé de préparation sont notamment décrits dans les brevets américains Nos. 4.316.033 et 4.373.060.

Le procédé recommandé s'effectue en deux étapes. Au cours de la première étape on fait réagir un halogénure d'alcényle de formule:



10

sur un benzotriazole de formule:

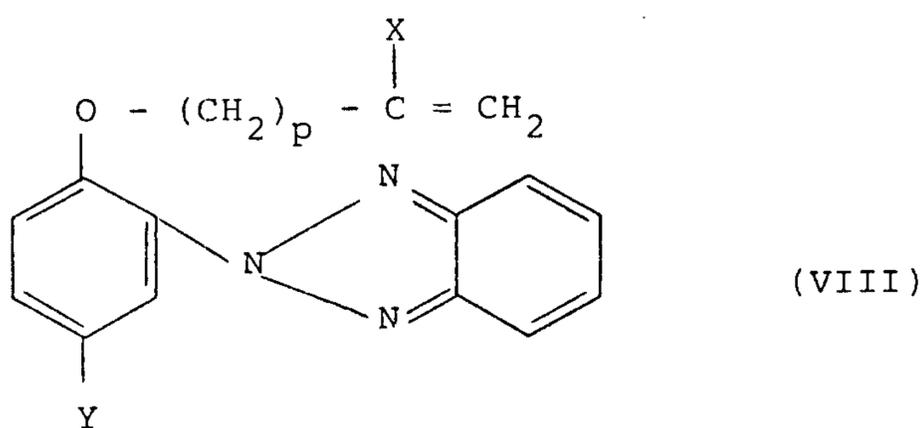


20

formules dans lesquelles X, Y et p ont la même signification que ci-dessus et Hal représente un halogène, de préférence le chlore ou le brome.

30

Cette première étape est effectuée en présence d'une base par exemple en présence d'un hydroxyde ou carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux ou d'un amidure, alcoolate ou hydrure alcalin, dans un solvant compatible avec la nature de la base tel que l'eau ou un solvant organique tel qu'un alcool, le dioxane, le diméthylsulfoxyde ou le diméthylformamide, à une température comprise entre la température ambiante et le point d'ébullition du solvant, et l'on obtient le produit de formule:



10 Sur le composé de formule (VIII), où X, Y et p ont la même signification que ci-dessus, on effectue un réarrangement de CLAISEN pour obtenir le produit désiré de formule (V).

Le réarrangement de CLAISEN peut être effectué dans les conditions décrites par TARBELL (Organic Reactions, Vol. 2, John WILEY, New-York, 1944, page 1), par chauffage à au moins 170°C environ du composé de formule (VIII), éventuellement en présence d'un solvant.

20 Les catalyseurs au platine utilisés pour réaliser la réaction d'hydrosilylation des polymères de formule (III) ou (IV) sur le dérivé organique de formule (V) sont amplement décrits dans la littérature. On peut en particulier citer les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets américains Nos. 3.159.601, 3.159.602, 3.220.972 et européens Nos. 57.459, 188.978 et 190.530 et les complexes du platine et d'organopolysiloxane vinylé décrits dans les brevets américains Nos. 3.419.593, 3.377.432 et 3.814.730.

Pour faire réagir le polymère à SiH de formule (III) ou (IV) sur le dérivé de formule (V), on utilise généralement une quantité de catalyseur au platine,

calculée en poids de platine métal, comprise entre 5 et 600 ppm, de préférence entre 10 et 200 ppm, basée sur le poids de polymère à SiH de formule (III) ou (IV).

La réaction d'hydrosilylation peut avoir lieu en masse ou au sein d'un solvant organique volatil tel que le toluène, l'heptane, le xylène, le tétrahydrofurane et le tétrachloréthylène.

10 Il est généralement souhaitable de chauffer le mélange réactionnel à une température de 60 à 120°C pendant le temps nécessaire pour que la réaction soit complète. Par ailleurs, on peut ajouter goutte à goutte le polymère à SiH sur le dérivé de formule (V) en solution dans un solvant organique contenant le catalyseur. On peut aussi ajouter simultanément le polymère à SiH et le dérivé de formule (V) à une suspension de catalyseur dans un solvant organique.

20 On vérifie que la réaction est complète en dosant les SiH résiduels par la potasse alcoolique, puis on élimine le solvant, par exemple par distillation sous pression réduite.

L'huile brute obtenue peut être purifiée, par exemple par passage sur une colonne absorbante de silice.

Un autre objet de l'invention est constitué par les compositions cosmétiques destinées à protéger la peau et les cheveux du rayonnement UV, contenant une quantité efficace d'un diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole de formule (I) ou (II), dans un milieu cosmétiquement acceptable.

30 La présente invention vise également un procédé de protection de la peau et des cheveux naturels ou sensibilisés vis-à-vis du rayonnement solaire, consistant

à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I) ou (II) contenu dans un support cosmétiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse.

On entend par "cheveux sensibilisés" des cheveux ayant subi un traitement de permanente, de coloration ou de décoloration.

10 L'invention a également pour objet une composition cosmétique colorée ou non colorée, stabilisée à la lumière, comprenant une quantité efficace d'au moins un diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole de formule (I) ou (II) ci-dessus.

Lorsqu'elle est utilisée comme composition destinée à protéger l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets, la composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous les formes les plus diverses habituellement utilisées pour ce type de composition. Elle peut notamment se présenter sous forme de lotions huileuses, alcooliques ou oléolacooliques, d'émulsions
20 telles qu'une crème ou un lait, de gels oléocalcooliques, alcooliques ou hydroalcooliques, de bâtonnets solides, ou être conditionnée en aérosol.

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés dans ce type de composition tels que des épaississants, des adoucissants, des humectants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des parfums, des huiles, des cires, de la lanoline, des propulseurs, des colorants et/ou pigments ayant pour
30 fonction de colorer la composition elle-même ou la peau ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

2010162

Le composé de formule (I) ou (II) est présent dans des proportions comprises de préférence entre 0,25 et 3% en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique protectrice de l'épiderme humain.

Comme solvant de solubilisation, on peut utiliser une huile, une cire et de façon générale tout corps gras, un monoalcool ou un polyol inférieur, un benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ ou leurs mélanges. Les monoalcools ou polyols plus particulièrement préférés sont l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, la glycérine et le sorbitol.

Une forme de réalisation de l'invention est une émulsion sous forme de crème ou de lait protecteurs comprenant en plus du composé de formule (I) ou (II) des alcools gras, des esters d'acides gras et notamment des triglycérides d'acides gras, des acides gras, de la lanoline, des huiles ou cires naturelles ou synthétiques et des émulsionnants, en présence d'eau.

Une autre forme de réalisation est constituée par des lotions huileuses à base d'huiles et cires naturelles ou synthétiques, de lanoline et d'esters d'acides gras, notamment de triglycérides d'acides gras, ou par des lotions oléoalcooliques à base d'un alcool inférieur tel que l'éthanol ou d'un glycol tel que le propylèneglycol et/ou d'un polyol tel que la glycérine et d'huiles, de cires et d'esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras.

La composition cosmétique de l'invention peut également être un gel alcoolique comprenant un ou plusieurs alcools ou polyols inférieurs tels que l'éthanol, le propylèneglycol ou la glycérine et un

épaississant tel que la silice. Les gels oléoalcooliques contiennent en outre une huile ou une cire naturelle ou synthétique.

Les bâtonnets solides sont constitué de cires et d'huiles naturelles ou synthétiques, d'alcools gras, d'esters d'acides gras, de lanoline et autres corps gras.

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

10 La présente invention vise également les compositions cosmétiques anti-solaires contenant au moins un composé de formule (I) ou (II) et pouvant contenir d'autres filtres UV-B et/ou UV-A.

Dans ce cas, la quantité totale de filtres présents dans la composition anti-solaire, c'est-à-dire le composé de formule (I) ou (II) et éventuellement les autres filtres, est comprise de préférence entre 0,5 et 15% en poids, par rapport au poids total de la composition anti-solaire.

20 Ces compositions anti-solaires se présentent sous les formes indiquées ci-dessus pour les compositions protectrices de l'épiderme humain.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est destinée à protéger des rayons UV les cheveux naturels ou sensibilisés, cette composition peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, gel ou émulsion à rincer, à appliquer avant ou après le shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente, de lotion ou gel coiffants ou
30 traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de spray de coiffage, de laque pour cheveux. Cette

composition peut contenir, outre le composé de l'invention, divers adjuvants utilisés dans ce type de composition, tels que des agents tensio-actifs, 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 anti-gras, des colorants et/ou pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la chevelure ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine capillaire. De
10 préférence, elle contient 0,25 à 5% en poids de composé de formule (I) ou (II).

La présente invention vise également les compositions cosmétiques contenant au moins un composé de formule (I) ou (II) à titre d'agent de protection contre les rayons ultraviolets constituées par des compositions capillaires tels que les laques pour cheveux, les lotions de mise en plis éventuellement traitantes ou démêlantes, les shampooings colorants, les compositions tinctoriales
20 pour cheveux, par des produits de maquillage tels que les vernis à ongles, les crèmes et huiles de traitement pour l'épiderme, les fonds de teint, les bâtons de rouge à lèvres, les compositions pour les soins de la peau telles que des huiles ou crèmes pour le bain, ainsi que toute autre composition cosmétique pouvant présenter du fait de ses constituants, des problèmes de stabilité à la lumière au cours du stockage. De telles compositions contiennent de préférence entre 0,25 à 3% en poids de composé de formule (I) ou (II).

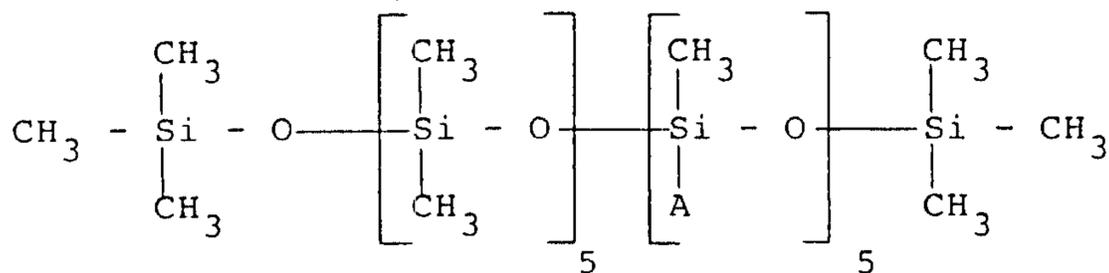
L'invention vise également un procédé de protection des compositions cosmétiques contre les rayons ultraviolets, consistant à incorporer à ces compositions une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I) ou (II).

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1

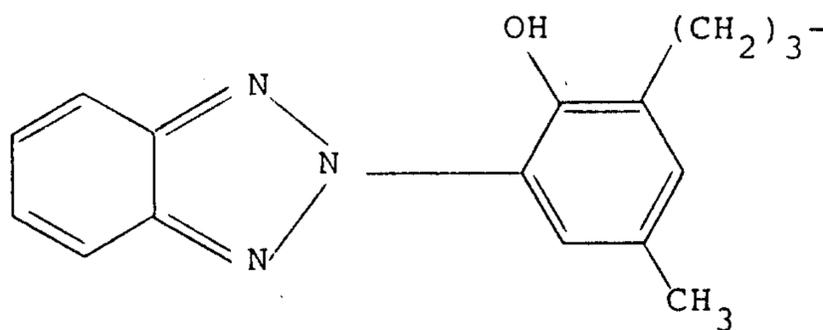
Préparation du polymère statistique de formule:

10



dans laquelle A représente:

20



A une suspension de platine sur charbon à 5% (70mg) dans du toluène sec (5 ml) à 90-100°C sous azote et sous agitation, on ajoute goutte à goutte en 1 heure 30 minutes, une solution dans du toluène (40 ml) de 17,1 g d'allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole et 10,5 g du polymère statistique de formule ci-dessus où A est un atome d'hydrogène, tout en maintenant la température entre 100 et 105°C.

30

On laisse sous agitation et au reflux jusqu'à disparition des groupements SiH (absence de bande à 2180cm^{-1} en infrarouge), soit 10 heures. On filtre sur papier, on élimine le solvant et on lave trois fois à l'éthanol à 80%. L'huile obtenue est reprise dans le chloroforme, séchée sur sulfate de sodium et filtrée sur célite pour éliminer les restes de platine colloïdal. On obtient après évaporation du solvant une huile jaune orange (poids: 26 g, rendement: 95%).

10 Spectre UV (CHCl_3) : λ_{max_1} : 307 nm.

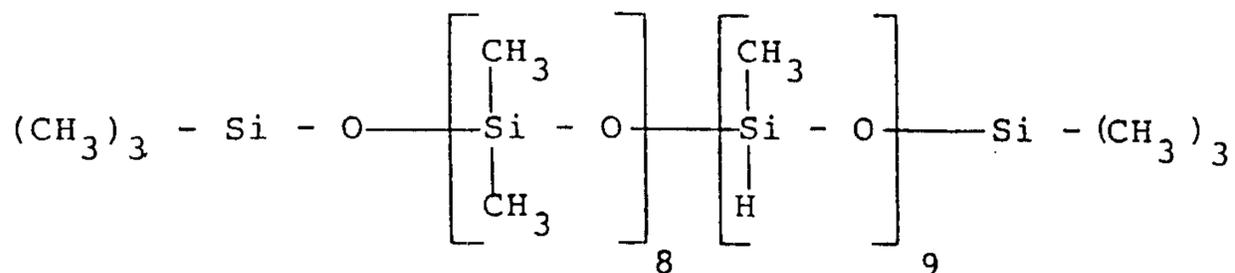
λ_{max_2} : 345 nm.

L'analyse par résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{29}Si RMN) indique que le produit a bien la structure souhaitée.

EXEMPLE 2

20 Dans un ballon tricol de 100 ml maintenu à 110°C par un bain d'huile, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant ascendant, on charge 18,8 g (0,071 mole) d'allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole, 25 ml de toluène et 6 μl d'une solution dans l'hexane (à 8,45% en poids de platine métal) d'un complexe de platine préparé à partir d'acide chloroplatinique et de divinyl-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane comme décrit dans le brevet US-A-3.814.730.

On ajoute en deux heures 10 g d'un copolymère statistique à SiH de formule:



titrant 713 meq/100 g en fonction SiH (meq = milli-équivalent).

Au bout de 7 heures de réaction on détermine, par dosage des SiH résiduels au moyen de potasse butanolique, que le taux de transformation des fonctions SiH est de 88%.

On obtient alors une huile limpide, de couleur orangée de très forte viscosité après avoir éliminé le toluène par distillation à 110°C sous pression réduite de 3,3 KPa.

Spectre UV (CHCl₃) $\lambda_{\max_1} = 307 \text{ nm}$
 $\lambda_{\max_2} = 345 \text{ nm}.$

L'analyse par résonance magnétique nucléaire (¹H) indique que le produit a bien la structure souhaitée.

EXEMPLE 3

On effectue exactement les mêmes opérations qu'à l'exemple 2 sauf que l'on utilise un rapport molaire allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole/SiH égal à 1,3; à savoir 24,5 g d'allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole pour 10 g de polymère à SiH.

Après 7 heures de réaction, le taux de transformation des fonctions SiH est de 98%. On obtient après élimination du toluène à 60°C sous pression réduite de 0,6 KPa, 32,5 g d'une huile très visqueuse de couleur jaune orange contenant 16% en poids de monomères résiduels.

L'élimination de ces monomères est effectuée par passage de l'huile sur une colonne de gel de silice (support Kieselgel ART 7754*, MERCK) avec comme solvant d'élution des monomères, un mélange 40/60 en volume de

* Marque de commerce.

20 1 0 1 6 2

dichlorométhane/heptane et comme solvant d'élution de l'huile, l'acétate d'éthyle. Après élimination de l'acétate d'éthyle, on obtient une gomme translucide de coloration orange contenant 65% en poids de produit attendu.

Spectre UV (CHCl_3) = λ_{max_1} = 307 nm
 λ_{max_2} = 345 nm.

EXEMPLES D'APPLICATION

Exemple A : Emulsion huile-dans-l'eau anti-solaire

10	- Composé de l'exemple 1	3,0	g	
	- Alcool cétylestéarylique oxyéthyléné (C16/C18 - 35 65) (15 OE) vendu sous la marque de commerce MERGITAL CS 15 par la Société HENKEL	3,0	g	
	- Monostéarate de glycérol	4,8	g	
	- Alcool myristique	4,5	g	
	- Benzoate d'alcools en C12-C15 vendu sous la marque de commerce FINSOLV TN par la Société WITCO	18,0	g	
20	- Propylène glycol	6,0	g	
	- Conservateur	0,2	g	
	- Parfum	0,6	g	
	- Eau déminéralisée	qsp	100	g

On chauffe les corps gras et les émulsionnants vers 80-85°C; on ajoute le composé de l'exemple 1. Par ailleurs, on chauffe à 80-85°C l'eau contenant les composés hydrosolubles et on ajoute la phase grasse à la phase aqueuse. Après 10 minutes d'agitation vive, on laisse refroidir sous agitation modérée, puis on ajoute le parfum et le conservateur.

30

Exemple B : Stick anti-solaire

- Composé de l'exemple 1	3,0	g
- Cire minérale d'hydrocarbure	20,0	g
- Cire d'abeilles	7,0	g
- Alcool oléique	12,0	g
- Lanoline hydrogénée	8,0	g
- Lanoline liquide	8,0	g
- Cire de carnauba	1,0	g
- Benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₅ vendu sous la marque de commerce FINSOLV TN par la Société WITCO	20,0	g
- Parfum	1,2	g
- Huile de VASELINE*	qsp 100	g

Exemple C : Émulsion huile-dans-l'eau protectrice de
l'épiderme humain

- Composé de l'exemple 2	2	g
- Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 15 moles d'O.E.	3	g
- Monostéarate de glycerol	4,8	g
- Alcool myristique	4,5	g
- Benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₅	18,0	g
- Propylène glycol	6,0	g
- Conservateur	0,2	g
- Parfum	0,6	g
- Eau déminéralisée	qsp 100	g

Cette émulsion est préparée comme dans l'exemple A.

Exemple D : Stick anti-solaire

- Composé de l'exemple 3	2	g
- Composé de l'exemple 2	1	g
- Cire minérale d'hydrocarbure	20	g
- Cire d'abeilles	7	g

* Marque de Commerce

Alcool oléique		12	g
Lanoline hydrogénée		8	g
Lanoline liquide		8	g
Cire de carnauba		1	g
Benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₅		20	g
Parfum	qs		
Huile de VASELINE	qsp	100	g

Exemple E : Crème anti-solaire

- Composé de l'exemple 3		5	g
- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné a 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de commerce SINNOWAX AO par la Société HENKEL		7	g
- Mélange de mono et distéarate de glycérol non auto-émulsionnable		2	g
- Alcool cétylique		1,5	g
- Benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₅ vendu sous la marque de commerce FINSOLV TN par la Société WITCO		15	g
- Polydiméthylsiloxane		1,5	g
- Glycérine		20	g
- Parfum, conservateur		qs	
- Parfum, conservateur	qsp	100	g

Cette crème est préparée selon les techniques classiques de préparation d'émulsions en dissolvant le filtre dans la phase grasse contenant les émulsionnants, en chauffant cette phase grasse vers 70-80°C et en ajoutant, sous vive agitation, l'eau chauffée à la même

température. On maintient l'agitation pendant 10 à 15 minutes, puis on laisse refroidir sous agitation modérée et vers 40°C, on ajoute parfum et conservateur.

Les exemples précédents A à E illustrent des compositions destinées à être appliquées sur la peau pour la protéger des rayons UV.

Les exemples suivants illustrent des compositions capillaires.

Exemple F : Lotion protectrice des cheveux

10	- Composé de l'exemple 1	1,4	g
	- Benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₅ vendu sous la marque de commerce FINSOLV TN par la Société WITCO	qsp	100 g

Cette solution limpide appliquée sur cheveux mouillés apporte de la brillance, de la douceur et du gonflant aux cheveux séchés tout en les protégeant du soleil.

Exemple G : Lotion protectrice des cheveux

	- Composé de l'exemple 2	5	g
20	- Alcool éthylique absolu	10	g
	- Triglycérides d'acides gras en C ₈ -C ₁₂ vendus sous la marque de commerce MIGLYOL 812 par la Société DYNAMIT NOBEL	qsp	100 g

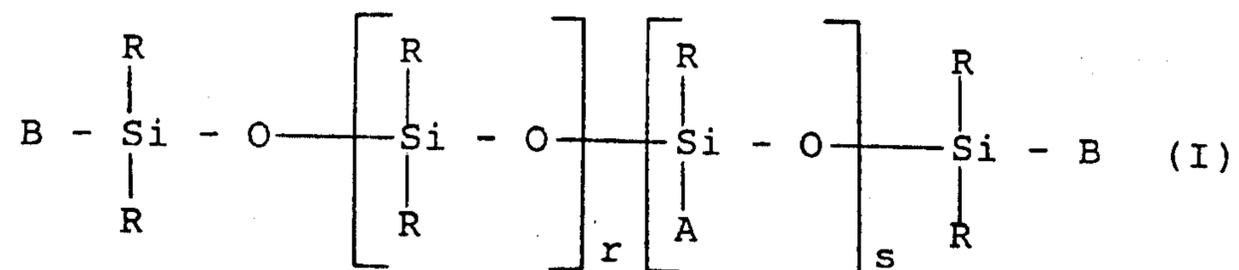
Cette lotion a l'aspect d'un liquide limpide légèrement ambré.

Appliquée sur cheveux mouillés préalablement lavés et rincés, cette lotion permet un coiffage plus facile tout en protégeant les cheveux séchés du rayonnement ultraviolet.

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué sont définies comme suit:

1. Utilisation en cosmétique à titre d'agents filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole choisis dans le groupe constitué par:

a) les composés de formule:

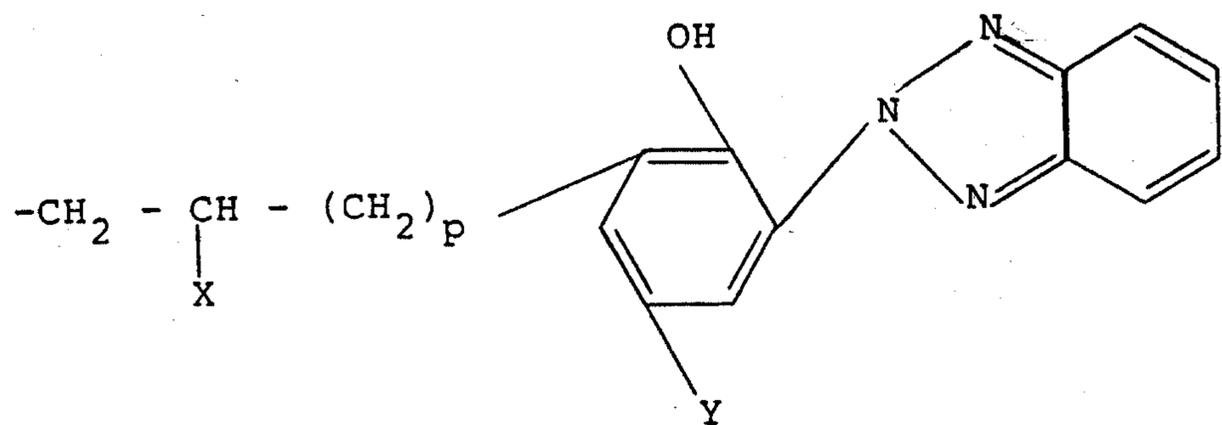


dans laquelle:

R, identiques ou différents, désignent des radicaux alkyle en C₁-C₁₀, phényle ou trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle,

B, identiques ou différents, désignent les radicaux R ou le radical A,

A est un radical de formule:



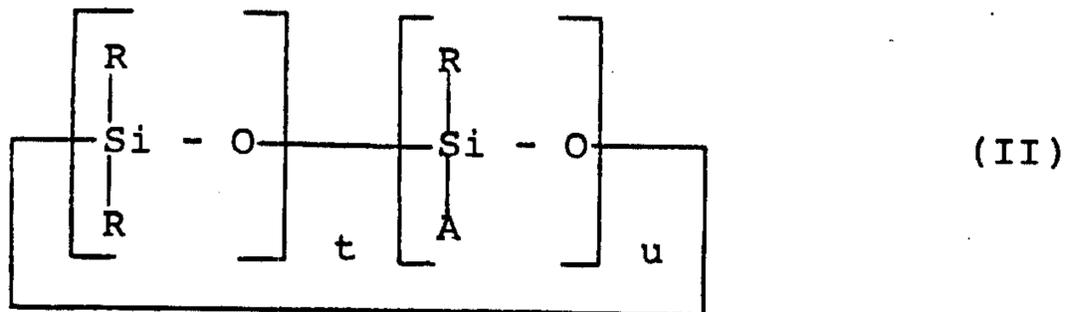
dans laquelle X représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, p représente un nombre entier compris entre 1 et 10, et Y représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₈,

r est un nombre choisi entre 0 et 200 inclusivement,

s est un nombre choisi entre 0 et 50 inclusivement et si s est 0, au moins l'un

des deux symboles B désigne A; et

b) les composés de formule:



dans laquelle:

R et A ont les mêmes significations qu'à la formule (I),

u est un nombre compris entre 1 et 20 inclus, et

t est un nombre compris entre 0 et 20 inclus, t + u étant égal ou supérieur à 3.

2. Utilisation en cosmétique à titre d'agent filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, de diorganopolysiloxanes statistiques ou à blocs de formule (I) ou (II) telle que définie dans la revendication 1, présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes:

- R est un radical méthyle,
- B est un radical méthyle,
- Y est un radical méthyle,
- p = 1,
- X est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- r est compris entre 5 et 20 inclus,
- s est compris entre 2 et 15 inclus et
- t + u est compris entre 3 et 10 inclus.

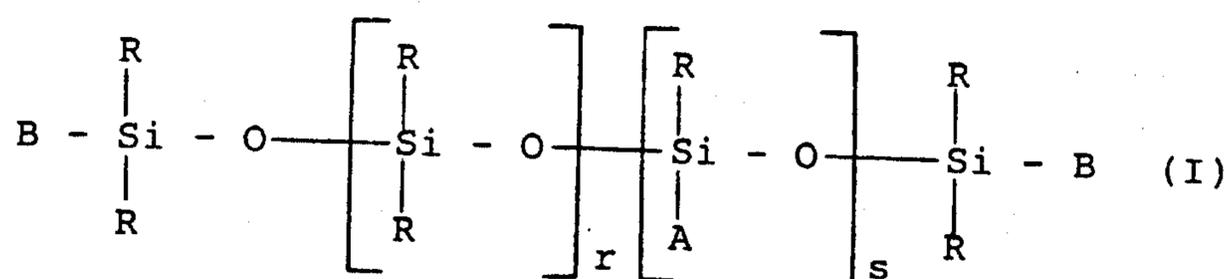
3. Utilisation en cosmétique à titre d'agent filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, d'un polydiméthylsiloxane à greffons allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole de formule (I) telle que définie dans la revendication 1, dans laquelle R et B désignent un radical méthyle, r = 5 et s = 5.

4. Utilisation en cosmétique à titre d'agent filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, d'un polydiméthylsiloxane à greffons allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole de formule (I) telle que définie

dans la revendication 1, dans laquelle R et B désignent un radical méthyle, $r = 8$ et $s = 9$.

5. Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un support cosmétiquement acceptable au moins un diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole à titre d'agent filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, le diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole étant choisi dans le groupe constitué par:

a) les composés de formule:

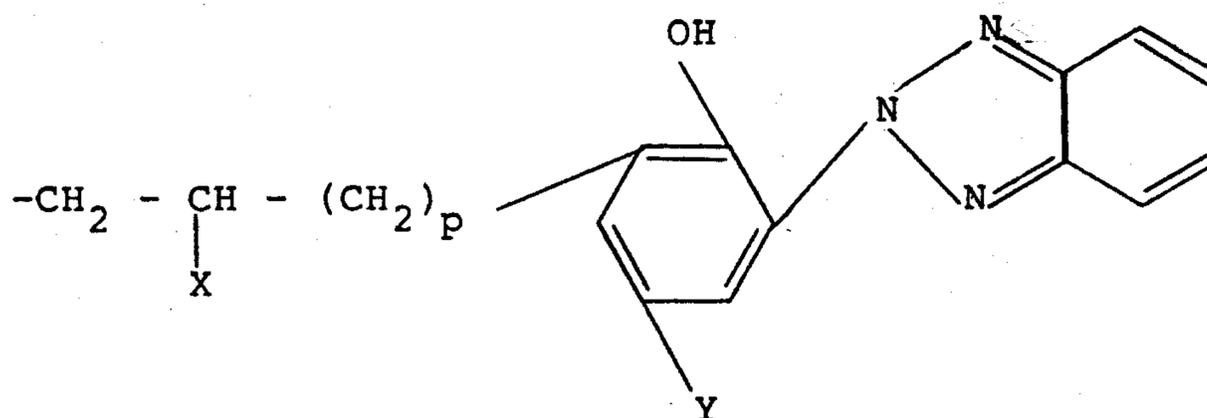


dans laquelle:

R, identiques ou différents, désignent des radicaux alkyle en C₁-C₁₀, phényle ou trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle,

B, identiques ou différents, désignent les radicaux R ou le radical A,

A est un radical de formule:



dans laquelle:

X représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, p représente un nombre entier compris entre 1 et 10, et Y représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₈,

r est un nombre choisi entre 0 et 200 inclusivement,

phénylbenzotriazole de formule (I) dans laquelle R et B désignent un radical méthyle, $r = 5$ et $s = 5$.

8. Composition cosmétique selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle comprend un polydiméthylsiloxane à greffons allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phényl benzotriazole de formule (I) dans laquelle R et B désignent un radical méthyle, $r = 8$ et $s = 9$.

9. Composition cosmétique selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant cosmétiquement acceptable choisi dans le groupe constitué par les adoucissants, les humectants, les tensio-actifs, les conservateurs, les anti-mousses, les parfums, les huiles, les cires, la lanoline, les monoalcools et polyols inférieurs, les benzoates d'alcools en C₁₂-C₁₅, les propulseurs, les colorants et les pigments.

10. Composition cosmétique selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion huileuse, alcoolique ou oléoalcoolique, d'émulsion, gel oléoalcoolique, alcoolique ou hydroalcoolique, bâtonnet solide, spray ou aérosol.

11. Composition cosmétique selon la revendication 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition protectrice de l'épiderme humain et que le diorganopolysiloxane de formule (I) ou (II) est présent dans une proportion de 0,25 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.

12. Composition cosmétique selon la revendication 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de composition anti-solaire et que le diorganopolysiloxane de formule (I) ou (II) est présent dans une proportion de 0,5 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

13. Composition cosmétique selon la revendication 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de composition anti-solaire et qu'elle contient en outre un agent filtrant les rayons UV-B et/ou UV-A, la quantité totale de filtres

présents étant comprise entre 0,5 et 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

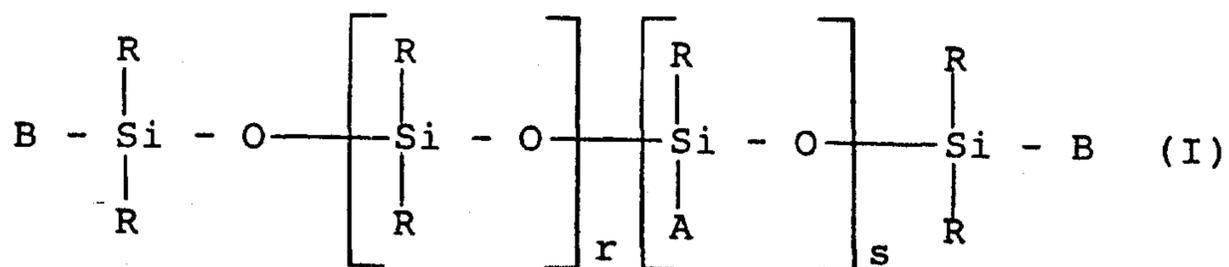
14. Composition cosmétique selon la revendication 5, 6, 7, 8 ou 9, destinée à être appliquée sur les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, lotion, gel ou émulsion à rincer, à appliquer avant ou après le shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente, lotion ou gel coiffants ou traitants, lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, spray de coiffage, laque pour cheveux, et que le diorganopolysiloxane de formule (I) ou (II) est présent dans une proportion de 0,25 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

15. Composition cosmétique selon la revendication 5, 6, 7, 8 ou 9, se présentant sous forme d'une composition cosmétique colorée ou non, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une composition capillaire, un produit de maquillage ou une composition pour les soins ou le traitement de la peau, et que le diorganopolysiloxane de formule (I) ou (II) est présent dans une proportion de 0,25 à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.

16. Procédé de protection de la peau et des cheveux naturels ou sensibilisés contre le rayonnement ultraviolet, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau ou les cheveux une composition cosmétique telle que définie dans la revendication 5, 6, 7 ou 8, en une quantité efficace pour filter le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm.

17. Procédé de protection d'une composition cosmétique contre les rayons ultraviolets, caractérisé par le fait qu'il consiste à incorporer à cette composition au moins un diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole à titre d'agent filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, le diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole étant choisi dans le groupe constitué par:

a) les composés de formule:

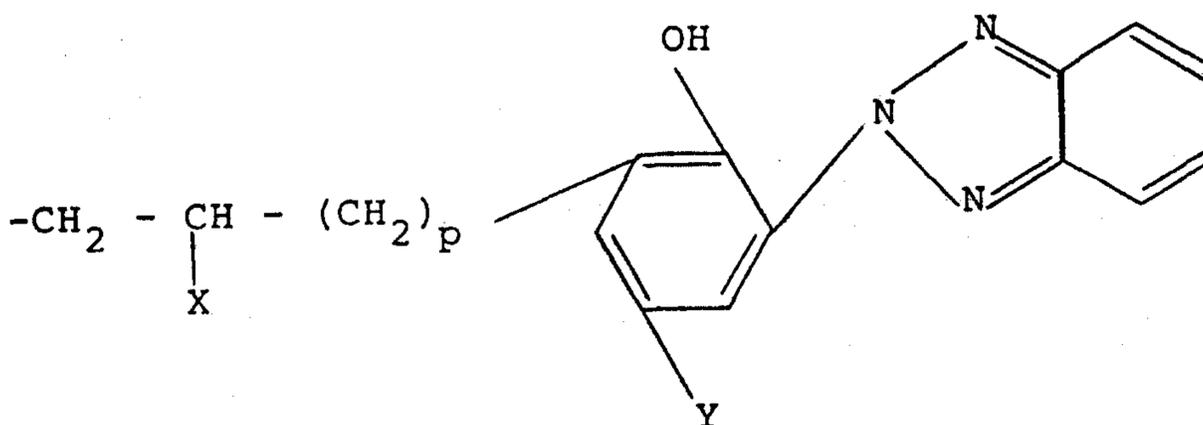


dans laquelle:

R, identiques ou différents, désignent des radicaux alkyle en C₁-C₁₀, phényle ou trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle,

B, identiques ou différents, désignent les radicaux R ou le radical A,

A est un radical de formule:

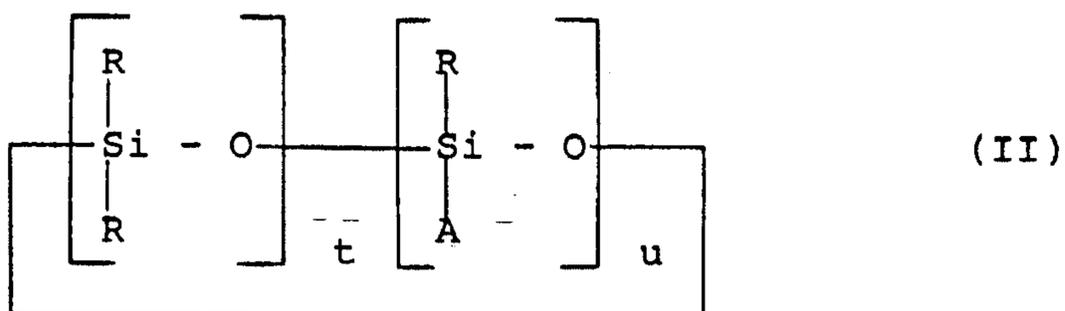


dans laquelle X représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, p représente un nombre entier compris entre 1 et 10 et Y représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₈,

r est un nombre choisi entre 0 et 200 inclusivement,

s est un nombre choisi entre 0 et 50 inclusivement et si s est 0, au moins l'un des deux symboles B désigne A; et

b) les composés de formule:



dans laquelle:

R et A ont les significations précitées,

u est un nombre compris entre 1 et 20 inclus, et

t est un nombre compris entre 0 et 20, t + u étant égal ou supérieur à 3, le diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole étant incorporé en une quantité efficace pour filtrer le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'on incorpore un diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole de formule (I) ou (II), statistique ou à blocs, présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes:

- R est un radical méthyle,
- B est un radical méthyle,
- Y est un radical méthyle,
- p = 1,
- X est un atome d'hydrogène ou un radical méthyl,
- r est compris entre 5 et 20 inclus,
- s est compris entre 2 et 15 inclus, et
- t + u est compris entre 3 et 10 inclus.

19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé par le fait que l'on incorpore un polydiméthylsiloxane à greffons allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole de formule (I) dans laquelle R et B désignent un radical méthyle, r = 5 et s = 5.

20. Procédé selon la revendication 18 ou 19, caractérisé par le fait que l'on incorpore un polydiméthylsiloxane à greffons allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phényl benzotriazole de formule (I) dans laquelle R et B désignent un radical méthyle, r = 8 et s = 9.

