

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 903 008

②① N° d'enregistrement national : **06 06032**

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/60** (2006.01), A 61 K 8/49, 31/70, A 61 Q 17/04, A 61 P 17/00

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 03.07.06.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 04.01.08 Bulletin 08/01.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : WILLEMIN CLAUDIE et CANDAU DIDIER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : NONY & ASSOCIES.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE ET/OU DERMATOLOGIQUE COMPRENANT AU MOINS UN FILTRE UV INSOLUBLE ET AU MOINS UN DERIVE C-GLYCOSIDE.

⑤⑦ L'invention concerne une composition cosmétique ou dermatologique comprenant dans un support cosmétiquement acceptable au moins un système filtrant les radiations UV, caractérisée par le fait qu'elle contient:
(a) au moins un filtre UV insoluble
(b) au moins un dérivé C-glycoside.

FR 2 903 008 - A1



L'invention concerne une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant dans un support cosmétiquement acceptable au moins un système filtrant les radiations UV contenant au moins un filtre UV insoluble et au moins un dérivé C-glycoside.

5 Il peut notamment s'agir d'une composition de soin et/ou de maquillage.

L'invention concerne également l'utilisation d'un dérivé C-glycoside dans une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant au moins un filtre UV insoluble, pour réduire le blanchiment et/ou pour améliorer l'étalement et le toucher après application.

10 Il est bien connu 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, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

15 On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, 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
20 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 photo toxiques ou photo allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

Au regard de cette nécessité de filtre les rayons UV-A et UV-B, il existe
25 actuellement des compositions cosmétiques protectrices de l'épiderme humain renfermant des filtres UV-A et UV-B. De manière générale, les compositions cosmétiques destinées à la photoprotection de la peau contiennent des filtres UV organiques et de filtres d'origine minérale qui fonctionnent selon leur nature chimique et leurs propriétés physiques, par absorption, réflexion ou diffusion du rayonnement UV.

30 Très souvent, il s'agit de combinaisons de filtres organiques liposolubles et/ou hydrosolubles associées à des pigments d'oxydes métalliques tels que le dioxyde de titane TiO_2 ou l'oxyde de zinc ZnO .

Pour atteindre des niveaux d'efficacité significatifs l'homme de l'art est couramment amené à introduire les agents photoprotecteurs en quantité importante et ce, d'autant plus que le niveau d'efficacité requis est élevé. A cet effet il est couramment fait usage des filtres insolubles minéraux ou organiques qui présentent l'avantage de combiner
5 les propriétés d'absorption et de diffusion/réflexion pour augmenter les indices de protection.

Si l'introduction des ces filtres minéraux permet effectivement d'améliorer de façon significative le niveau d'efficacité des produits les contenant, ils présentent également une fâcheuse tendance à augmenter l'aspect de blanchiment à l'application de la
10 composition, à provoquer des sensations de rêcheur et de dessèchement sur la peau dans le cas d'une utilisation importante et régulière des produits.

On connaît également dans l'art antérieur des filtres UV organiques insolubles micronisés de taille moyenne de particule allant de 10 nm à 2 μ m qui présentent l'avantage d'être plus efficaces que leurs homologues solubles comportant le même
15 groupe chromophore à un taux équivalent. Ce type de filtres UV est notamment décrit dans les demandes de brevet EP 746 305 et EP 893 119. Cependant, certaines formulations solaires contenant ce type de filtre ont tendance à être difficiles à étaler et après application à rendre la peau rêche et à laisser un film résiduel blanc.

20 Or le consommateur recherche de plus en plus des produits efficaces mais aussi présentant une grande facilité d'application et un confort prolongé dans le temps.

Ainsi, le besoin subsiste toujours de disposer de compositions apportant de bonnes performances cosmétiques d'efficacité, tout en ayant un agrément cosmétique d'utilisation et d'application important notamment dans le cas des produits contenant des
25 agents photoprotecteurs tels que les filtres insolubles organiques ou minéraux.

Les sucres et dérivés du sucre sont des produits déjà mis à profit à des fins diverses pour la formulation de compositions cosmétiques destinées tant au soin de la peau qu'au soin et/ou lavage des fibres kératiniques.

30 En particulier, certains dérivés C-glycosides sont déjà connus pour manifester des propriétés biologiques intéressantes, en particulier pour lutter contre le vieillissement de l'épiderme et/ou contre le dessèchement de la peau. De tels composés sont notamment décrits dans le document WO 02/051828.

De manière inattendue, les inventeurs ont découvert que les inconvénients précités des compositions filtrantes pouvaient être résolus en utilisant dans ces compositions photoprotectrices, un dérivé C-glycoside.

5 Les compositions photoprotectrices ainsi obtenues présentent un bon étalement, et après application un meilleur toucher, à savoir un film résiduel non brillant, non collant, ledit film résiduel étant de meilleure qualité, notamment non rêche. De plus, le phénomène de blanchiment parasite classiquement observé avec les filtres solaires insolubles est atténué.

10 On constate par ailleurs que les compositions antisolaires classiques à base de filtres UV insolubles, après application sur la peau, conduisent à une distribution irrégulière, non homogène voire grossière des filtres UV insolubles sur la peau, ce qui peut nuire à la qualité de l'effet de protection global recherché. Cette mauvaise répartition que l'on constate à la surface de la peau est souvent liée au fait qu'il existe, au niveau de l'émulsion un manque substantiel d'homogénéité après application.

15

Les inventeurs ont également constaté de façon surprenante que les compositions solaires contenant au moins un filtre UV insoluble et au moins un dérivé C-glycoside permettent d'obtenir un facteur de protection élevé, du fait de la meilleure répartition des filtres sur la peau. Ces compositions présentent en outre une bonne
20 rémanence à l'eau, à la transpiration et aux lavages ainsi qu'une bonne persistance dans le temps.

Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé une composition aqueuse cosmétique et/ou dermatologique comprenant dans un support cosmétiquement acceptable au moins un système filtrant les
25 radiations UV, caractérisée par le fait qu'elle contient :

- (a) au moins un filtre UV insoluble, et
- (b) au moins un dérivé C-glycoside.

Au sens de l'invention, on entend désigner par « composition aqueuse » toute
30 composition comprenant au moins 5 % en poids d'eau et de préférence de 5 % à 99 % en poids d'eau et encore plus préférentiellement de 20 % à 99 % en poids d'eau, par rapport au poids total de la composition.

Un autre objet de l'invention est une composition anhydre cosmétique et/ou dermatologique comprenant dans un support cosmétiquement acceptable au moins un système filtrant les radiations UV, caractérisée par le fait qu'elle contient :

- 5 (a) au moins un filtre UV insoluble, et
 (b) au moins un dérivé C-glycoside.

Au sens de l'invention, on entend désigner par « composition anhydre » toute composition comprenant moins de 5 % en poids d'eau et plus préférentiellement moins de 1 % en poids d'eau, par rapport au poids total de la composition.

10

Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un dérivé C-glycoside dans une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant dans un support cosmétiquement acceptable au moins un filtre UV insoluble, dans le but de réduire le blanchiment et/ou d'améliorer l'étalement et le toucher après application.

15

Dans la suite de la présente description, on entend par « système filtrant les radiations UV » un agent filtrant les radiations UV constitué soit d'un composé organique ou minéral unique filtrant les radiations UV soit un mélange de plusieurs composés organiques ou minéraux filtrant les radiations UV, par exemple un mélange comprenant un filtre UV-A et un filtre UV-B.

20

Dans la suite de la présente description, on entend par « filtre UV insoluble », au sens de la présente invention, un composé organique ou minéral filtrant les radiations UV ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 0,1 % en poids et une solubilité inférieure à 1 % en poids dans la plupart des solvants organiques comme l'huile de paraffine, les benzoates d'alcools gras et les triglycérides d'acides gras, par exemple le Miglyol® 812 commercialisé par la société DYNAMIT NOBEL. Cette solubilité, définie à 70 °C comme la quantité de produit en solution dans le solvant à l'équilibre avec un excès de solide en suspension, peut facilement être évaluée au laboratoire.

25

30

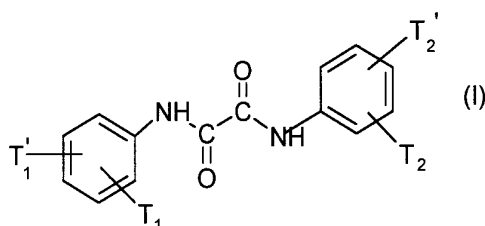
Au sens de la présente invention, le ou les filtre(s) UV insoluble(s) sont choisis parmi les filtres insolubles organiques, les filtres insolubles minéraux et leurs mélanges.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

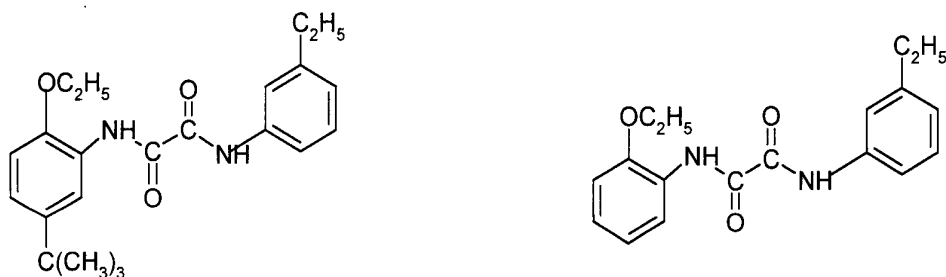
FILTRES INSOLUBLES ORGANIQUES

Le ou les filtre(s) UV insoluble(s) organique(s) comportant au moins un groupe absorbant le rayonnement UV peuvent être choisis notamment parmi les filtres UV insolubles organiques de type oxalanilide, triazine, benzotriazole, amide vinylique, cinnamide, benzazole, benzofuranne, arylvinylidène-cétone, amide d'acrylonitrile, sulfonamide d'acrylonitrile, carbamate d'acrylonitrile ou phénylène-bis-benzoxazinone.

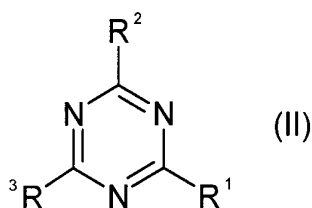
Parmi les filtres UV insolubles organiques de type oxalanilide, on peut citer ceux répondant à la formule :



dans laquelle T_1 , T_1' , T_2 et T_2' , représentent chacun indépendamment un radical alkyle en C_1 - C_8 ou un radical alcoxy en C_1 - C_8 . Ces composés sont décrits dans la demande de brevet WO 95/22959. A titre d'exemples, on peut citer les produits commerciaux TINUVIN[®] 315 et TINUVIN[®] 312 vendus par la Société CIBA-GEIGY correspondant respectivement aux formules :



Les filtres UV insolubles organiques de type triazine répondent à la formule générale suivante :



dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un groupe phényle, phénoxy ou pyrrolo non substitué ou portant chacun indépendamment un, deux ou trois substituants choisis parmi -OH, alkyle en C_1 - C_{18} , alcoxy en C_1 - C_{18} , carboxy(alkyle en

C₁₋₁₈), cycloalkyle en C₅-C₈, méthylbenzylidène-camphre, $-(CH=CR')_n(CO)-OR^4$ où R' représente un atome d'hydrogène, un groupe cyano ou un groupe COOR⁴, avec R⁴ = alkyle en C₁-C₁₈ ou cinnamyle, et n vaut 0 ou 1.

Ces composés sont décrits dans WO 97/03643, GB 2286774, EP 743309,
5 WO 98/22447, GB 2319523 et EP-A-0 790 243.

On citera plus particulièrement les composés suivants :

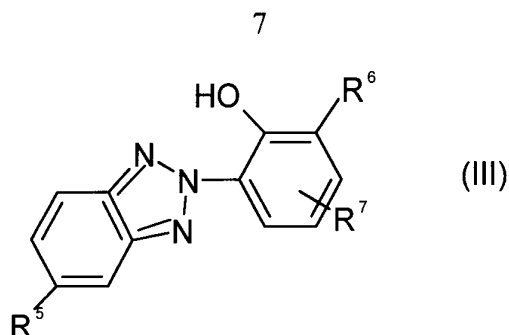
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine,
- 10 - la 2,4,6-tris(α-cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.

Parmi les filtres UV insolubles organiques de type triazine utilisables pour la présente invention, on peut encore mentionner les dérivés insolubles de s-triazine, portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles tels que ceux décrits dans la
15 demande WO 98/25922.

Parmi ces composés, on peut citer plus particulièrement la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl)-phenyl-amino]-s-triazine et la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl)-phényl-amino]-s-triazine.

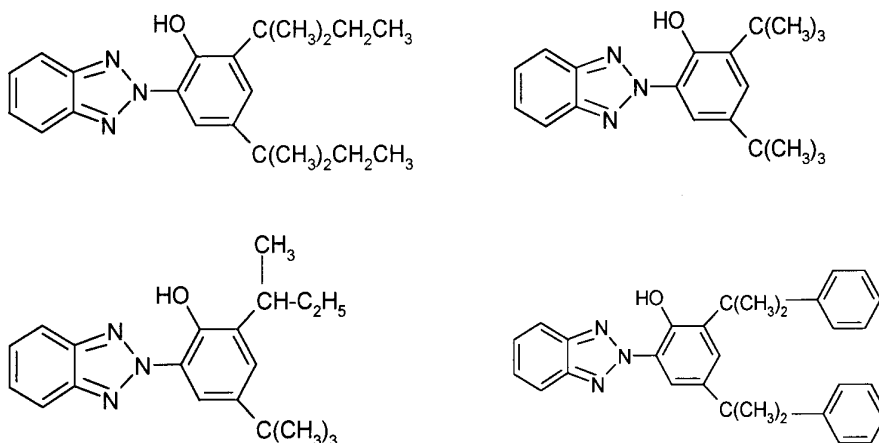
20 Parmi les filtres UV insolubles organiques de type triazine utilisables pour la présente invention, on peut encore mentionner les dérivés insolubles de s-triazine, les filtres triazines symétriques décrits dans le brevet US 6 225 467, la demande WO 2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symetrical Triazine Derivatives » IP.COM Journal, IP.COM INC WEST HENRIETTA, NY, US
25 (20 septembre 2004), notamment les 2,4,6-tris-(biphényl)-1,3,5-triazines (en particulier la 2,4,6-tris(biphenyl-4-yl-1,3,5-triazine) et la 2,4,6-tris(terpehnyl)-1,3,5-triazine qui est repris dans les demandes de brevet WO 06/035000, WO 06/034982, WO 06/034991, WO 06/035007, WO 2006/034992, WO 2006/034985).

Parmi les filtres UV insolubles organiques de type benzotriazole, on peut citer
30 ceux de formule (III) ci-dessous, décrits par exemple dans la demande internationale WO 95/22959 :



dans laquelle R^5 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{18} , R^6 et R^7 , identiques ou différents, désignent chacun indépendamment un radical alkyle en C_1 - C_{18} éventuellement substitué par un groupe phényle.

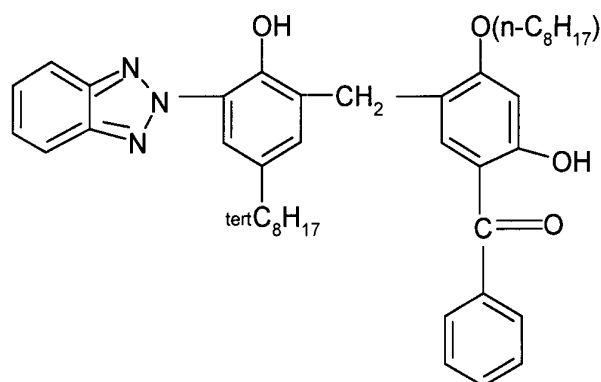
- 5 A titre d'exemples de composés de formule (III), on peut citer les produits commerciaux TINUVIN[®] 328, 320, 234 et 350 de la Société CIBA-GEIGY correspondant respectivement aux formules suivantes :



- 10 et les filtres insolubles de type polytriazinique comme mentionné dans le brevet FR 2861075.

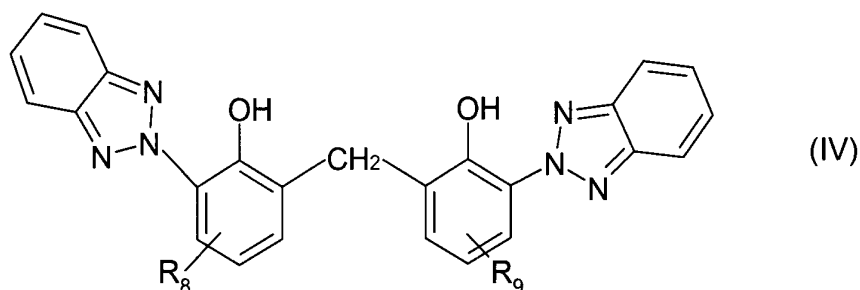
- Parmi les filtres UV insolubles organiques de type benzotriazole, on peut encore citer les composés décrits dans les brevets US 5687521, US 5687521, US 5373037, US 5362881, et parmi eux en particulier le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl]-diphénylméthane de formule :
- 15

8



vendu sous le nom MIXXIM® PB30 par la société FAIRMOUNT CHEMICAL.

D'autres filtres UV insolubles organiques de type benzotriazole sont les dérivés de méthylène-bis-(hydroxyphénylbenzotriazole) de structure suivante :



5

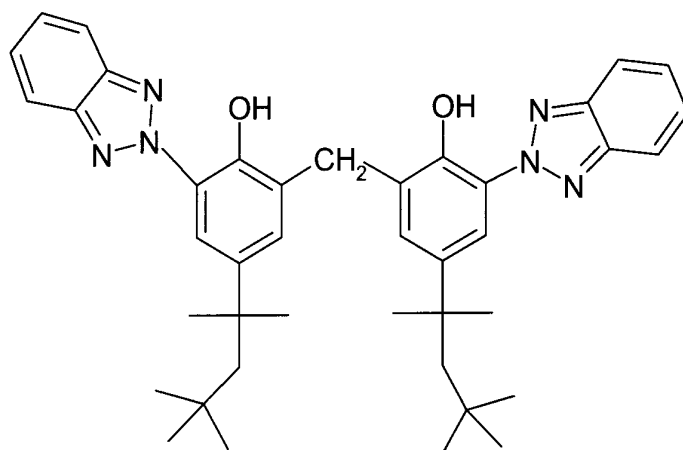
dans laquelle R^8 et R^9 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle en C_1 - C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1 - C_4 , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou aryle. Ces composés sont connus et sont décrits dans les demandes US 5237071, US 5166355, GB-A-2 303549, DE 19726184 et EP-A-893119.

10

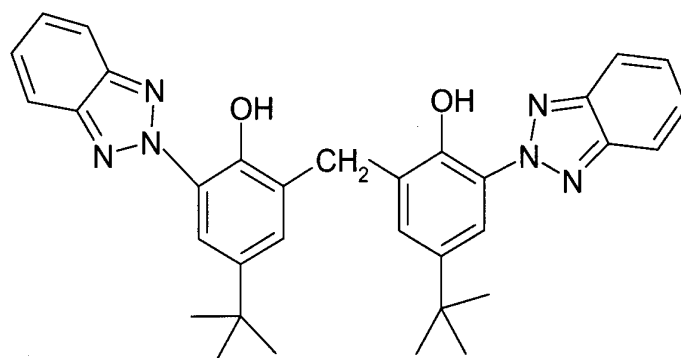
Dans la formule (IV) définie ci-dessus, les groupes alkyle en C_1 - C_{18} peuvent être linéaires ou ramifiés et sont par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, tert-octyle, n-amyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, iso-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, tétradécyle, hexydécyle, ou octadécyle ; les groupes cycloalkyle en C_5 - C_{12} sont par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle ; les groupes aryle sont par exemple phényle, benzyle.

15

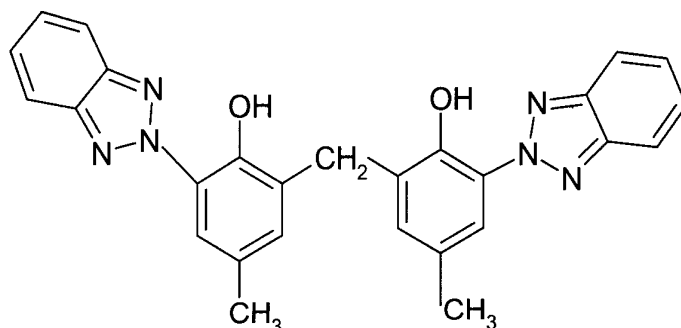
Parmi les composés de formule (IV), on préfère plus particulièrement ceux de structure suivante :



composé (a)



composé (b)



composé (c)

5

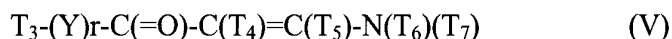
Le composé (a) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] est vendu sous forme solide sous le nom MIXXIM[®] BB/100 par le société FAIRMOUNT CHEMICAL et sous forme micronisée sous le nom TINOSORB[®] M par la société par CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

10

Le composé (c) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(methyl)phénol] est vendu sous forme solide sous le nom MIXXIM[®] BB/200 par le société FAIRMOUNT CHEMICAL.

Parmi les filtres insolubles organiques du type amide vinylique, on peut citer par exemple les composés de formule (V) qui sont décrits dans la demande

15 WO 95/22959 :



dans laquelle T_3 est un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 , ou un groupe
 5 phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux choisis parmi OH, alkyle
 en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_8 ou $-C(=O)-OT_8$ où T_8 représente un groupe alkyle en C_1-C_{18} ;
 T_4 , T_5 , T_6 et T_7 représentent chacun indépendamment un radical alkyle en C_1-C_{18} , de
 préférence en C_1-C_5 , ou un atome d'hydrogène ; Y représente un groupe $-NH-$ ou un
 atome d'oxygène et r vaut 0 ou 1.

10

Parmi ces composés, on citera plus particulièrement :

la 4-octylamino-3-pentèn-2-one ;

le 3-octylamino-2-buténoate d'éthyle ;

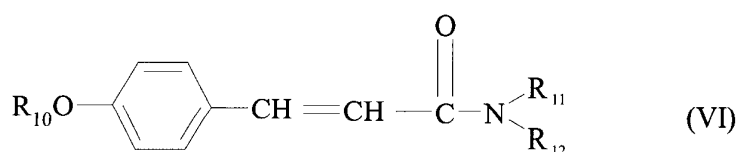
la 3-octylamino-1-phényl-2-butèn-1-one et

15

la 3-dodécylamino-1-phenyl-2-butèn-1-one.

Parmi les filtres insolubles organiques de type cinnamide, on peut citer les
 composés tels que ceux décrits dans la demande WO 95/22959 et répondant à la formule
 suivante :

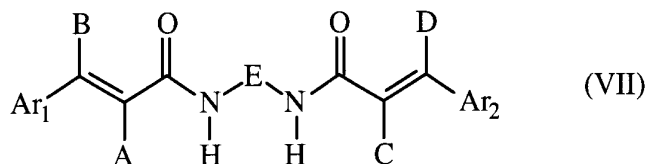
20



dans laquelle

- R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 de préférence
 25 méthyle ou éthyle,
- R_{11} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , de préférence
 méthyle ou éthyle,
- R_{12} représente un groupe $-(CONH)s$ -phényle où s vaut 0 ou 1 et le groupe phényle
 peut être substitué par un, deux ou trois groupes choisis parmi OH, alkyle en C_1-C_{18} ,
 30 alcoxy en C_1-C_8 ou $-C(=O)-OR_{13}$ où R_{13} est un alkyle en C_1-C_{18} , et plus préférentiellement
 R_{12} représente un groupe phényle, 4-méthoxyphényle ou phénylaminocarbonyle.

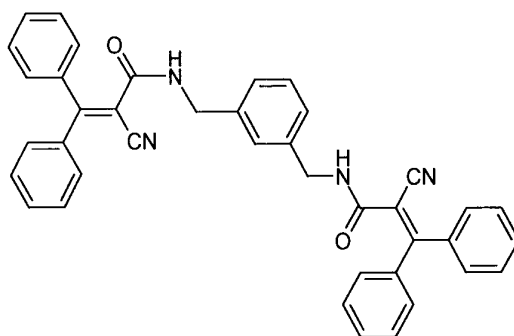
On peut également citer les dimères -disubstitués]θQbis-[cinnamides, décrits par exemple dans le brevet US 5 888 481, de structure :



5

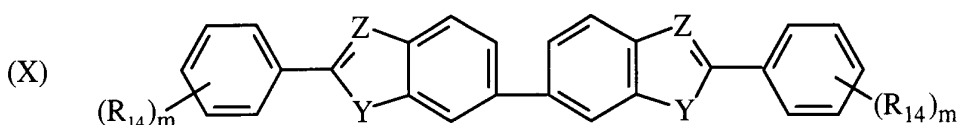
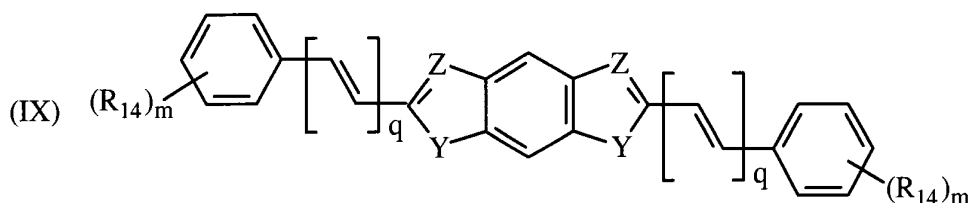
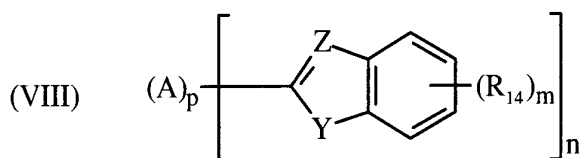
dans laquelle

- Ar₁ et Ar₂, identiques ou différents, représentent chacun un radical phényle, un hétérocycle aromatique, un groupe à noyau phényle condensé ou un groupe à hétérocycle aromatique condensé, et peuvent porter un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
 - B et D, différents d'un atome d'hydrogène, représentent chacun indépendamment un radical organique,
 - A et C représentent chacun indépendamment un radical organique, et
 - E représente un radical organique divalent,
- 15 à l'exclusion des composés pour lesquels Ar₁ et Ar₂ représentent tous les deux un groupe phényle portant un substituant –OR où R représente un atome d'hydrogène ou un radical organique, A et C représentent tous les deux un groupe cyano, B et D représentent tous les deux un groupe alkyle ou alcényle en C₁-C₃₅, et E représente un radical organique divalent,
- 20 et en particulier le composé de structure :



- Parmi les filtres insolubles organiques du type benzazole, on peut citer ceux
- 25 répondant à l'une des formules suivantes :

12



dans lesquelles

chacun des symboles Y représente indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ou

5 un groupe NR_{15} ,

chacun des symboles Z représente indépendamment un atome d'azote ou un groupe CH,

chacun des symboles R_{14} représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1 - C_8 , linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium, ou un groupe alcoxy en C_1 - C_8 , linéaire ou ramifié,

10 chacun des nombres m vaut indépendamment 0, 1 ou 2,

n représente un nombre entier compris entre 1 et 4 inclus,

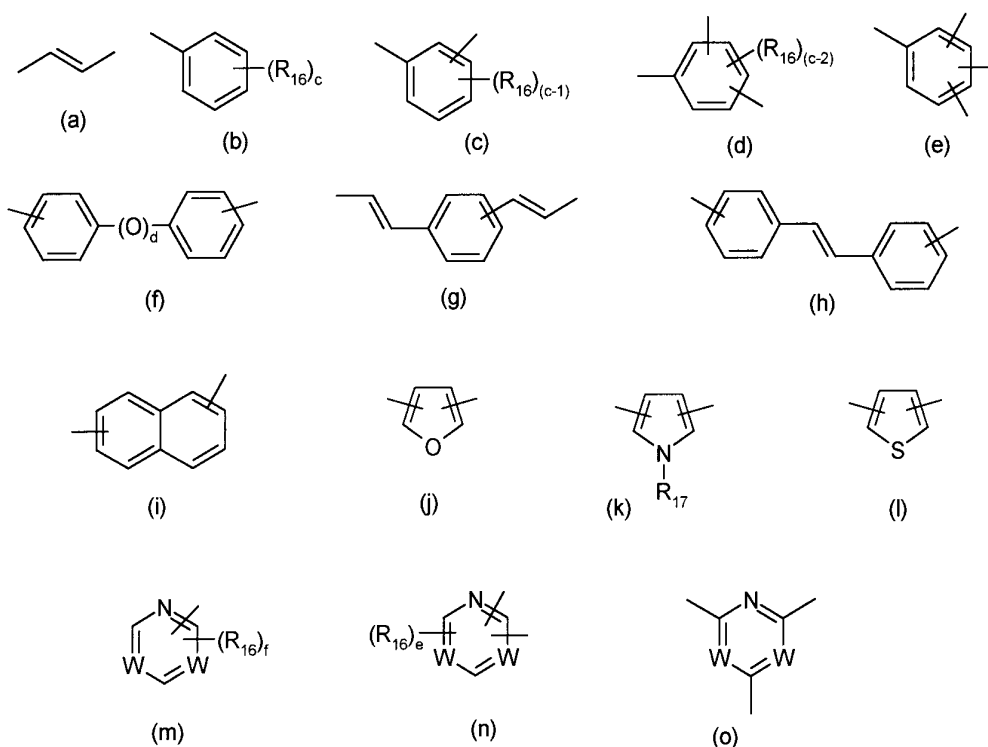
p est égal à 0 ou 1,

chacun des nombres q est égal indépendamment à 0 ou 1,

chacun des symboles R_{15} représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe

15 benzyle ou alkyle en C_1 - C_8 , linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium,

A représente un radical de valence n choisi parmi ceux de formules :



dans lesquelles chacun des symboles R_{16} représente indépendamment un atome d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, ou hydroxy,

R_{17} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, $c = 0 - 4$, $d = 0 - 3$, $e = 0$ ou 1 et $f = 0 - 2$.

Ces composés sont notamment décrits dans les brevets DE 676 103 et CH 350763, le brevet US 5501850, le brevet US 5961960, la demande de brevet EP 0 669 323, le brevet US 5518713, le brevet US 2463264, l'article du J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 – 5708, 1957, l'article publié dans J. Am. Chem. Soc., 82, 609 – 611, 1960, la demande de brevet EP 0 921 126 et la demande de brevet EP 0712855.

A titre d'exemples de composés préférés de formule (VIII) de la famille des 2-arylbenzazoles, on peut mentionner le 2-benzoxazol-2-yl-4-méthylphénol, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-4-méthoxyphénol ou le 2-benzothiazol-2-ylphénol, ces composés pouvant être préparés par exemple selon les procédés décrits dans le brevet CH 350 763.

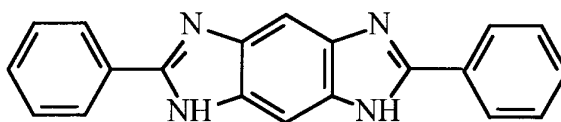
A titre d'exemples de composés préférés de formule (VIII) de la famille des benzimidazolylbenzazoles, on citera le 2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5',6,6'-tétraméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-

benzoxazole et le N,N'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans les brevets US 5961960 et US 2463264.

A titre d'exemples de composés préférés de formule (VIII) de la famille des phénylène-benzazoles, on citera le 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(benzimidazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(N-2-éthylhexyl-2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle), ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans le brevet US 2 463 264 et dans les publications J. Am. Chem. Soc., 82, 609 (1960) et J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708 (1957).

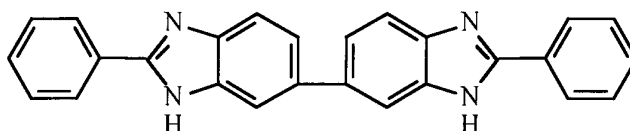
A titre d'exemples de composés préférés de formule (VIII) de la famille des benzofuranyl-benzoxazoles, on citera le 2-(2-benzofuranyl)-benzoxazole, le 2-(benzofuranyl)-5-méthylbenzoxazole et le 2-(3-méthyl-2-benzofuranyle)-benzoxazole, ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans le brevet US 5518713.

Comme composés préférés de formule (IX), on peut citer par exemple le 2,6-diphényl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d;4,5-d']-diimidazole correspondant à la formule :



ou le 2,6-distyryl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d ; 4,5-d']-diimidazole ou encore le 2,6-di(p-tert-butylstyryl)-1,7-dihydrobenzo[1,2-d ; 4,5-d']-diimidazole, qui peuvent être préparés selon les procédés décrits dans la demande EP 0 669 323.

Comme composé préféré de formule (X), on peut citer le 5,5'-bis-[(phényl-2)-benzimidazole] de formule :

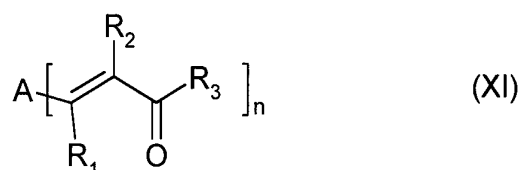


dont la préparation est décrite dans J. Chim. Phys., 64, 1602 (1967).

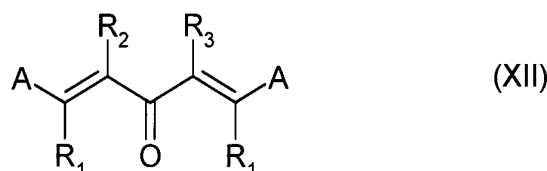
Parmi ces composés insolubles organiques filtrant le rayonnement UV, on préfère tout particulièrement le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)benzoxazole, le 6-méthoxy-2,2'-

bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle).

- 5 Une autre famille de filtres insolubles est celle des arylvinylène-cétones choisies parmi celles correspondant à l'une des formules (XI) et (XII) suivantes :



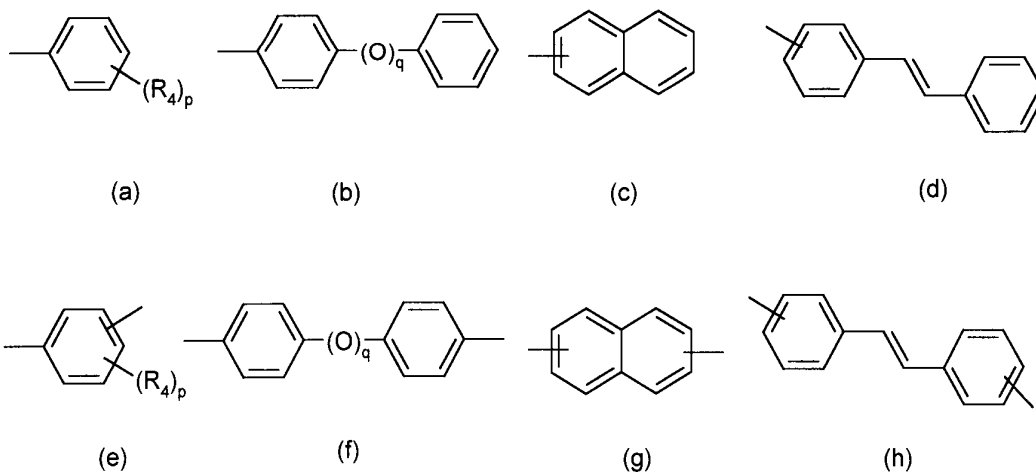
10



dans lesquelles :

$n = 1$ ou 2 ,

- 15 A, dans la formule (XI) lorsque $n = 1$ ou dans la formule (XII), est un radical aryle choisi parmi les formules (a) à (d) suivantes, ou dans la formule (XI) lorsque $n=2$, est un radical choisi parmi les formules (e) à (h) suivantes :



- 20 dans lesquelles :

chacun des symboles R_4 représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1 - C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de

silicium, un groupe alcoxy en C₁-C₆, linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxycarbone en C₁-C₅, linéaire ou ramifié, ou un groupe alkylsulfonamide en C₁-C₆, linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium ou une fonction aminoacide,

5 p représente un nombre entier compris entre 0 et 4 inclus,

q représente 0 ou 1,

R₁ représente l'hydrogène ou un groupe OH,

R₂ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe cyano, un groupe alkylsulfonyl en

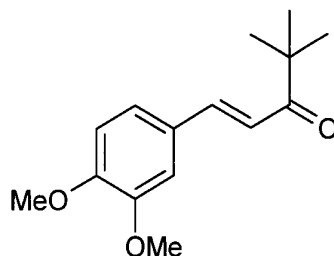
10 C₁-C₆, un groupe phénylsulfonyl,

R₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium ou un groupe phényle pouvant former un bicyclic et éventuellement substitué par un ou deux radicaux R₄,

ou R₂ et R₃ forment ensemble un reste hydrocarboné en C₂-C₁₀ monocyclique, bicyclique
15 ou tricyclique, éventuellement interrompu par un ou des atomes d'azote, de soufre et d'oxygène et pouvant contenir un autre carbonyl, et éventuellement substitué par un groupe alkylsulfonamide en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, et contenant éventuellement un atome de silicium ou une fonction aminoacide ; à condition que lorsque n=1, R₂ et R₃ ne forment pas un noyau camphre.

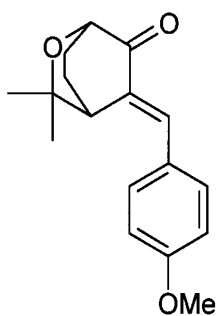
20 A titre d'exemples de composés de formule (XI) dans laquelle n=1, insolubles, filtrant le rayonnement UV, on peut mentionner les familles suivantes :

Styryl Cétone (Kao JP 04 134 042) telle que la 1-(3,4-diméthoxy-phényl)-4,4-diméthyl-pent-1-èn-3-one :

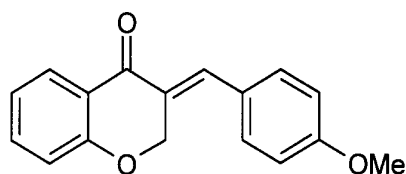


25 Benzylidène Cinéole (E. Mariani et al, 16th IFSCC Congress, New York (1990)) tel la 1,3,3-triméthyl-5-(4-méthoxy-benzylidène)-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octan-6-one :

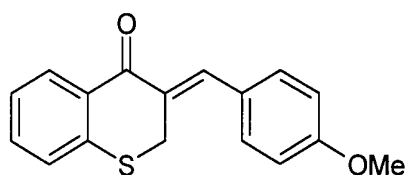
17



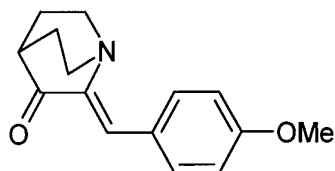
Benzylidène Chromanone (Kao JP 04 134 043) telle que la 3-(4-méthoxy-benzylidène)-2,3,4a,8a-tétrahydro-chromèn-4-one :



- 5 Benzylidène Thiochromanone (Kao JP 04 134 043) telle que la 3-(4-méthoxy-benzylidène)-2,3,4a,8a-tétrahydro-chromèn-4-thione :

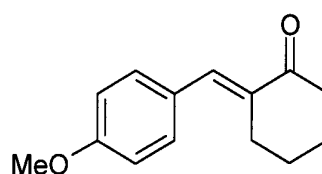
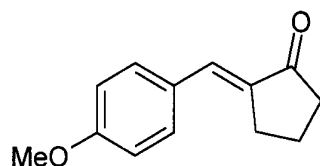


Benzylidène Quinuclidinone (Merck EP 0 576 974) telle que la 4-méthoxy benzylidène-1-aza-bicyclo[2.2.2]octan-3-one :



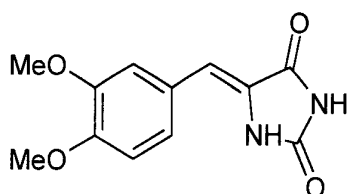
10

Benzylidène Cycloalcanone (Henkel FR 2 395 023) telle que les 2-(4-méthoxy-benzylidène)-cyclopentanone et 2-(4-méthoxy-benzyl-idène)-cyclohexanone :

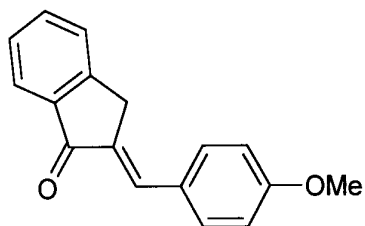


15

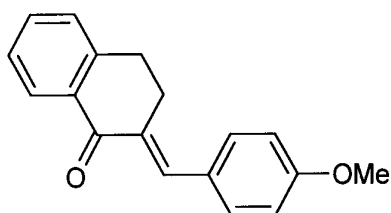
Benzylidène Hydantoïne (Ajinomoto JP 01 158 090) telle que la 5-(3,4-diméthoxy-benzylidène)-imidazolidine-2,4-dione :



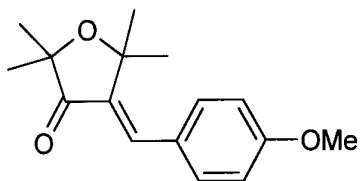
Benzylidène Indanone (Kao JP 04 134 043) telle que la 2-(4-méthoxy-benzylidène)-indan-1-one :



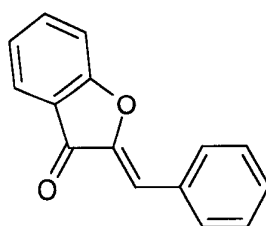
5 Benzylidène Tétralone (Kao JP 04 134 043) telle que la 2-(4-méthoxy-benzylidène)-3,4-dihydro-2H-naphthalen-1-one :



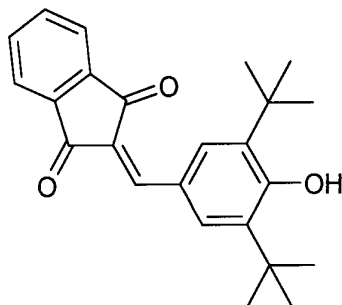
Benzylidène Furanone (L'Oréal EP 0 390 683) telle que la 4-(4-méthoxy-benzylidène)-2,2,5,5-tétraméthyl-dihydro-furan-3-one :



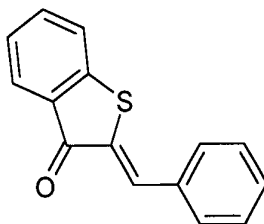
10 Benzylidène Benzofuranone (Kao JP 04 134 041) telle que la 2-benzylidène-benzofuran-3-one :



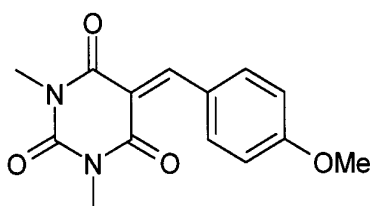
Benzylidène Indanedione telle que la 2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylidène)-indan-1,3-dione :



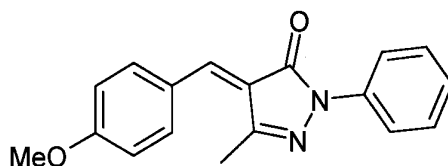
Benzylidène Benzothiofuranone (Kao JP 04,134,043) telle que la 2-benzylidène-benzo[b]thiophen-3-one :



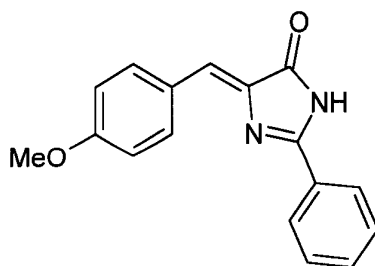
5 Benzylidène Barbiturique tel que la 5-(4-méthoxy-benzylidène)-1,3-diméthyl-pyrimidine-2,4,6-trione :



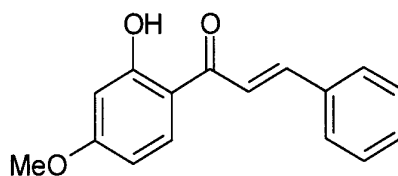
Benzylidène Pyrazolone telle que la 4-(4-méthoxy-benzylidène)-5-méthyl-2-phényl-2,4-dihydro-pyrazol-3-one :



10 Benzylidène Imidazolone telle que la 5-(4-méthoxy-benzylidène)-2-phényl-3,5-dihydro-imidazol-4-one :

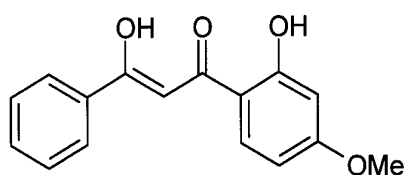


Chalcone telle que la 1-(2-hydroxy-4-méthoxy-phényl)-3-phényl-propène :



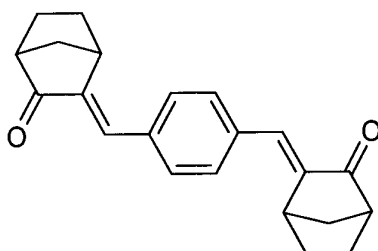
15 Benzylidène One (forme tautomère filtrante des dibenzoylméthanes ; L'Oréal FR 2 506 156) telle que la 3-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-méthoxy-phényl)-3-phényl-propène :

20

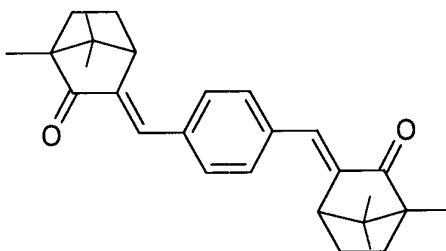


A titre d'exemples de composés de formule (XI) dans laquelle $n=2$, insolubles et filtrant le rayonnement UV, on peut mentionner les familles suivantes :

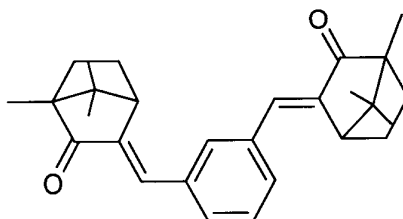
- 5 Phénylène bis méthylidène-nor-camphre (Merck EP 0 693 471) tel que la 1,4-phénylène-bis-{3-méthylidène-bicyclo[2.2.1]heptan-2-one} :



Phénylène bis méthylidène camphre (L'Oréal FR 2 528 420) telle que la 1,4-phénylène-bis-{3-méthylidène-1,7,7-triméthyl-bicyclo [2.2.1]heptan-2-one} :

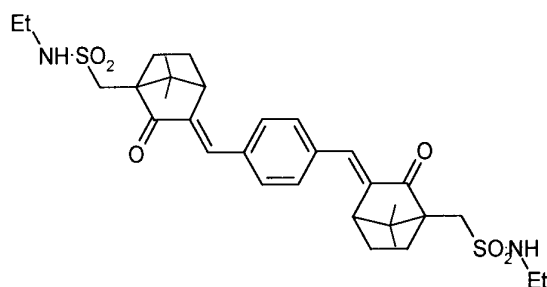


- 10 ou la 1,3-phénylène-bis-{3-méthylidène-1,7,7-triméthyl-bicyclo [2.2.1]heptan-2-one} :

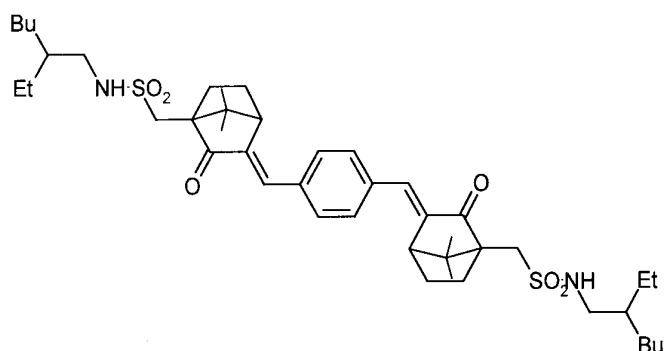


- 15 Phénylène bis méthylidène camphre sulfonamide (L'Oréal FR 2 529 887) tel le 1,4-phénylène-bis-3,3'-méthylidène camphre-10,10'-sulfonamide d'éthyle ou de 2-éthylhexyle :

21

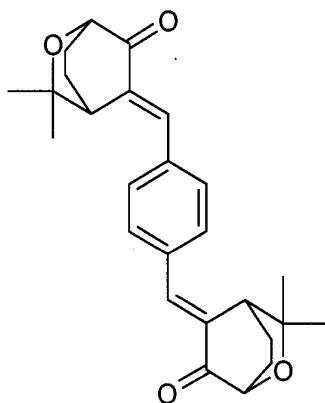


ou



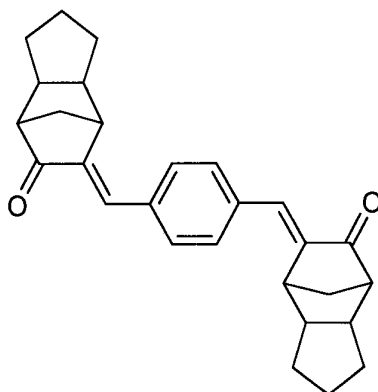
5

Phénylène bis méthylidène cinéole (E. Mariani et al, 16th IFSCC Congress, New York (1990)) tel la 1,4-phénylène-bis-{5-méthylidène-3,3-diméthyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octan-6-one} :

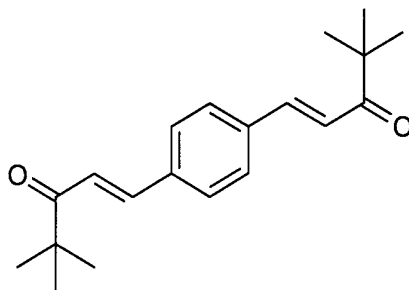


10

Phénylène bis méthylidène cétotricyclodécane (Merck EP 0 694 521) tel la 1,4-phénylène-bis-(octahydro-4,7-méthano-6-indèn-5-one) :

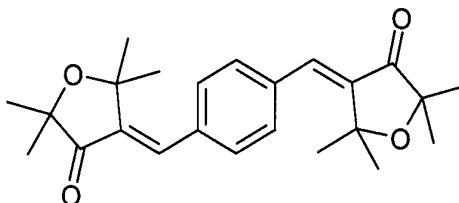


Phénylène bis alkylène cétone (Kao JP 04 134 041) telle que la 1,4-phénylène-bis-(4,4-diméthyl-pent-1-èn-3-one) :

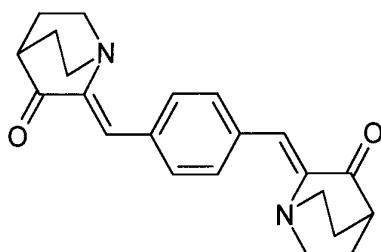


5

Phénylène bis méthylidène furanone (L'Oréal FR 2 638 354) telle que la 1,4-phénylène-bis-(4-méthylidène-2,2,5,5-tétraméthyl-dihydrofuran-3-one) :



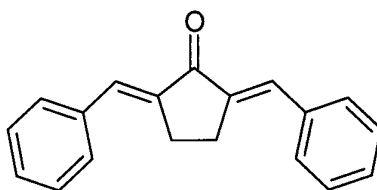
10 Phénylène bis méthylidène quinuclidinone (Merck EP 0 714 880) telle que la 1,4-phénylène-bis-{2-méthylidène-1-aza-bicyclo [2.2.2]octan-3-one}:



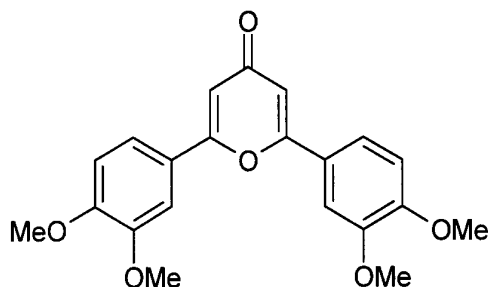
A titre de composés de formule (XII), on peut mentionner les familles suivantes :

- bis benzylidène cycloalcanone telle que la 2,5-dibenzylidène-cyclopentanone :

23

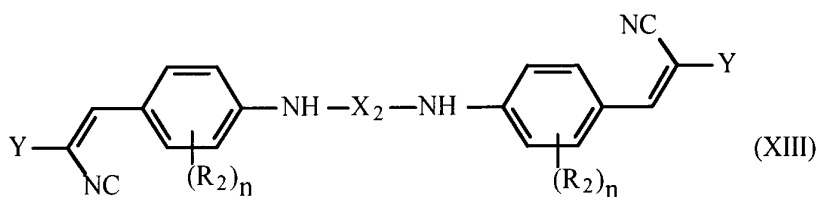


gamma pyrone (Kao JP 04 290 882) telle que la 2,6-bis-(3,4-diméthoxy-phényl)-pyran-4-one :



5

Une autre famille de filtres insolubles utilisables dans la présente invention sont les dérivés amides, sulfonamides et carbamate d'acrylonitrile correspondant à la formule suivante



10

dans laquelle :

X_2 représente un radical divalent de formule $-(C=O)-R'_3-(C=O)-$,
 $-SO_2-R''_3-SO_2-$ ou $-(C=O)-O-R''_3-O-(C=O)-$,

15 Y représente un radical $-(C=O)-R_4$ ou $-SO_2R_5$,

R_2 représente un groupe alkyle en C1-C8, linéaire ou ramifié,
 n vaut 0, 1 ou 2,

R'_3 représente une simple liaison ou R''_3

20 R''_3 représente un radical divalent alkylène en C1-C30 ou alcénylène en C3-C30, linéaire ou ramifié, pouvant porter un ou plusieurs substituants hydroxyle et pouvant contenir, dans la chaîne carbonée, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de silicium,

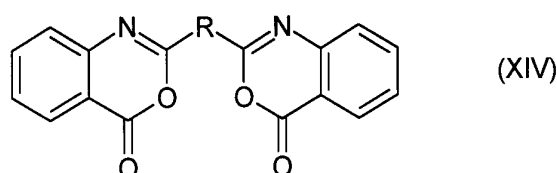
R_4 représente un radical $-OR_6$ ou $-NHR_6$,

R_5 représente un radical alkyle en C_1-C_{30} , linéaire ou ramifié, ou un noyau phényle pouvant être substitué par des radicaux alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 ,

R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_{30} ou alcényle en C_3-C_{30} , linéaire ou ramifié, pouvant porter un ou plusieurs substituants hydroxyle et pouvant contenir, dans la chaîne carbonée, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de silicium.

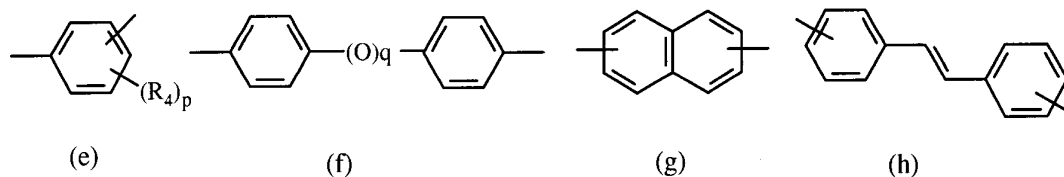
Bien que dans la formule (XIII) ci-dessus, seuls soient représentés les isomères dans lesquelles le substituant cyano est en position cis par rapport au substituant para-amino-phényle, cette formule doit être comprise comme englobant également les isomères trans correspondants pour chacune des deux double liaisons et de façon indépendante, les substituants cyano et para-amino-phényle peuvent être en configuration cis ou trans l'un par rapport à l'autre.

Une autre famille de filtres insolubles organiques utilisables selon la présente invention est formée par les dérivés de phénylène-bis-benzoxazinone de formule :



dans laquelle R représente un reste aromatique divalent choisi parmi les formules (e) à (h) suivantes :

20



dans lesquelles :

chacun des symboles R_4 représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxy en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxycarbonyle en C_1-C_5 , linéaire ou ramifié, ou un groupe alkylsulfonamide en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium ou une fonction aminoacide,

p représente un nombre entier compris entre 0 et 4 inclus,

q représente 0 ou 1.

A titre d'exemples de composés de formule (XIV), insolubles, filtrant le rayonnement UV, on peut mentionner les dérivés suivants :

- 5 2,2'-p-phénylène bis(3,1-benzoxazin-4-one), produit commercial CYASORB® UV-3638 de la société CYTEC,
 2,2'-(4,4'-biphénylène) bis (3,1-benzoxazin-4-one),
 2,2'-(2,6-naphthylène) bis (3,1-benzoxazin-4-one).

- 10 Une autre famille particulière de filtres insolubles organiques sont les sels de métaux polyvalents (par exemple Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} ou Zr^{4+}) de filtres organiques sulfonés ou carboxylés tels que les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzylidène-camphre tels que ceux décrits dans la demande FR-A 2 639 347,
 15 dans la demande EP-A-893 119, et les sels de métaux polyvalents de dérivés d'acide cinnamique tels que ceux décrits dans la demande JP-87 166 517.

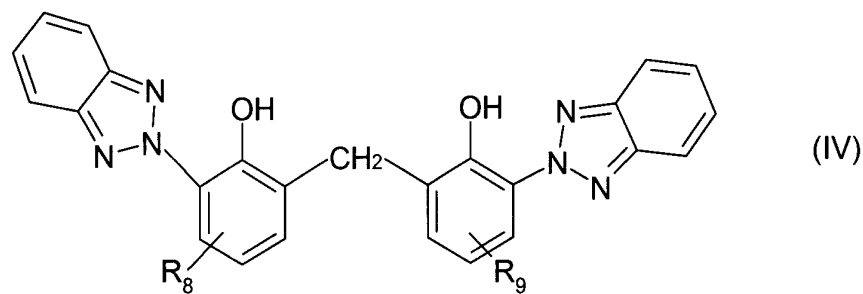
On peut également citer les complexes de métaux ou d'ammonium ou d'ammonium substitué de filtres organiques UV-A et/ou UV-B tels que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 93/10753, WO 93/11095 et WO 95/05150.

20

On peut de préférence choisir les filtres organiques insolubles de type triazine ou de type benzotriazole.

- 25 Parmi les filtres insolubles triazine, on peut plus préférentiellement choisir 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 « Symmetrical Triazine Derivatives » IP.COM Journal, IP.COM INC WEST HENRIETTA, NY, US (20 septembre 2004) et en particulier la 2,4,6-tris(biphenyl-4-yl)-1,3,5-triazine) et la 2,4,6-tris(terphenyl)-1,3,5-triazine.

- 30 Parmi les filtres insolubles benzotriazole, on peut plus préférentiellement choisir les dérivés de méthylène-bis-(hydroxyphénylbenzotriazole) de structure suivante :



dans laquelle R^8 et R^9 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle en C_1 - C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1 - C_4 , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou aryle et plus particulièrement le composé (a) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] ou Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol est vendu sous forme solide le nom MIXXIM[®] BB/100 par la société FAIRMOUNT CHEMICAL et sous forme micronisée sous le nom TINOSORB M[®] par la société CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Les filtres insolubles organiques selon l'invention se présentent en général sous forme de particules de taille moyenne allant de 10 nm à 5 μ m. Plus préférentiellement, leur taille moyenne varie de 10 nm à 2 μ m, et en particulier entre 20 nm et 1,5 μ m, et plus particulièrement entre 30 nm et 1,0 μ m.

D'une manière générale, la taille moyenne des particules correspondra au diamètre moyen de la distribution en nombre.

La taille moyenne des particules peut être déterminée par toute méthode classique telle que les méthodes optiques (diffusion quasi-élastique ou diffusion laser), les méthodes par centrifugation ou les méthodes de visualisation microscopique et analyse d'image.

Les filtres insolubles organiques selon l'invention peuvent être amenés sous la forme particulière souhaitée par tout moyen approprié tel que notamment broyage à sec ou en milieu solvant, tamisage, atomisation, micronisation, pulvérisation.

Les filtres insolubles organiques selon l'invention sous forme micronisée peuvent en particulier être obtenus par un procédé de broyage d'un filtre UV organique insoluble sous forme de particules de taille grossière en présence d'un tensio-actif approprié ou un copolymère amphiphile comportant au moins une séquence hydrophile et au moins une séquence hydrophobe permettant d'améliorer la dispersion des particules ainsi obtenues dans les formulations cosmétiques.

Un exemple de procédé de micronisation de filtres organiques insolubles est décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 faisant partie intégrante de la description. L'appareil de broyage utilisé selon ces documents peut être un broyeur à jet, à billes, à vibration ou à marteau et de préférence un broyeur à haute vitesse d'agitation ou
5 un broyeur à impact et plus particulièrement un broyeur à billes rotatives, un broyeur vibrant, à broyeur à tube ou un broyeur à tige.

Selon ce procédé particulier, on utilise à titre de tensio-actifs pour le broyage desdits filtres, les alkylpolyglucosides de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité $(C_6H_{10}O_5)$ et
10 varie de 1,4 à 1,6. Ils peuvent être choisis parmi des esters en C_1 - C_{12} d'un composé de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ et plus précisément un ester obtenu par réaction d'un acide carboxylique en C_1 - C_{12} tel que l'acide formique, acétique, propionique, butyrique, sulfosuccinique, citrique ou tartrique avec une ou plusieurs fonctions OH libres sur l'unité glucoside $(C_6H_{10}O_5)$. Lesdits tensio-actifs sont utilisés en général à une concentration de
15 allant de 1 à 50% en poids et plus préférentiellement de 5 à 40% en poids par rapport au poids en filtre insoluble organique dans sa forme micronisée.

On peut également utiliser pour améliorer la dispersibilité des filtres insolubles organiques dans le support cosmétique des copolymères amphiphiles comportant au moins une séquence hydrophile et au moins une séquence hydrophobe, comme ceux décrits dans
20 la demande de brevet EP 1 353 642.

FILTRES INSOLUBLES MINÉRAUX

Les filtres UV insolubles minéraux sont en général des pigments pouvant être choisis parmi les oxydes métalliques enrobés ou non comme le dioxyde de titane
25 (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase), les oxydes de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium.

Les pigments conformes à l'invention ont de préférence une taille moyenne de particule élémentaire supérieure à 5 nm et inférieure à 100 nm. Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de l'invention, cette taille varie de préférence de 10
30 nm à 50 nm.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les pigments peuvent être des nanopigments à base d'oxyde de titane.

Les pigments peuvent être enrobés ou non enrobés.

Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs 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 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 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 lesdits atomes de silicium.

Le terme de « 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 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 polyméthylhydro-génosiloxanes.

Bien entendu, les pigments d'oxydes métalliques avant leur traitement 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 » de la 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 le produit « 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 « BR351 » 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.

D'autres pigments peuvent être traités en surface avec l'acide polyaspartique comme décrit dans le brevet WO 05/094156.

D'autres pigments d'oxyde de titane traités avec une silicone sont de préférence le TiO_2 traité par l'octyl triméthyl silane et dont la taille moyenne des particules
5 élémentaires est comprise entre 25 et 40 nm tel que celui vendu sous la dénomination commerciale « T 805 » par la société DEGUSSA SILICES, le TiO_2 traité par un polydiméthylsiloxane et dont la taille moyenne des particules élémentaires est de 21 nm tel que celui vendu sous la dénomination commerciale « 70250 CARDRE UF TiO_2Si_3 » par la société CARDRE, le TiO_2 anatase/rutile traité par un
10 polydiméthylhydrogénosiloxane et dont la taille moyenne des particules élémentaires est de 25 nm tel que celui 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
15 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 ».

20 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 ;

25

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 polyméthylhydrogénosiloxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination « NANOGARD ZINC OXIDE FN » par la
30 société NANOPHASE TECHNOLOGIES (en dispersion à 40 % dans le Finsolv TN, benzoate d'alcools en $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$) ;
- 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) ;
- 5 - 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 methoxycinnamate d'ethylhexyle/copolymère
- 10 PVP-hexadecene / methicone) ;
- 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
- 15 d'acide hydroxystéarique).

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 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 », « NANOGARD FE 45
- 20 BL », ou par la société BASF sous la dénomination « OXYDE DE FER TRANSPARENT ».

Les pigments peuvent aussi être dopés avec des ions métalliques comme le Fer, le Manganèse et notamment avec le manganèse comme dans la gamme Optisol vendu par Oxonica : Optisol ZM, Optisol TM.

- 30 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 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.

5 Selon l'invention, les pigments d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés, sont particulièrement préférés.

L'oxyde de titane peut se présenter sous forme rutil, anatase ou amorphe, mais de préférence sous forme rutil et/ou anatase et/ou sous une forme amorphe ou substantiellement amorphe.

10 Le ou les filtre(s) insoluble(s) peuvent être présent(s) dans la composition de la présente invention à une teneur exprimée en matière active comprise entre 0,1 et 35 % en poids, de préférence entre 0,5 et 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

15 Le filtre insoluble peut être un mélange de filtres insolubles organiques, un mélange de filtres insolubles organiques, un mélange de filtres insolubles minéraux ou mélanges de filtre(s) organique(s) et minéral(aux).

Lorsque la composition comprend uniquement un ou des filtre(s) insoluble(s) organique(s), le ou les filtres UV insolubles organiques de l'invention sont présents de préférence à une concentration totale exprimée en matière active comprise entre 0,1 et 20 25 % en poids environ, et de préférence entre 0,2 et 20 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

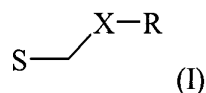
Lorsque la composition comprend uniquement un ou des filtre(s) insoluble(s) minéral(aux), les filtres insolubles minéraux ou pigments conformes à l'invention représentent en général de 0,1 à 40 %, de préférence de 0,15 à 30 %, du poids total de la 25 composition.

Lorsque enfin la composition comprend un mélange de filtre(s) insoluble(s) organique(s) et de filtre(s) insoluble(s) minéral(aux), le ou les filtre(s) insoluble(s) organique(s) sont présents à une concentration exprimée en matière active comprise entre 0,1 et 25 % en poids par rapport au poids total de la composition, tandis que le ou les 30 filtre(s) insoluble(s) minéral(aux) sont présents à une concentration comprise entre 0,1 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence selon cette alternative, le ou les filtre(s) insoluble(s) organique(s) sont présents à une concentration comprise entre 0,5 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, tandis

que le ou les filtre(s) insoluble(s) minéral(aux) sont présents à une concentration comprise entre 0,15 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

DERIVES C-GLYCOSIDE

- 5 Un dérivé C-glycoside convenant à l'invention peut être un composé de formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R représente :
 - 10 - un radical alkyle linéaire, saturé en C₁ à C₂₀, en particulier en C₁ à C₁₀, ou insaturé en C₂ à C₂₀, en particulier en C₂ à C₁₀, ou un radical alkyle ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C₃ à C₂₀, en particulier en C₃ à C₁₀ ;
 - un radical hydrofluoro- ou perfluoro-alkyle, linéaire saturé en C₁ à C₂₀, en particulier en C₁ à C₁₀, ou insaturé en C₂ à C₂₀, en particulier en C₂ à C₁₀, ou ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C₃ à C₂₀, en particulier en C₃ à C₁₀ ;

la chaîne hydrocarbonée constituant lesdits radicaux pouvant, le cas échéant, être interrompue par 1, 2, 3 ou plus d'hétéroatomes choisis parmi :

- 20
 - un oxygène,
 - un soufre,
 - un azote, et
 - un silicium,

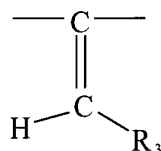
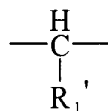
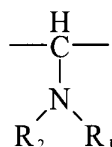
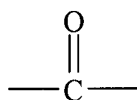
et pouvant être éventuellement substituée par au moins un radical choisi parmi :

- 25
 - -OR₄,
 - -SR₄,
 - -NR₄R₅,
 - -COOR₄,
 - -CONHR₄,
- 30
 - -CN,
 - un atome d'halogène,
 - un radical hydrofluoro- ou perfluoro-alkyle, en C₁ à C₆, et/ou

- un radical cycloalkyle en C₃ à C₈,

avec R₄ et R₅ pouvant représenter, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle, perfluoroalkyle ou hydrofluoroalkyle linéaire, saturé en C₁ à C₃₀, notamment en C₁ à C₁₂, ou insaturé en C₂ à C₃₀, notamment en C₂ à C₁₂, ou ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C₃ à C₃₀, notamment en C₃ à C₁₂; ou un radical aryle en C₆ à C₁₀,

- X représente un radical choisi parmi les groupements :



- avec R₁, R₂ et R₃ représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou un radical R, avec R tel que défini précédemment, et R₁' représente un atome d'hydrogène, un groupe –OH ou un radical R tel que défini précédemment, R₁ pouvant désigner également un radical aryle en C₆ à C₁₀,

- S représente un monosaccharide ou un polysaccharide comportant jusqu'à 20 unités sucre, en particulier jusqu'à 6 unités sucre, sous forme pyranose et/ou furanose et de série L et/ou D, ledit mono- ou poly-saccharide pouvant être substitué par un groupement hydroxyle obligatoirement libre, et éventuellement une ou plusieurs fonction(s) amine(s) éventuellement protégée(s), et

- la liaison S-CH₂-X représente une liaison de nature C-anomérique, qui peut être α ou β,
- ainsi que leurs sels cosmétiquement acceptables, leurs solvates tels que les hydrates et leurs isomères.

Dans le cadre de la présente invention, par « halogène », on entend le chlore, le fluor, le brome ou l'iode.

Le terme « aryle » désigne un cycle aromatique tel que phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁-C₄.

5 Le terme « cycloalkyle en C₃ à C₈ » désigne un cycle aliphatique ayant de 3 à 8 atomes de carbone, incluant par exemple le cyclopropyle, le cyclopentyle et le cyclohexyle.

Parmi les groupes alkyle convenant à la mise en œuvre de l'invention, on peut notamment citer les groupes méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, n-butyle, t-butyle,
10 isobutyle, sec-butyle, pentyle, n-hexyle, cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle, et allyle.

Selon un mode de réalisation de l'invention, on peut utiliser un dérivé C-glycoside répondant à la formule (I) pour lequel S peut représenter un monosaccharide ou un polysaccharide contenant jusqu'à 6 unités sucre, sous forme pyranose et/ou furanose et
15 de série L et/ou D, ledit mono- ou polysaccharide présentant au moins une fonction hydroxyle obligatoirement libre et/ou éventuellement une ou plusieurs fonctions amine obligatoirement protégée, X et R conservant par ailleurs l'ensemble des définitions précédemment données.

Avantageusement, un monosaccharide de l'invention peut être choisi parmi le
20 D-glucose, le D-galactose, le D-mannose, le D-xylose, le D-lyxose, le L-fucose, le L-arabinose, le L-rhamnose, l'acide D-glucuronique, l'acide D-galacturonique, l'acide D-iduronique, la N-acétyl-D-glucosamine, la N-acétyl-D-galactosamine et désigne avantageusement le D-glucose, le D-xylose, la N-acétyl-D-glucosamine ou le L-fucose, et en particulier le D-xylose.

25 Plus particulièrement, un polysaccharide de l'invention contenant jusqu'à 6 unités sucre peut être choisi parmi le D-maltose, le D-lactose, le D-cellobiose, le D-maltotriose, un disaccharide associant un acide uronique choisi parmi l'acide D-iduronique ou l'acide D-glucuronique avec une hexosamine choisie parmi la D-galactosamine, la D-glucosamine, la N-acétyl-D-galactosamine, la N-acétyl-D-glucosamine, un oligosaccharide contenant au moins un xylose qui peut être
30 avantageusement choisi parmi le xylobiose, le méthyl-β-xylobioside, le xylotriose, le xylotétraose, le xylopentaose et le xylohexaose et notamment le xylobiose qui est composé de deux molécules de xylose liées par une liaison 1-4.

Plus particulièrement, S peut représenter un monosaccharide choisi parmi le D-glucose, le D-xylose, le L-fucose, le D-galactose, le D-maltose et notamment le D-xylose.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on peut utiliser des dérivés C-glycoside répondant à la formule (I) pour lesquels X représente un groupement choisi parmi -CO-, -CH(OH)-, -CH(NR₁R₂)-, -CH(R)-, en particulier -CO-, -CH(OH)-, -CH(NH₂)-, -CH(NHCH₂CH₂CH₂OH)-, -CH(NHPh)-, -CH(CH₃)-, et plus particulièrement un groupement -CO-, -CH(OH)-, -CH(NH₂)-, et préférentiellement un groupement -CH(OH)-, S et R conservant par ailleurs l'ensemble des définitions précédemment données.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on peut utiliser un dérivé C-glycoside répondant à la formule (I) pour lesquels R représente un radical alkyle linéaire, saturé en C₁ à C₂₀, en particulier en C₁ à C₁₀, ou insaturé en C₂ à C₂₀, en particulier en C₂ à C₁₀, ou un radical alkyle ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C₃ à C₂₀ ; en particulier en C₃ à C₁₀, et éventuellement substitué comme décrit précédemment, S et R conservant par ailleurs l'ensemble des définitions précédemment données. De préférence, R désigne un radical linéaire en C₁-C₄, notamment C₁-C₃, éventuellement substitué par -OH, -COOH ou -COOR''₂, R''₂ étant un radical alkyle saturé en C₁-C₄, notamment éthyle. Préférentiellement R désigne un radical alkyle linéaire non substitué en C₁-C₄, notamment C₁-C₂, en particulier éthyle.

Parmi les dérivés C-glycoside de formule (I), on utilise de préférence ceux pour lesquels :

- R représente un radical alkyle en linéaire, saturé en C₁ à C₂₀, en particulier en C₁ à C₁₀, ou insaturé en C₂ à C₂₀, en particulier en C₂ à C₁₀, ou un radical alkyle ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C₃ à C₂₀ ; en particulier en C₃ à C₁₀, et éventuellement substitué comme décrit précédemment ;
- S représente un monosaccharide comme décrit précédemment ;
- X représente -CO-, -CH(OH)-, -CH(NR₁R₂)-, -CH(R)- comme décrit précédemment.

De préférence, on utilise un dérivé C-glycoside de formule (I) pour lesquels :

- R désigne un radical linéaire en C₁-C₄, notamment C₁-C₃, éventuellement substitué par -OH, -COOH ou -COOR''₂, R''₂ étant un radical alkyle saturé en C₁-C₄, notamment éthyle ;

- S représente un monosaccharide comme décrit précédemment ;

5 - X représente un groupement choisi parmi -CO-, -CH(OH)-, -CH(NH₂)-, -CH(NHCH₂CH₂CH₂OH)-, -CH(NHPh)-, -CH(CH₃)-, et plus particulièrement un groupement -CO-, -CH(OH)-, -CH(NH₂)-, et préférentiellement un groupement -CH(OH)- .

10 Préférentiellement, on utilise un dérivé C-glycoside de formule (I) pour lesquels :

- R désigne un radical alkyle linéaire non substitué en C₁-C₄, notamment C₁-C₂, en particulier éthyle ;

15 - S représente un monosaccharide comme décrit précédemment ;
notamment le D-glucose, le D-xylose, la N-acétyl-D-glucosamine ou le L-fucose, et en particulier le D-xylose ;

- X représente un groupement choisi parmi -CO-, -CH(OH)-, -CH(NH₂)-, et préférentiellement un groupement -CH(OH)-.

20 Les sels acceptables pour l'usage non thérapeutique des composés décrits dans la présente invention comprennent des sels non toxiques conventionnels desdits composés tels que ceux formés à partir d'acides organiques ou inorganiques. A titre d'exemple, on peut citer les sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. On peut
25 également citer les sels d'acides organiques, qui peuvent comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyle. On peut notamment citer l'acide
30 propionique, l'acide acétique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique et l'acide tartrique.

Lorsque le composé de formule (I) comporte un groupe acide, la neutralisation du ou des groupes acides peut être effectuée par une base minérale, telle que LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, NH₄OH, Mg(OH)₂ ou Zn(OH)₂; ou par une base organique telle

qu'une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, par exemple la triéthylamine ou la butylamine. Cette alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire peut comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et peut donc comporter par exemple une ou plusieurs fonctions alcool; on peut notamment citer l'amino-2-méthyl-2-propanol, la

5 triéthanolamine, la diméthylamino-2-propanol, le 2-amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol. On peut encore citer la lysine ou la 3-(diméthylamino)propylamine.

Les solvates acceptables pour les composés décrits dans la présente invention comprennent des solvates conventionnels tels que ceux formés lors de la dernière étape de préparation desdits composés du fait de la présence de solvants. A titre d'exemple, on peut

10 citer les solvates dus à la présence d'eau ou d'alcools linéaires ou ramifiés comme l'éthanol ou l'isopropanol.

Parmi les dérivés C-glycoside de formule (I), utilisés selon l'invention, on considère tout particulièrement :

1. C-β-D-xylopyranoside-n-propane-2-one ;
- 15 2. C-α-D-xylopyranoside-n-propane-2-one ;
3. 1-[2-(3-hydroxy-propylamino)-propyl]- C- β -D-xylopyranose ;
4. 1-[2-(3-hydroxy-propylamino)-propyl]-C-α-D-xylopyranose ;
5. C-β-D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane ;
6. C-α-D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane ;
- 20 7. C-β-D-xylopyranoside-2-amino-propane ;
8. C-α-D-xylopyranoside-2-amino-propane ;
9. C-β-D-xylopyranoside-2-phénylamino-propane ;
10. C-α-D-xylopyranoside-2-phénylamino-propane ;
11. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(C-β-D-xylopyranoside)-butyrique ;
- 25 12. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(C-α-D-xylopyranoside)-butyrique ;
13. acide 6-(C-β-D-xylopyranoside)-5-céto-hexanoïque ;
14. acide 6-(C-α-D-xylopyranoside)-5-céto-hexanoïque ;
15. acide 6-(C-β-D-xylopyranoside)-5-hydroxy-hexanoïque ;
16. acide 6-(C-α-D-xylopyranoside)-5-hydroxy-hexanoïque ;
- 30 17. acide 6-(C-β-D-xylopyranoside)-5-amino-hexanoïque ;
18. acide 6-(C-α-D-xylopyranoside)-5-amino-hexanoïque ;
19. acide 6-(C-β-D-xylopyranoside)-5-phénylamino-hexanoïque ;
20. acide 6-(C-α-D-xylopyranoside)-5-phénylamino-hexanoïque ;

21. 1-(C- β -D-xylopyranoside)-hexane-2,6-diol ;
22. 1-(C- α -D-xylopyranoside)-hexane-2,6-diol ;
23. acide 5-(C- β -D-xylopyranoside)-4-céto-pentanoïque ;
24. acide 5-(C- α -D-xylopyranoside)-4-céto-pentanoïque ;
- 5 25. acide 5-(C- β -D-xylopyranoside)-4-hydroxy-pentanoïque ;
26. acide 5-(C- α -D-xylopyranoside)-4-hydroxy-pentanoïque ;
27. acide 5-(C- β -D-xylopyranoside)-4-amino-pentanoïque ;
28. acide 5-(C- α -D-xylopyranoside)-4-amino-pentanoïque ;
29. acide 5-(C- β -D-xylopyranoside)-4-phénylamino-pentanoïque ;
- 10 30. acide 5-(C- α -D-xylopyranoside)-4-phénylamino-pentanoïque ;
31. 1-(C- β -D-xylopyranoside)-pentane-2,5-diol ;
32. 1-(C- α -D-xylopyranoside)-pentane-2,5-diol ;
33. 1-(C- β -D-fucopyranoside)-propane-2-one ;
34. 1-(C- α -D-fucopyranoside)-propane-2-one ;
- 15 35. 1-(C- β -L-fucopyranoside)-propane-2-one ;
36. 1-(C- α -L-fucopyranoside)-propane-2-one ;
37. 1-(C- β -D-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane ;
38. 1-(C- α -D-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane ;
39. 1-(C- β -L-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane ;
- 20 40. 1-(C- α -L-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane ;
41. 1-(C- β -D-fucopyranoside)-2-amino-propane ;
42. 1-(C- α -D-fucopyranoside)-2-amino-propane ;
43. 1-(C- β -L-fucopyranoside)-2-amino-propane ;
44. 1-(C- α -L-fucopyranoside)-2-amino-propane ;
- 25 45. 1-(C- β -D-fucopyranoside)-2-phénylamino-propane ;
46. 1-(C- α -D-fucopyranoside)-2-phénylamino-propane ;
47. 1-(C- β -L-fucopyranoside)-2-phénylamino-propane ;
48. 1-(C- α -L-fucopyranoside)-2-phénylamino-propane ;
49. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(C- β -D-fucopyranoside)-butyrique ;
- 30 50. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(C- α -D-fucopyranoside)-butyrique ;
51. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(C- β -L-fucopyranoside)-butyrique ;

52. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(C- α -L-fucopyranoside)-butyrique ;
53. acide 6-(C- β -D-fucopyranoside)-5-céto-hexanoïque ;
54. acide 6-(C- α -D-fucopyranoside)-5-céto-hexanoïque ;
55. acide 6-(C- β -L-fucopyranoside)-5-céto-hexanoïque ;
- 5 56. acide 6-(C- α -L-fucopyranoside)-5-céto-hexanoïque ;
57. acide 6-(C- β -D-fucopyranoside)-5-hydroxy-hexanoïque ;
58. acide 6-(C- α -D-fucopyranoside)-5-hydroxy-hexanoïque ;
59. acide 6-(C- β -L-fucopyranoside)-5-hydroxy-hexanoïque ;
60. acide 6-(C- α -L-fucopyranoside)-5-hydroxy-hexanoïque ;
- 10 61. acide 6-(C- β -D-fucopyranoside)-5-amino-hexanoïque ;
62. acide 6-(C- α -D-fucopyranoside)-5-amino-hexanoïque ;
63. acide 6-(C- β -L-fucopyranoside)-5-amino-hexanoïque ;
64. acide 6-(C- α -L-fucopyranoside)-5-amino-hexanoïque ;
65. 1-(C- β -D-fucopyranoside)-hexane-2,6-diol ;
- 15 66. 1-(C- α -D-fucopyranoside)-hexane-2,6-diol ;
67. 1-(C- β -L-fucopyranoside)-hexane-2,6-diol ;
68. 1-(C- α -L-fucopyranoside)-hexane-2,6-diol ;
69. acide 5-(C- β -D-fucopyranoside)-4-céto-pentanoïque ;
70. acide 5-(C- α -D-fucopyranoside)-4-céto-pentanoïque ;
- 20 71. acide 5-(C- β -L-fucopyranoside)-hexane-2,6-diol)-4-céto-pentanoïque ;
72. acide 5-(C- α -L-fucopyranoside)-hexane-2,6-diol)-4-céto-pentanoïque ;
73. acide 5-(C- β -D-fucopyranoside)-4-hydroxy-pentanoïque ;
74. acide 5-(C- α -D-fucopyranoside)-4-hydroxy-pentanoïque ;
75. acide 5-(C- β -L-fucopyranoside)-4-hydroxy-pentanoïque ;
- 25 76. acide 5-(C- α -L-fucopyranoside)-4-hydroxy-pentanoïque ;
77. acide 5-(C- β -D-fucopyranoside)-4-amino-pentanoïque ;
78. acide 5-(C- α -D-fucopyranoside)-4-amino-pentanoïque
79. acide 5-(C- β -L-fucopyranoside)-4-amino-pentanoïque ;
80. acide 5-(C- α -L-fucopyranoside)-4-amino-pentanoïque ;
- 30 81. 1-(C- β -D-fucopyranoside)-pentane-2,5-diol ;
82. 1-(C- α -D-fucopyranoside)-pentane-2,5-diol ;

- 83. 1-(C-β-L-fucopyranoside)-pentane-2,5-diol ;
- 84. 1-(C-α-L-fucopyranoside)-pentane-2,5-diol ;
- 85. 1-(C-β-D-glucopyranosyl)-2-hydroxy-propane ;
- 86. 1-(C-α-D-glucopyranosyl)-2-hydroxy-propane ;
- 5 87. 1-(C-β-D-glucopyranosyl)-2-amino-propane ;
- 88. 1-(C-α-D-glucopyranosyl)-2-amino-propane ;
- 89. 1-(C-β-D-glucopyranosyl)-2-phénylamino-propane ;
- 90. 1-(C-α-D-glucopyranosyl)-2-phénylamino-propane ;
- 91. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(C-β-D-glucopyranosyl)-butyrique ;
- 10 92. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(C-α-D-glucopyranosyl)-butyrique ;
- 93. acide 6-(C-β-D-glucopyranosyl)-5-céto-hexanoïque ;
- 94. acide 6-(C-α-D-glucopyranosyl)-5-céto-hexanoïque ;
- 95. acide 6-(C-β-D-glucopyranosyl)-5-hydroxy-hexanoïque ;
- 96. acide 6-(C-α-D-glucopyranosyl)-5-hydroxy-hexanoïque ;
- 15 97. acide 6-(C-β-D-glucopyranosyl)-5-amino-hexanoïque ;
- 98. acide 6-(C-α-D-glucopyranosyl)-5-amino-hexanoïque ;
- 99. acide 6-(C-β-D-glucopyranosyl)-5-phénylamino-hexanoïque ;
- 100. acide 6-(C-α-D-glucopyranosyl)-5-phénylamino-hexanoïque ;
- 101. 1-(C-β-D-glucopyranosyl)-hexane-2,6-diol ;
- 20 102. 1-(C-α-D-glucopyranosyl)-hexane-2,6-diol ;
- 103. acide 6-(C-β-D-glucopyranosyl)-5-céto-pentanoïque ;
- 104. acide 6-(C-α-D-glucopyranosyl)-5-céto-pentanoïque ;
- 105. acide 6-(C-β-D-glucopyranosyl)-5-hydroxy-pentanoïque ;
- 106. acide 6-(C-α-D-glucopyranosyl)-5-hydroxy-pentanoïque ;
- 25 107. acide 6-(C-β-D-glucopyranosyl)-5-amino-pentanoïque ;
- 108. acide 6-(C-α-D-glucopyranosyl)-5-hydroxy-pentanoïque ;
- 109. acide 6-(C-β-D-glucopyranosyl)-5-phénylamino-pentanoïque ;
- 110. acide 6-(C-α-D-glucopyranosyl)-5-phénylamino-pentanoïque ;
- 111. 1-(C-β-D-glucopyranosyl)-pentane-2,5-diol ;
- 30 112. 1-(C-α-D-glucopyranosyl)-pentane-2,5-diol ;
- 113. 1-(C-β-D-galactopyranosyl)-2-hydroxy-propane ;

114. 1-(C- α -D-galactopyranosyl)-2-hydroxy-propane ;
115. 1-(C- β -D-galactopyranosyl)-2-amino-propane ;
116. 1-(C- α -D-galactopyranosyl)-2-amino-propane ;
117. 1-(C- β -D-galactopyranosyl)-2-phénylamino-propane ;
- 5 118. 1-(C- α -D-galactopyranosyl)-2-phénylamino-propane ;
119. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(β -D-galactopyranosyl)-butyrique ;
120. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(α -D-galactopyranosyl)-butyrique ;
121. acide 6-(C- β -D-galactopyranosyl)-5-céto-hexanoïque ;
122. acide 6-(C- α -D-galactopyranosyl)-5-céto-hexanoïque ;
- 10 123. acide 6-(C- β -D-galactopyranosyl)-5-hydroxy-hexanoïque ;
124. acide 6-(C- α -D-galactopyranosyl)-5-hydroxy-hexanoïque ;
125. acide 6-(C- β -D-galactopyranosyl)-5-amino-hexanoïque ;
126. acide 6-(C- α -D-galactopyranosyl)-5-amino-hexanoïque ;
127. acide 6-(C- β -D-galactopyranosyl)-5-phénylamino-hexanoïque ;
- 15 128. acide 6-(C- α -D-galactopyranosyl)-5-phénylamino-hexanoïque ;
129. 1-(C- β -D-galactopyranosyl)-hexane-2,6-diol ;
130. 1-(C- α -D-galactopyranosyl)-hexane-2,6-diol ;
131. acide 6-(C- β -D-galactopyranosyl)-5-céto-pentanoïque ;
132. acide 6-(C- α -D-galactopyranosyl)-5-céto-pentanoïque ;
- 20 133. acide 6-(C- β -D-galactopyranosyl)-5-hydroxy-pentanoïque ;
134. acide 6-(C- α -D-galactopyranosyl)-5-hydroxy-pentanoïque ;
135. acide 6-(C- β -D-galactopyranosyl)-5-amino-pentanoïque ;
136. acide 6-(C- α -D-galactopyranosyl)-5-amino-pentanoïque ;
137. acide 6-(C- β -D-galactopyranosyl)-5-phénylamino-pentanoïque ;
- 25 138. acide 6-(C- α -D-galactopyranosyl)-5-phénylamino-pentanoïque ;
139. 1-(C- β -D-galactopyranosyl)-pentane-2,6-diol ;
140. 1-(C- α -D-galactopyranosyl)-pentane-2,6-diol ;
141. 1-(C- β -D-fucofuranosyl)-propane-2-one ;
142. 1-(C- α -D-fucofuranosyl)-propane-2-one ;
- 30 143. 1-(C- β -L-fucofuranosyl)-propane-2-one ;
144. 1-(C- α -L-fucofuranosyl)-propane-2-one ;

145. 3'-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-propane-2'-one ;
146. 3'-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-propane-2'-one ;
147. 1-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-2-hydroxyl-propane ;
148. 1-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-2-amino-propane ;
- 5 149. 1-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-2-phénylamino-propane ;
150. 1-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-2-phénylamino-propane ;
151. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-butyrique ;
152. ester éthylique de l'acide 3-méthyl-4-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-
- 10 butyrique ;
153. acide 6-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-5-céto-hexanoïque ;
154. acide 6-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-5-céto-hexanoïque ;
155. acide 6-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-5-hydroxy-hexanoïque ;
156. acide 6-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-5-hydroxy-hexanoïque ;
- 15 157. acide 6-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-5-amino-hexanoïque ;
158. acide 6-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-5-amino-hexanoïque ;
159. acide 6-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-5-phénylamino-hexanoïque ;
160. acide 6-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-5-phénylamino-hexanoïque ;
161. 1-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-hexane-2,6-diol ;
- 20 162. 1-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-hexane-2,6-diol ;
163. acide 6-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-5-céto-pentanoïque ;
164. acide 6-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-5-céto-pentanoïque ;
165. acide 6-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-5-hydroxy- pentanoïque ;
166. acide 6-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-5-hydroxy- pentanoïque ;
- 25 167. acide 6-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-5-amino- pentanoïque ;
168. acide 6-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-5-amino- pentanoïque ;
169. acide 6-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-5-phénylamino- pentanoïque ;
170. acide 6-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-5-phénylamino- pentanoïque ;
171. 1-(acétamido-C- β -D-glucopyranosyl)-pentane-2,5-diol ;
- 30 172. 1-(acétamido-C- α -D-glucopyranosyl)-pentane-2,5-diol.

A titre illustratif et non limitatif des dérivés C-glycoside convenant plus particulièrement à l'invention, on peut notamment citer les dérivés suivants :

- le C- β -D-xylopyranoside-n-propane-2-one,
- le C- α -D-xylopyranoside-n-propane-2-one,
- 5 - le C- β -D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane,
- le C- α -D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane,
- la 1-(C- β -D-fucopyranoside)-propane-2-one,
- la 1-(C- α -D-fucopyranoside)-propane-2-one,
- la 1-(C- β -L-fucopyranoside)-propane-2-one,
- 10 - la 1-(C- α -L-fucopyranoside)-propane-2-one,
- le 1-(C- β -D-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane,
- le 1-(C- α -D-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane,
- le 1-(C- β -L-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane,
- le 1-(C- α -L-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane,
- 15 - le 1-(C- β -D-glucopyranosyl)-2-hydroxyl-propane,
- le 1-(C- α -D-glucopyranosyl)-2-hydroxyl-propane,
- le 1-(C- β -D-galactopyranosyl)-2-hydroxyl-propane,
- le 1-(C- α -D-galactopyranosyl)-2-hydroxyl-propane
- la 1-(C- β -D-fucofuranosyl)-propane-2-one,
- 20 - la 1-(C- α -D-fucofuranosyl)-propane-2-one
- la 1-(C- β -L-fucofuranosyl)-propane-2-one,
- la 1-(C- α -L-fucofuranosyl)-propane-2-one,
- le C- β -D-maltopyranoside-n-propane-2-one,
- le C- α -D-maltopyranoside-n-propane-2-one
- 25 - le C- β -D-maltopyranoside-2-hydroxy-propane,
- le C- α -D-maltopyranoside-2-hydroxy-propane, leurs isomères et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, le C- β -D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane ou
 30 le C- α -D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane, et mieux le C- β -D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane, peuvent être avantageusement mis en œuvre pour la préparation d'une composition selon l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, le dérivé C-glycoside est le C- β -D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane sous forme d'une solution à 30 % en poids en matière active dans un mélange eau/propylèneglycol (60/40 % en poids) tel que le produit
5 fabriqué par CHIMEX sous la dénomination commerciale « MEXORYL SBB[®] »

Bien entendu, selon l'invention, un dérivé C-glycoside répondant à la formule (I) peut être utilisé seul ou en mélange avec d'autres dérivés C-glycosides et en toute proportion.

10 Un dérivé C-glycoside convenant à l'invention peut notamment être obtenu par la méthode de synthèse décrite dans le document WO 02/051828.

La quantité de dérivé C-glycoside à mettre en œuvre dans une composition selon l'invention dépend de l'effet cosmétique ou thérapeutique recherché, et peut donc varier dans une large mesure.

15 L'homme de l'art peut aisément, sur la base de ses connaissances générales, déterminer les quantités appropriées.

Une composition selon l'invention peut comprendre un dérivé C-glycoside à raison d'environ 0,0001 % à environ 25 % en poids en matière active par rapport au poids total de la composition, et en particulier d'environ 0,001 % à environ 10 % en poids en
20 matière active, et plus particulièrement d'environ 0,05 % à environ 5 % en poids en matière active de dérivé C-glycoside par rapport au poids total de la composition.

COMPOSES ADDITIONNELS

Les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus d'autres
25 agents photoprotecteurs organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B hydrophiles ou lipophiles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

Les agents photoprotecteurs organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de
30 β,β -diphénylacrylate ; les dérivés de triazine ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate notamment ceux cités dans le brevet US 5,624,663 ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP 669 323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ;

les dérivés de benzoxazole tels que décrits dans les demandes de brevet EP 0 832 642, EP 1 027 883, EP 1 300 137 et DE 10 162 844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE 19 855 649 ; les
 5 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP 0 967 200, DE 19 746 654, DE 19 755 649, EP-A-1 008 586, EP 1 133 980 et EP 133 981 et leurs mélanges.

Comme exemples d'agents photoprotecteurs organiques complémentaires, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI :

- 10 Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :
 PABA,
 Ethyl PABA,
 Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
 Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL
 15 507 » par ISP,
 Glyceryl PABA,
 PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,
- Dérivés du dibenzoylméthane :
 20 Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial
 « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LAROCHE,
 Isopropyl Dibenzoylmethane,
- Dérivés salicyliques :
 25 Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries,
 Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par
 Haarmann et REIMER,
 Dipropylenglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
 TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par Haarmann et
 30 REIMER,

Dérivés cinnamiques :

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,

Isopropyl Methoxy cinnamate,

5 Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER,

Cinoxate,

DEA Methoxycinnamate,

Diisopropyl Methylcinnamate,

10 Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate,

Dérivés de β,β -diphénylacrylate :

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

15 Etocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

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

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

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

Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » 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-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,

Benzophenone-12,

2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle,

Dérivés du benzylidène camphre :

3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,

5 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK,

Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,

10 Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,

Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,

Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX,

15

Dérivés du phenyl benzimidazole :

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

20 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN AP » par Haarmann et REIMER,

Dérivés du phenyl benzotriazole :

Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « Silatrizole » par RHODIA CHIMIE,

25

Dérivés de triazine :

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

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

30 Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA GEIGY,

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

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

Dérivés anthraniliques :

- 5 Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par Haarmann et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

- 10 Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmalonate :

- Di-néopentyl 4'-méthoxybenzalmalonate,
Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate comme le Polysilicone-15
vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA
15 ROCHE,

Dérivés de 4,4-diarylbutadiène :

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

- 20 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'UV-Asorb K2A par Sigma 3V,
et leurs mélanges.

- 25 Les agents photoprotecteurs organiques complémentaires préférentiels sont choisis parmi :

- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
Butyl Methoxydibenzoylmethane,
Homosalate,
30 Ethylhexyl Salicylate,
Octocrylene,
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
Benzophenone-3,

- Benzophenone-4,
 Benzophenone-5,
 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle,
 4-Methylbenzylidene camphor,
 5 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
 Ethylhexyl triazone,
 Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine,
 Diethylhexyl Butamido Triazone,
 10 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-s-triazine,
 Drometrizole Trisiloxane,
 Di-néopentyl 4'-méthoxybenzalmalonate,
 Polysilicone-15,
 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène,
 15 2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-
 ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazine,
 et leurs mélanges.

Les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus d'autres
 20 agents photoprotecteurs inorganiques.

Les agents photoprotecteurs additionnels sont généralement présents dans les
 compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,01 à 20 % en poids par
 rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1 à 10 % en poids par
 25 rapport au poids total de la composition.

COMPOSITION

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes
 appropriées pour une application topique, notamment sous forme de gels aqueux, sous
 30 forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse (appelée aussi phase
 huileuse) dans une phase aqueuse (émulsion huile-dans-eau H/E) ou inversement
 (émulsion eau-dans-huile E/H) ou d'émulsions multiples (par exemple E/H/E ou H/E/H ou
 H/H/E) de nanoémulsions, d'oléosomes. Elles peuvent être plus ou moins fluides et avoir

l'aspect d'une crème blanche ou colorée, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une huile, d'une pâte, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray, ou de tissu imprégné (comme les lingettes). Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la composition selon l'invention se présente sous forme d'une émulsion et comporte alors au moins une phase huileuse. La proportion de la phase huileuse de l'émulsion peut aller de 1 à 80 % en poids, de préférence de 2 à 50 % en poids et mieux de 2 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition. Les corps gras de la phase huileuse, notamment les huiles, et les émulsionnants et co-émulsionnants éventuellement présents, utilisés dans la composition sous forme d'émulsion sont choisis parmi ceux classiquement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. L'émulsionnant et le co-émulsionnant, quand ils sont présents, le sont généralement, en une proportion allant de 0,1 à 30 % en poids, de préférence de 0,3 à 20 % en poids et mieux de 0,5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition. L'émulsion peut en outre, contenir des vésicules lipidiques en plus ou à la place des émulsionnants et/ou co-émulsionnants.

Les émulsions contiennent généralement au moins un émulsionnant choisi parmi les émulsionnants amphotères, anioniques, cationiques ou non ioniques, utilisés seuls ou en mélange. Les émulsionnants sont choisis de manière appropriée suivant la phase continue de l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E). Quand l'émulsion est multiple, elle comporte généralement un émulsionnant dans l'émulsion primaire et un émulsionnant dans la phase externe dans laquelle est introduite l'émulsion primaire.

Comme émulsionnants utilisables pour la préparation des émulsions E/H, on peut citer par exemple les alkyl esters ou éthers de sorbitan, de glycérol ou de sucres ; les tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous les dénominations DC 5225 C et DC 3225 C par la société Dow Corning, et comme les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Laurylméthicone copolyol vendu sous la dénomination « Dow Corning 5200 Formulation Aid » par la société Dow Corning, le Cetyl diméthicone copolyol vendu sous la dénomination Abil EM 90[®] par la société Goldschmidt et le mélange de Polyglyceryl-4 isostearate/Cetyl diméthicone copolyol/Hexyl laurate vendu sous la dénomination Abil WE 09[®] par la société Goldschmidt. On peut y ajouter aussi un ou plusieurs co-

émulsionnants, qui, de manière avantageuse, peuvent être choisis dans le groupe comprenant les esters d'acide gras à chaîne ramifiée et de polyol, et notamment les esters d'acide gras à chaîne ramifiée et de glycérol et/ou de sorbitan et par exemple l'isostéarate de polyglycérile, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GI 34 par la société Goldschmidt, l'isostéarate de sorbitan, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 987 par la société ICI, l'isostéarate de sorbitan et de glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986 par la société ICI, et leurs mélanges.

Comme émulsionnants utilisables pour la préparation des émulsions H/E, on peut citer par exemple les émulsionnants non ioniques tels que les esters d'acides gras et de polyols oxyalkylénés (plus particulièrement polyoxyéthylénés), et par exemple les stéarates de polyéthylène glycol comme le stéarate de PEG-100, le stéarate de PEG-50 et le stéarate de PEG-40 ; les esters d'acides gras et de sorbitan oxyalkylénés comprenant par exemple de 20 à 100 OE, et par exemple ceux commercialisés sous les dénominations commerciales Tween 20 ou Tween 60 par la société Uniqema ; les éthers d'alcools gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) ; les esters de sucres, alcoxylés ou non, comme le stéarate de sucrose et comme le PEG-20 méthylglucose sesquistéarate ; les esters de sorbitan tels que le palmitate de sorbitan commercialisé sous la dénomination Span 40 par la société Uniqema ; les esters de diacide et d'alcool gras, tels que le tartrate de dimyristyle ; les mélanges de ces émulsionnants comme par exemple le mélange de stéarate de glycérile et de stéarate de PEG-100 (nom CTFA : Glyceryl Stearate / PEG-100 Stearate) commercialisé sous la dénomination Arlacel 165 par la société Uniqema et sous la dénomination SIMULSOL 165 par la société SEPPIC ; ou le mélange de tartrate de dimyristyle, d'alcool cétéarylique, de Pareth-7 et de PEG-25 laureth-25, commercialisé sous la dénomination Cosmacol PSE par la société Sasol (nom CTFA : Dimyristyl tartrate / cetearyl alcool / 12-15 Pareth 7 / PPG 25 laureth 25).

On peut ajouter à ces émulsionnants, des co-émulsionnants tels que par exemple les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétéarylique), l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol ou l'alcool oléique, ou les acides gras.

On peut aussi préparer des émulsions sans tensioactifs émulsionnants ou en contenant moins de 0,5 % du poids total de la composition, en utilisant des composés

appropriés, pour stabiliser lesdites émulsions par exemple des polymères amphiphiles, des charges, des épaississants ou gélifiants.

Quand la composition de l'invention est sous forme d'émulsion, elle comporte au moins une phase huileuse qui contient au moins une huile, notamment une huile cosmétique. On entend par « huile » un corps gras liquide à la température ambiante (25 °C).

Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut utiliser par exemple les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène (ou squalane) ; les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ou encore les huiles d'origine végétale, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de coriandre, de ricin, d'avocat, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ; les huiles de synthèse ; les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante ; les huiles fluorées telles que celles partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ; les éthers tels que l'éther dicaprylique (nom CTFA : Dicaprylyl ether) ; et les benzoates d'alcools gras en C₁₂-C₁₅ (Finsolv TN de FINETEX) ; les dérivés arylalkyl benzoates comme le 2-phenylethyl benzoate (X-Tend 226 de ISP) ; les huiles amidées comme le N-lauroylsarcosinate d'isopropyle (ELDEW SL-205 de Ajimoto) et leurs mélanges.

La phase huileuse peut aussi comporter un ou plusieurs corps gras choisis par exemple parmi les alcools gras (alcool cétylique, l'alcool stéarylique, alcool cétéarylique), les acides gras (acide stéarique) ou les cires (paraffine, cires de polyéthylène, carnauba, cire d'abeilles).

La composition de l'invention peut contenir un ou plusieurs solvants organiques qui peuvent être choisis dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles ou leurs mélanges.

Parmi les solvants organiques hydrophiles, on peut citer par exemple des alcools monohydriques linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol ; des polyéthylène glycols

ayant de 6 à 80 oxydes d'éthylène ; des polyols tels que le propylène glycol, l'isoprène glycol, le butylène glycol, le glycérol, le sorbitol ; les mono- ou di-alkyle d'isosorbide dont les groupements alkyle ont de 1 à 5 atomes de carbone comme le diméthyl isosorbide ; les éthers de glycol comme le diéthylène glycol mono-méthyl ou mono-éthyl éther et les

5 éthers de propylène glycol comme le dipropylène glycol méthyl éther.

Comme solvants organiques amphiphiles, on peut citer les dérivés de polypropylène glycol (PPG) tels que les esters de polypropylène glycol et d'acide gras, de PPG et d'alcool gras comme le PPG-23 oléyl éther et le PPG-36 oléate.

Comme solvants organiques lipophiles, on peut citer par exemple les esters

10 gras tels que l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dioctyle, les benzoates d'alkyle.

Les compositions conformes à la présente invention peuvent également comprendre des adjuvants cosmétiques classiques choisis parmi les adoucissants, les humectants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les agents anti-mousse, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs anioniques, cationiques, non-

15 ioniques, zwitterioniques ou amphotères, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.

Comme épaississants hydrophiles, on peut citer les polymères carboxyvinyliques tels que les carbopols (carbomers) et les Pemulen (Copolymère acrylate/C₁₀-C₃₀-alkylacrylate) ; les dérivés cellulosiques tels que l'hydroxyéthylcellulose ;

20 les mono et polysaccharides et notamment les gommages telles que la gomme de xanthane ; les polymères associatifs et leurs mélanges.

Comme épaississants lipophiles, on peut citer les argiles modifiées telles que le l'hectorite et ses dérivés, comme les produits commercialisés sous les noms de Bentone.

Comme conservateurs, on peut citer les esters de l'acide parahydroxybenzoïque encore appelés Parabens[®] (en particulier le méthyl parabène, l'éthyl parabène, le propyl parabène), le phénoxyéthanol, les libérateurs de formol comme par exemple l'imidazolidinyl urée ou la diazolidinyl urée, le digluconate de chlorhexidine, le benzoate de sodium, le caprylyl glycol, l'iodo propynyl butyl carbamate, le pentylène

25 glycol, le bromure d'alkyl triméthylammonium tel que le bromure de myristyl-triméthylammonium (nom CTFA : bromure de Myrtrimonium), le bromure de dodécyl-triméthylammonium, le bromure d'hexadécyl-triméthylammonium, et leurs mélanges tel

30 que le mélange vendu sous la dénomination Cetrimide[®] par la société FEF CHEMICALS

et les dérivés de plantes à propriétés anti-microbiennes. Le conservateur peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,001 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, notamment allant de 0,1 à 5 % en poids, et en particulier allant de 0,2 à 3 % en poids.

- 5 Comme charges qui peuvent être utilisées dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, les pigments ; la poudre de silice ; le talc ; les particules de polyamide et notamment celles vendues sous la dénomination ORGASOL par la société Atochem ; les poudres de polyéthylène ; les poudres de matériaux organiques naturels tels que les poudres d'amidon, notamment d'amidons de maïs, de blé ou de riz, réticulés ou
- 10 non, telles que les poudres d'amidon réticulé par l'anhydride octénylsuccinate, commercialisées sous la dénomination DRY-FLO par la société National Starch ; les microsphères à base de copolymères acryliques, telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/ methacrylate de lauryle vendues par la société Dow Corning sous la dénomination de POLYTRAP ; les poudres de polyméthylmethacrylate
- 15 telles que celles commercialisées sous la dénomination MICROPEARL M 100 par la société Matsumoto ; les poudres expansées telles que les microsphères creuses et notamment, les microsphères commercialisées sous la dénomination EXPANCEL par la société Kemanord Plast ou sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société Matsumoto ; les microbilles de résine de silicone telles que celles commercialisées sous la
- 20 dénomination TOSPEARL par la société Toshiba Silicone ; les poudres de polyuréthane telles que la poudre de copolymère hexaméthylène diisocyanate/triméthylol hexyllactone commercialisée sous la dénomination Plastic Powder D-400 par la société Toshiba Pigment (Nom CTFA : HDI / Triméthylol Hexyllactone Crosspolymer) ; des fibres ; et leurs mélanges. Quand elles sont présentes, ces charges peuvent être en des quantités
- 25 allant de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,1 à 10 % en poids et mieux de 1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association conforme à l'invention ne soient
- 30 pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition selon l'invention est généralement adaptée à une application topique sur la peau et comprend un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau et/ou ses phanères.

Ce milieu physiologiquement acceptable comprend de l'eau, éventuellement en mélange ou non avec un ou plusieurs solvants organiques tels qu'un alcool en C₁-C₈, notamment l'éthanol, l'isopropanol, le tert-butanol, le n-butanol, des polyols comme la glycérine, le propylène glycol, le butylène glycol et des éthers de polyol.

- 5 Il s'agit de préférence d'un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements, rougeurs), susceptibles de détourner la consommatrice d'utiliser cette composition.

- 10 La composition selon l'invention peut constituer un produit pour le soin de la peau, notamment pour le visage, le cou, le contour de l'œil, le corps ; ou bien encore un produit de maquillage de la peau tel qu'un produit du teint (notamment fond de teint), un fard à paupières, un fard à joue, un eye-liner, un produit anti-cernes, un produit de maquillage du corps, un produit de protection solaire ou bien un produit de nettoyage de la peau. De manière préférentielle, la composition selon l'invention sera un produit de
15 protection solaire et de photoprotection quotidienne.

La composition est généralement non rincée, mais elle peut être rincée si elle constitue un produit de nettoyage notamment moussant.

- L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique telle que la peau, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses,
20 caractérisé en ce qu'on applique sur la matière kératinique, une composition telle que définie ci-dessus.

Selon un autre aspect, l'invention concerne également un ensemble cosmétique et/ou dermatologique comprenant :

- i) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant
25 fermé par un élément de fermeture ; et
ii) une composition telle que décrite précédemment et disposée à l'intérieur dudit compartiment.

- Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous
30 forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier, L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable, ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous

forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve, ou un clapet.

Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement. A titre d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous
5 forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans une boîte ou dans un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement
10 que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par « encliquetage » on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le
15 franchissement du bourrelet ou du cordon.

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique,
20 notamment en verre ou en métal (ou alliage).

Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube, ou de sachet.

Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois
25 déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de lotions fluides vaporisables conformes à l'invention sont appliquées sur la peau ou les cheveux
30 sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou « atomiseurs », les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que

les pompes aérosols utilisant l'air comprimé comme propulseur, ou les systèmes à poches. Ces derniers sont décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517.

Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple les composés hydrofluorés le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane, le trichlorofluorométhane. Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 15 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif. Dans ces exemples, sauf indication contraire, les quantités sont exprimées en pourcentages pondéraux.

EXEMPLES : Emulsion huile-dans-eau (H/E)

Le dérivé C-glycoside utilisé est le C- β -D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane fabriqué par la société CHIMEX sous la dénomination commerciale « MEXORYL SBB[®] ». Il se présente sous la forme d'une solution à 30 % en poids en matière active dans un mélange eau/propylèneglycol 60/40.

Compositions	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4	Formule 5	Formule 6	Formule 7
PHASE A							
Poly Dimethylsiloxane	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Conservateurs	1	1	1	1	1	1	1
Acide Stéarique	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Mélange mono-stéarate de glycéryle / stéarate de PEG (100 OE)	1	1	1	1	1	1	1
Benzoate d'alcools C ₁₂ /C ₁₅	5	-	5	5	-	-	-
Butyl Méthoxydibenzoylméthane	2	2,5	2	2	2	2	2
Octocrylene,	9	10	9	10	10	10	10
Drometrizole Trisiloxane	—	1	—	1	—	4	1
Bis-Ethylhexyloxyphenol	1	3	1	3	—	3	3

Methoxyphenyl Triazine							
Méthylène bis-benzotriazolyl tétraméthylbutylphénol	10	10	10	10	10	–	–
Dioxyde titane	–	–	3	5	5	5	5
Ethylhexyl Methoxycinnamate	–	3	–	5	5	3	5
Iso-Hexadecane	1	1	1	1	1	1	1
Alcool cétylique	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Mélange de cétylstéaryl glucoside et d'alcools cétylique, stéarylique	2	2	2	2	2	2	2
Phase B							
Eau désionisée	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100
Complexant	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C- β -D-xylopyranoside-2- hydroxy-propane en solution à 30 % en poids dans un mélange eau/propylèneglycol 60/40 (C-glycoside en MA)	3 (0,9)	6 (1,8)	3 (0,9)	3 (0,9)	6 (1,8)	6 (1,8)	6 (1,8)
Glycérol	5	5	5	5	5	5	5
Gomme de xanthane	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Téréphthalylidène- dicamphor disulfonique acide (en MA)	0,5	0,5	0,75	0,75	0,5	0,5	0,5
Phase C							
Copolymère acide acrylique/méthacrylate de stéaryle	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Triéthanolamine	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65

MA : matière active

Mode opératoire

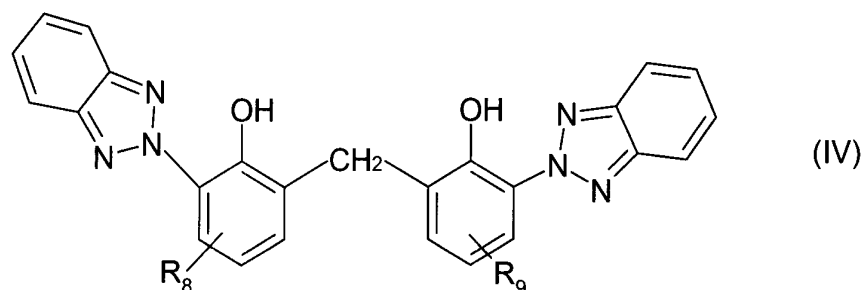
- On chauffe la phase aqueuse (Phase B) contenant l'ensemble de ses ingrédients à 80 °C au bain marie. On chauffe la phase grasse (Phase A) contenant

l'ensemble de ses ingrédients à 80 °C au bain marie. On émulsionne A dans B sous agitation de type rotor-stator (appareil de la société Moritz). On incorpore la phase C et on laisse revenir à température ambiante sous agitation modérée. On introduit la triéthanolamine de façon à ajuster le pH à la valeur désirée en fin de fabrication.

REVENDEICATIONS

1. Composition aqueuse cosmétique et/ou dermatologique comprenant dans
5 un support cosmétiquement acceptable au moins un système filtrant les radiations UV,
caractérisée en ce qu'elle contient :
 - (a) au moins un filtre UV insoluble, et
 - (b) au moins un dérivé C-glycoside.
2. Composition anhydre cosmétique et/ou dermatologique comprenant dans
10 un support cosmétiquement acceptable au moins un système filtrant les radiations UV,
caractérisée en ce qu'elle contient :
 - (a) au moins un filtre UV insoluble, et
 - (b) au moins un dérivé C-glycoside.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le ou les filtre(s)
15 UV insoluble(s) sont choisis parmi les filtres insolubles organiques, les filtres insolubles
minéraux et leurs mélanges.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans
laquelle le ou les filtres UV insoluble(s) organique(s) sont choisis parmi ceux du type
oxalanilide, triazine, benzotriazole, amide vinylique, cinnamide, benzazole, benzofuranne,
20 arylvinylidène-cétone, amide d'acrylonitrile, sulfonamide d'acrylonitrile, carbamate
d'acrylonitrile ou phénylène-bis-benzoxazinone.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans
laquelle le ou les filtre(s) UV insoluble(s) organique(s) sont choisis parmi les sels de
métaux polyvalents de filtres organiques sulfonés ou carboxylés.
- 25 6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle le ou les filtre(s) UV
insoluble(s) organique(s) sont choisis parmi les sels de métaux polyvalents de dérivés
sulfonés de benzylidène-camphre ; les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de
benzimidazole et les sels de métaux polyvalents de dérivés d'acide cinnamique.
7. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le ou les filtre(s) UV
30 insoluble(s) organique(s) sont choisis parmi les filtres UV du type triazine ou benzotriazole.
8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le ou les filtre(s) UV
insoluble(s) organique(s) sont choisis parmi la 2,4,6-tris(biphenyl-4-yl-1,3,5-triazine) et la
2,4,6-tris(terphenyl)-1,3,5-triazine.

9. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le ou les filtre(s) UV insoluble(s) organique(s) sont choisis parmi les dérivés de méthylène-bis-(hydroxyphénylbenzotriazole) de structure suivante :



5 dans laquelle R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle en C_1 - C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1 - C_4 , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou aryle.

10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle le filtre UV insoluble organique est le 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol].

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le ou les filtre(s) UV insoluble(s) organique(s) sont sous forme de particules de taille moyenne allant de 10 nm à 5 μ m.

12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle la taille moyenne varie de 10 nm à 2 μ m, et en particulier de 20 nm à 1,5 μ m, et plus particulièrement de 30 nm à 1,0 μ m.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le ou les filtre(s) UV insoluble(s) organique(s) sont susceptibles d'être obtenus par un procédé de broyage d'un filtre UV organique insoluble sous forme de particules de taille grossière en présence d'un tensio-actif ou un copolymère amphiphile comportant au moins une séquence hydrophile et au moins une séquence hydrophobe.

14. Composition selon la revendication 13, dans laquelle le tensio-actif est choisi parmi les alkylpolyglucosides de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité $(C_6H_{10}O_5)$ et varie de 1,4 à 1,6.

15. Composition selon la revendication 14, dans laquelle le tensio-actif est utilisé à une concentration de allant de 1 à 50% en poids et plus préférentiellement de 5 à 40% en poids par rapport au poids en filtre insoluble organique.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où le ou les filtres insolubles minéraux sont choisis parmi les oxydes métalliques enrobés ou non comme le dioxyde de titane, les oxydes de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium.

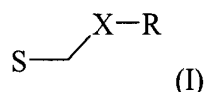
17. Composition selon la revendication 16, dans laquelle le ou les filtres insolubles minéraux sont sous forme de pigments à base d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés.

18. Composition selon la revendication 17, dans laquelle l'oxyde de titane est sous forme rutil, anatase ou amorphe.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, dans laquelle le ou les filtre(s) UV insoluble(s) minéral(aux) ont une taille moyenne de particules élémentaires supérieure à 5 nm et inférieure à 100 nm, de préférence supérieure à 10 nm et inférieure à 50 nm.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle le ou les filtre(s) UV insoluble(s) sont présents à une teneur exprimée en matière active comprise entre 0,1 et 35 % en poids, et de préférence entre 0,5 et 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le dérivé C-glycoside répond à la formule générale (I) suivante :



20 dans laquelle :

- R représente :

- un radical alkyle linéaire, saturé en C₁ à C₂₀, en particulier en C₁ à C₁₀, insaturé en C₂ à C₂₀, en particulier en C₂ à C₁₀, ou un radical alkyle ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C₃ à C₂₀, en particulier en C₃ à C₁₀ ;
- un radical hydrofluoro- ou perfluoro-alkyle, linéaire saturé en C₁ à C₂₀, en particulier en C₁ à C₁₀, ou insaturé en C₂ à C₂₀, en particulier en C₂ à C₁₀, ou ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C₃ à C₂₀, en particulier en C₃ à C₁₀ ;

30 la chaîne hydrocarbonée constituant lesdits radicaux pouvant, le cas échéant, être interrompue par 1, 2, 3 ou plus d'hétéroatomes choisis parmi :

- un oxygène,

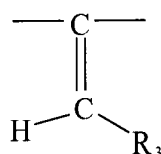
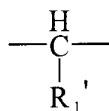
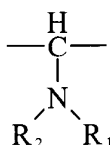
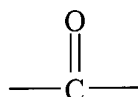
- un soufre,
- un azote, et
- un silicium,

et pouvant être éventuellement substituée par au moins un radical choisi parmi :

- 5
- $-OR_4$,
 - $-SR_4$,
 - $-NR_4R_5$,
 - $-COOR_4$,
 - $-CONHR_4$,
- 10
- $-CN$,
 - un atome d'halogène,
 - un radical hydrofluoro- ou perfluoro-alkyle, en C_1 à C_6 , et/ou
 - un radical cycloalkyle en C_3 à C_8 ,

avec R_4 et R_5 pouvant représenter, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle, perfluoroalkyle ou hydrofluoroalkyle linéaire, saturé en C_1 à C_{30} , notamment en C_1 à C_{12} , ou insaturé en C_2 à C_{30} , notamment en C_2 à C_{12} , ou ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C_3 à C_{30} , notamment en C_3 à C_{12} ; ou un radical aryle en C_6 à C_{10} ,

- X représente un radical choisi parmi les groupements :



20

avec R_1 , R_2 et R_3 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou un radical R, avec R tel que défini précédemment, et R'_1 représentant un atome

d'hydrogène, un groupe –OH ou un radical R tel que défini précédemment, R₁ pouvant désigner également un radical aryle en C₆ à C₁₀,

- S représente un monosaccharide ou un polysaccharide comportant jusqu'à 20 unités sucre, en particulier jusqu'à 6 unités sucre, sous forme pyranose et/ou furanose et de série L et/ou D, ledit mono- ou poly-saccharide pouvant être substitué par un groupement hydroxyle obligatoirement libre, et éventuellement une ou plusieurs fonction(s) amine(s) éventuellement protégée(s), et

- la liaison S-CH₂-X représente une liaison de nature C-anomérique, qui peut être α ou β,

ainsi que leurs sels cosmétiquement acceptables, leurs solvates tels que les hydrates et leurs isomères.

22. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle S représente un monosaccharide choisi parmi le D-glucose, le D-xylose, le L-fucose, le D-galactose, le D-maltose et notamment le D-xylose.

23. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle X représente un groupement choisi parmi –CO–, –CH(OH)–, –CH(NH₂)–, et préférentiellement un groupement –CH(OH)–.

24. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle R désigne un radical linéaire en C₁-C₄, notamment C₁-C₃, éventuellement substitué par –OH, –COOH ou –COOR''₂, R''₂ étant un radical alkyle saturé en C₁-C₄, notamment éthyle.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le dérivé C-glycoside est choisi parmi :

- le C-β-D-xylopyranoside-n-propane-2-one,
- le C-α-D-xylopyranoside-n-propane-2-one,
- le C-β-D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane,
- le C-α-D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane,
- la 1-(C-β-D-fucopyranoside)-propane-2-one,
- la 1-(C-α-D-fucopyranoside)-propane-2-one,
- la 1-(C-β-L-fucopyranoside)-propane-2-one,
- la 1-(C-α-L-fucopyranoside)-propane-2-one,
- le 1-(C-β-D-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane,
- le 1-(C-α-D-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane,

- le 1-(C- β -L-fucopyranoside)-2-hydroxy-propane,
- le 1-(C- α -L-fucopyranoside) -2-hydroxy-propane,
- le 1-(C- β -D-glucopyranosyl)-2-hydroxyl-propane,
- le 1-(C- α -D-glucopyranosyl)-2-hydroxyl-propane,
- 5 - le 1-(C- β -D-galactopyranosyl)-2-hydroxyl-propane,
- le 1-(C- α -D-galactopyranosyl)-2-hydroxyl-propane
- la 1-(C- β -D-fucofuranosyl)-propane-2-one,
- la 1-(C- α -D-fucofuranosyl)-propane-2-one
- la 1-(C- β -L-fucofuranosyl)-propane-2-one,
- 10 - la 1-(C- α -L-fucofuranosyl)-propane-2-one,
- le C- β -D-maltopyranoside-n-propane-2-one,
- le C- α -D-maltopyranoside-n-propane-2-one
- le C- β -D-maltopyranoside-2-hydroxy-propane,
- le C- α -D-maltopyranoside-2-hydroxy-propane, leurs isomères et leurs
- 15 mélanges.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le dérivé C-glycoside est choisi parmi le C- β -D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane et le C- α -D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane, et est plus particulièrement le C- β -D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane.

- 20 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le dérivé C-glycoside est présent en une teneur allant d'environ 0,0001 % à environ 25 % en poids en matière active par rapport au poids total de la composition, et en particulier d'environ 0,001 % à environ 10 % en poids en matière active, et plus particulièrement d'environ 0,05 % à environ 5 % en poids en matière active par rapport au
- 25 poids total de la composition.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue un produit pour le soin de la peau, un produit de maquillage de la peau, un produit de protection solaire ou un produit de photoprotection quotidienne ou un produit de nettoyage de la peau.

- 30 29. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle constitue un produit de protection solaire ou un produit de photoprotection quotidienne.

30. Procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique, caractérisé en ce qu'on applique sur la matière kératinique, une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes.

31. Ensemble cosmétique et/ou dermatologique comprenant :

- 5 (i) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
- (ii) une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29 et disposée à l'intérieur dudit compartiment.

32. Utilisation d'au moins un dérivé C-glycoside pour la préparation d'une
10 composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant dans un support cosmétiquement acceptable au moins un filtre UV insoluble, destinée à réduire le blanchiment et/ou améliorer l'étalement et le toucher après application.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 684233
FR 0606032

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 02/051828 A2 (OREAL [FR]; DALKO MARIA [FR]; BRETON LIONEL [FR]) 4 juillet 2002 (2002-07-04) * page 7, ligne 1-30 * * page 11, ligne 29,30 * * page 19, ligne 25 * * page 38, ligne 27-29; revendications 1,18,19,25,28,37 *	1,2,30,31	A61K8/60 A61K8/49 A61Q17/04 A61K31/7004 A61P17/00
X	US 2005/250708 A1 (TROUILLE SIMON [FR] ET AL) 10 novembre 2005 (2005-11-10) * alinéas [0006], [0035], [0036], [0067]; revendications 1,8,20; exemples 1,2,4,5 *	1,2,30,31	
D,A	US 4 454 123 A (NOYORI RYOJI [JP] ET AL) 12 juin 1984 (1984-06-12) * le document en entier *	1-32	
D,A	US 4 446 312 A (NOYORI RYOJI [JP] ET AL) 1 mai 1984 (1984-05-01) * le document en entier *	1-32	
A	WO 02/051803 A2 (OREAL [FR]; PHILIPPE MICHEL [FR]; SEMERIA DIDIER [FR]) 4 juillet 2002 (2002-07-04) * le document en entier *	1-32	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 février 2007		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 0606032 FA 684233**

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 **02-02-2007**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 02051828	A2	04-07-2002	AU	2002226486 A1	08-07-2002
			EP	1345919 A2	24-09-2003
			FR	2818547 A1	28-06-2002
			JP	2004525877 T	26-08-2004
			US	2006223763 A1	05-10-2006
			US	2004048785 A1	11-03-2004

US 2005250708	A1	10-11-2005	AUCUN		

US 4454123	A	12-06-1984	DE	3172379 D1	24-10-1985
			EP	0053827 A2	16-06-1982
			EP	0117413 A1	05-09-1984
			EP	0118676 A1	19-09-1984

US 4446312	A	01-05-1984	DE	3165444 D1	13-09-1984
			EP	0052340 A1	26-05-1982
			JP	1508893 C	26-07-1989
			JP	57082386 A	22-05-1982
			JP	63060748 B	25-11-1988

WO 02051803	A2	04-07-2002	AU	2002226487 A1	08-07-2002
			FR	2818646 A1	28-06-2002
