

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 octobre 2016 (20.10.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/166345 A1

(51) Classification internationale des brevets :

A61K 8/34 (2006.01) A61K 8/58 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)
A61K 8/46 (2006.01) A61Q 19/08 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2016/058452

(22) Date de dépôt international :

15 avril 2016 (15.04.2016)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1553346 15 avril 2015 (15.04.2015) FR

(71) Déposant : L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, 75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs : CHEILIAN, Stéphanie; 32 rue Meslay, 75003 Paris (FR). THEROUIN-KOELY, Sandrine; 188, rue Paul Hochart, BP 553, 94152 Chevilly-Larue (FR). SOCROUN-METIVIER, Catherine; 188, rue Paul Hochart, BP 553, 94152 Chevilly-Larue (FR).

(74) Mandataire : LE BLAINVAUX, Françoise; D.I.P.I., 25-29 Quai Aulagnier, 92665 Asnières-sur-Seine Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : COMPOSITION MADE FROM *TRANS*-RESVERATROL OR FROM A *TRANS*-RESVERATROL DERIVATIVE

(54) Titre : COMPOSITION À BASE DE *TRANS*-RESVÉRATROL OU D'UN DÉRIVÉ DE *TRANS*-RESVÉRATROL

(57) Abstract : The invention relates to a cosmetic or dermatological composition comprising, in a physiologically acceptable medium, at least *trans*-resveratrol and/or at least one *trans*-resveratrol derivative, and a filtering system comprising at least one amino-substituted 2-hydroxybenzophenone long UVA filter and at least one additional UV filter chosen from water-soluble organic UVA filters, liposoluble mixed organic UVA-UVB filters, mineral filters and/or mixtures thereof. The invention also relates to a use of a filtering system comprising at least one amino-substituted 2-hydroxybenzophenone long UVA filter and at least one additional UV filter chosen from water-soluble organic UVA filters, water-soluble organic UVB filters, mineral filters and/or mixtures thereof in order to stabilise, and in particular to photostabilise, a composition comprising *trans*-resveratrol and/or at least one *trans*-resveratrol derivative.

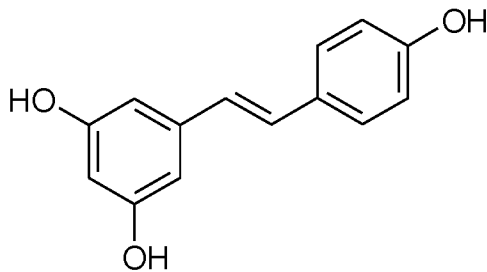
(57) Abrégé : L'invention concerne une composition cosmétique ou dermatologique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins du *trans*-resvératrol et/ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol, et un système filtrant comprenant au moins un filtre UVA long 2-hydroxybenzophenone aminosubstitué et au moins un filtre UV additionnel choisi parmi les filtres organiques UVA hydrosolubles, les filtres organiques mixtes UVA-UVB liposolubles, les filtres minéraux et/ou leurs mélanges. L'invention concerne également une utilisation d'un système filtrant comprenant au moins un filtre UVA long 2-hydroxybenzophenone amino-substitué et au moins un filtre UV additionnel choisi parmi les filtres organiques UVA hydrosolubles, les filtres organiques UVB hydrosolubles, les filtres minéraux et/ou leurs mélanges pour stabiliser notamment photostabiliser une composition comprenant du *trans*-resvératrol et/ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol.

WO 2016/166345 A1

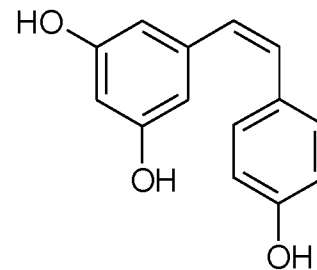
Composition à base de *trans*-resvératrol ou d'un dérivé de *trans*-resvératrol

La présente invention se rapporte au domaine des compositions comprenant du *trans*-resvératrol et/ou au moins un dérivé du *trans*-resvératrol en particulier à titre d'agent antioxydant, anti-âge ou dépigmentant.

- 5 Le resvératrol est un polyphénol de la classe des stilbènes qui existe sous une forme *cis* et une forme *trans* représentées ci-dessous.



trans-resvératrol



cis-resvératrol

Le *trans*-resvératrol est connu pour avoir de nombreuses propriétés biologiques telles qu'une activité anti-oxydante, anti-inflammatoire ou antitumorale.

- 10 Cependant, le *trans*-resvératrol est une molécule photosensible qui se transforme de manière irréversible en son isomère *cis* sous exposition à la lumière, or l'isomère *trans* est la forme la plus active.

Ainsi, il demeure un besoin de disposer d'une composition contenant du *trans*-resvératrol, stable notamment à la lumière.

- 15 Les inventeurs ont constaté qu'il était possible d'obtenir une telle composition, en introduisant au moins un filtre UVA particulier et au moins un filtre UV additionnel au sein de ladite composition.

- 20 Ainsi, selon un premier de ses aspects, la présente invention a pour objet une composition cosmétique ou dermatologique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins du *trans*-resvératrol et/ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol, et un système filtrant comprenant a) au moins un filtre UVA long liposoluble 2-hydroxybenzophenone aminosubstitué et b) au moins un filtre UV choisi parmi les filtres organiques UVA hydrosolubles, les filtres organiques mixtes UVA-UVB liposolubles, les filtres minéraux et/ou leurs mélanges.

- 25 De préférence, les compositions selon l'invention possèdent un SPF supérieur ou égal à 25, de préférence de 30 à 75 et un PPD supérieur ou égal à 8, de préférence de 10 à 30.

De préférence, le *trans*-resvératrol ou dérivé de *trans*-resvératrol est présent dans une teneur allant de 0,001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

En particulier, la composition selon l'invention, est caractérisée en ce que le rapport SPF/PPD va de 1 à 5, de préférence, de 1,5 à 4,5 et mieux de 2 à 4.

Selon un deuxième aspect, l'invention vise un procédé de stabilisation, en particulier de photostabilisation, d'une composition comprenant du *trans*-resvératrol et/ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol comprenant une étape lors de laquelle on ajoute à ladite composition un système filtrant comprenant a) au moins un filtre UVA long liposoluble 2-hydroxybenzophenone aminosubstitué et b) au moins un filtre UV choisi parmi les filtres organiques UVA hydrosolubles, les filtres organiques mixtes UVA-UVB liposolubles, les filtres minéraux et/ou leurs mélanges.

De préférence le SPF de ladite composition est porté à une valeur supérieure ou égale à 25 et le PPD de la composition est porté à une valeur supérieure ou égale 8.

L'invention vise aussi l'utilisation d'un système filtrant comprenant au moins un filtre UVA long liposoluble 2-hydroxybenzophenone aminosubstitué et b) au moins un filtre UV choisi parmi les filtres organiques UVA hydrosolubles, les filtres organiques mixtes UVA-UVB liposolubles, les filtres minéraux et/ou leurs mélanges, pour stabiliser notamment photostabiliser une composition comprenant du *trans*-resvératrol et/ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol.

Cette utilisation comprenant en particulier l'ajout à ladite composition dudit système filtrant en une quantité telle que le SPF de la composition est porté à une valeur supérieure ou égale à 25 et le PPD de la composition est porté à une valeur supérieure ou égale 8.

De manière surprenante, les inventeurs ont constaté que le *trans*-resvératrol présent dans la composition selon l'invention était particulièrement stable après avoir été exposé à la lumière.

Par filtre UVA long au sens de la présente invention, on entend un composé organique filtrant les radiations UVA absorbant dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 300 et 400 nm et plus particulièrement de 340 à 400 nm.

Par « dérivé du *trans*-resvératrol » au sens de la présente invention, on entend les esters, glucosides et les phosphates du *trans*-resvératrol.

Ces composés possèdent tous les mêmes propriétés biologiques que le *trans*-resvératrol et sont de stéréochimie *trans*. Tout comme le *trans*-resvératrol, ils sont photosensibles, et se transforment irréversiblement en leur isomère *cis* sous exposition à la lumière.

Par "filtre UV organique hydrosoluble" on entend tout composé organique ou inorganique filtrant les radiations UV susceptible d'être complètement dissous à l'état

moléculaire ou miscible dans une phase aqueuse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase aqueuse liquide.

5 Par "filtre UV organique liposoluble" on entend tout composé organique ou inorganique filtrant les radiations UV susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire ou miscible dans une phase grasse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase grasse liquide.

Dans la suite de la description par « *trans*-resvératrol » on entend le *trans*-resvératrol ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol ou un mélange de *trans*-resvératrol et de dérivé(s) de *trans*-resvératrol.

10 Par composition « stable » au sens de la présente invention on entend une composition dans laquelle le *trans*-resvératrol se dégrade peu en particulier sous exposition à la lumière, notamment par transformation en son isomère *cis*. De préférence, une composition stable selon l'invention comprend au moins 85 % en poids de resvératrol, avantageusement au moins 90 % en poids de resvératrol, en particulier au moins 95 % en poids de resvératrol par rapport au poids total de resvératrol initialement introduit dans la composition.

15 Par « SPF » (Sun Protection Factor) au sens de l'invention on entend le facteur de protection solaire, qui mesure le niveau de protection contre les UVB. La valeur du SPF correspond au rapport entre la durée minimale qu'il faut pour obtenir un coup de soleil avec une composition antisolaire et celle sans produit.

20 Il s'exprime mathématiquement par le rapport de la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV sur la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV. Ce facteur concerne donc l'efficacité de la protection dont le spectre d'action biologique est centré dans l'UVB et par conséquent, rend compte de la protection vis à vis de ce rayonnement UV-B.

25 Pour caractériser la protection vis à vis des UV-A, la méthode PPD (Persistent Pigment Darkening), qui mesure la couleur de la peau observée 2 à 4 heures après une exposition de la peau aux UV-A, est particulièrement recommandée et utilisée. Cette méthode est adoptée depuis 1996 par la Japanese Cosmetic Industry Association (JCIA) en tant que procédure officielle de test pour l'étiquetage UV-A des produits et est fréquemment utilisée par les laboratoires de tests en Europe et aux Etats-Unis; (Japan Cosmetic Industry Association Technical Bulletin. Measurement Standards for UVA protection efficacy. Issued November 21, 1995 and effective of January 1, 1996).

35 Le facteur de protection solaire UVA PPD (FP UVAppd) s'exprime mathématiquement par le rapport de la dose de rayonnement UV-A nécessaire pour atteindre le seuil de pigmentation avec le filtre UV (MPPDp) sur la dose de rayonnement UV-A nécessaire pour atteindre le seuil de pigmentation sans filtre UV (MPPDnp).

$$FP\,UVA_{PPD} = \frac{MPPDp}{MPPDnp}$$

La présente demande concerne également, selon un autre de ses aspects, l'utilisation cosmétique d'une quantité efficace d'une composition comprenant du *trans*-resvératrol ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol tel que défini précédemment, pour
5 lutter contre les signes cutanés du vieillissement, notamment induits par un stress oxydatif.

En effet, le stress oxydatif est notamment lié à des agents extérieurs comme les rayonnements ultraviolets, la pollution, un stress thermique ou encore diverses toxines telles que des agents chimiques avec lesquels la peau peut être en contact (tabac, métaux lourds, polluants atmosphériques, etc).

10 En particulier, l'utilisation selon l'invention vise à atténuer les signes cutanés du vieillissement, en particulier les signes du vieillissement cutané d'origine actinique tel que le photo-vieillissement.

Parmi les signes cutanés du vieillissement, notamment induits par un stress oxydatif, en particulier d'origine actinique, on cite notamment une perte de fermeté et/ou
15 d'élasticité et/ou de tonicité et/ou de souplesse de la peau, la formation des rides et des ridules, les rides d'expression, en particulier au niveau du front et de l'espace intersourcilier, les rides et/ou ridules péri-buccales, et/ou le relâchement au niveau du contour des lèvres, en particulier au niveau de la lèvre blanche (zone située entre la lèvre supérieure et le nez), un aspect terne du teint, l'aspect papyracé de la peau.

20 Cette utilisation sera notamment destinée aux personnes à peau mature, voire très mature.

Par « peaux matures » selon l'invention, on entend notamment des personnes ayant au moins 40 ans.

Par « peaux très matures » selon l'invention, on entend notamment des personnes
25 ayant au moins 50 ans, en particulier au moins 60 ans, voire 65 ans.

Les rides d'expression sont produites sous l'effet de la contrainte exercée sur la peau par les muscles peauciers qui permettent les mimiques. Selon la forme du visage, la fréquence des mimiques et les tics éventuels, elles peuvent apparaître dès l'enfance. Certains facteurs environnementaux tels que le stress oxydatif, l'exposition au soleil, de même que
30 l'âge n'interviennent pas dans leur genèse mais peuvent les creuser davantage et les rendre permanentes. Les rides d'expression se caractérisent par la présence de sillons sur le pourtour des orifices que constituent le nez (sillons nasogénien), la bouche (rides para-buccales et rides dites de l'amertume) et les yeux (rides de la patte d'oie), autour desquels se situent les muscles peauciers, ainsi qu'entre les sourcils (rides de la glabella ou du lion) et sur le front. En
35 particulier, on cherchera à prévenir et/ou lisser les rides du front et de l'espace intersourcilier.

L'aspect papyracé de la peau se caractérise par une modification de l'aspect visuel, ainsi que de la tenue au toucher, de la peau. Plus précisément, la peau revêt visuellement l'aspect d'un papier à cigarette lui donnant une apparence similaire à celle d'une feuille de papyrus. En outre, lorsqu'elle est légèrement pincée entre le pouce et l'index, la peau forme des plis fins, aigus et nombreux ayant l'apparence d'un papier froissé. Enfin, le toucher de la peau montre que ses parties superficielles sont comme flottantes sur les parties profondes, donnant à la peau, au stade très évolué d'aspect papyracé, l'apparence d'un papier chiffonné. L'aspect papyracé de la peau est visible sur le visage et encore plus caractéristique sur le dos des mains de personnes âgées.

10 Les compositions conformes à l'invention destinées à prévenir et/ou lisser les rides d'expression seront appliquées sur le visage.

Les compositions conformes à l'invention destinées à prévenir et/ou traiter l'aspect papyracé de la peau seront notamment appliquées sur le dos des mains.

15 Les compositions conformes à l'invention destinées à diminuer l'apparence et/ou la visibilité des pores seront appliquées en particulier au niveau de la zone T (front, nez, joues, menton).

L'utilisation d'actifs antioxydants peut s'avérer utile dans des compositions anti-âge ou encore dans des compositions dépigmentantes.

20 L'utilisation selon l'invention peut également être plus particulièrement destinée aux personnes à peau grasse.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être des produits de maquillage ou de soin des matières kératiniques, en particulier de la peau.

25 Plus précisément les produits de maquillage peuvent être de type fonds de teint, fards à joues ou à paupières, produits anti-cerne, blush, ou encore un produit de maquillage du corps ou de coloration de la peau.

30 Les produits de soin de la peau peuvent être une composition de protection, de traitement ou de soin pour le visage, pour les mains, pour les pieds, pour les grands plis anatomiques ou pour le corps par exemple crèmes de jour, crème de nuit, composition anti-solaire, laits corporels de protection ou de soin, laits après-solaire, lotion, gel ou mousse pour le soin de la peau, composition de bronzage artificiel; ou une composition après-rasage.

35 La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique de la peau et/ou de ses phanères, destiné à prévenir et/ou traiter le vieillissement cutané, notamment induit par un stress oxydatif comprenant au moins une étape consistant à appliquer sur une peau et/ou ses phanères présentant des signes de vieillissement cutané induit par un stress oxydatif au moins une quantité efficace d'au moins une composition selon l'invention.

La présente invention concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant l'application sur la surface de la matière kératinique d'au moins une composition telle que définie précédemment.

5 La présente invention porte encore sur un procédé de traitement cosmétique de la peau et/ou de ses phanères, visant à protéger la peau et/ou ses phanères des effets du stress oxydatif, en particulier des effets des rayonnements UV, et/ou des toxines et/ou de la pollution, comprenant au moins une étape consistant à appliquer sur la peau et/ou ses
10 phanères au moins une quantité efficace d'au moins une composition selon l'invention. La composition selon l'invention est adaptée à une application topique.

Par « peau », on entend la peau du visage et/ou du corps, le cuir chevelu et les semi-muqueuses (lèvres). De préférence, il s'agira de la peau du visage et/ou du corps et/ou des lèvres.

15 Par « phanères », on entend les cheveux, les poils, les cils, les ongles, et de préférence les cheveux.

Le terme « stress oxydatif » tel qu'employé dans la présente demande recouvre l'ensemble des dommages causés chez un sujet par des radicaux libres.

L'ampleur des dommages engendrés par ce stress oxydatif dépend de la rapidité avec laquelle les radicaux libres sont créés et ensuite inactivés par des antioxydants.

20 **TRANS-RESVERATROL**

Le resvératrol existe à l'état naturel sous sa forme *cis* et *trans*, mais également sous d'autres formes comme par exemple une forme glucosylée. Il est présent dans de nombreuses plantes et fruits. On le trouve notamment dans la renouée du Japon (*Fallopia japonica* également connu sous le nom de *Polygonum cupistadum* ou encore *Reynoutria japonica*) ou dans les raisins comme par exemples ceux issus de l'espèce de vigne *Vitis vinifera*. Plus particulièrement on trouve par exemple le resvératrol dans les mûres, le vin ou les cacahuètes.

De manière générale, on trouve du resvératrol dans les familles de plantes suivantes : *Vitaceae*, *Myrtaceae*, *Dipterocarpaceae*, *Cyperaceae*, *Gnetaceae*, *Fabaceae*,
30 *Pinaceae*, *Polygonaceae*, *Moraceae*, *Fagaceae*, *Liliaceae*...

Le *trans*-resvératrol présent dans la composition selon l'invention peut être d'origine synthétique, naturelle ou peut se trouver sous la forme d'un extrait de plante contenant du *trans*-resvératrol.

35 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ledit *trans*-resvératrol et/ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol est présent dans la composition selon l'invention

dans une teneur allant de 0,001 à 10 %, de préférence de 0,01 à 5 % en poids, de manière préférée de 0,05 à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition.

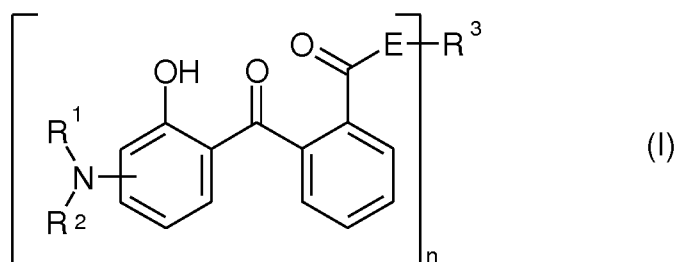
Au sens de l'invention, par teneur on entend teneur en matière active.

La présente invention vise encore un procédé de préparation de ladite composition.

FILTRES UVA longs liposolubles

Selon l'invention la composition comprend au moins un filtre UVA long liposoluble 2-hydroxybenzophénone amino- substitués.

Les composés 2-hydroxybenzophénone amino- substitués selon l'invention sont choisis de préférence parmi les composés répondant à la formule (I) suivante :



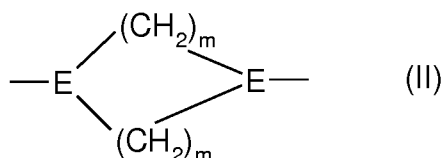
dans laquelle :

R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, un cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, un cycloalcényle en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ou forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un cycle à 5 ou 6 chaînons ;

n est un nombre allant de 1 à 4 ;

quand $n = 1$, R^3 désigne un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un radical alcényle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$, un cyclohexyle en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, un phényle pouvant être substitué par O, N ou S, un radical aminocarbonyl ou un radical alkylcarbonyl en $\text{C}_1\text{-C}_5$;

quand $n = 2$, R^3 désigne un diradical alkyle, un diradical cycloalkyle, un diradical alcényle ou un diradical aryle ou R^3 avec E forment un diradical de formule (II) :



avec m un nombre allant de 1 à 3 ;

quand $n = 3$, R^3 est un triradical alkyle ;

quand $n = 4$, R^3 est un tettraradical alkyle ;

E est $-O-$, ou $-N(R^4)-$ ou N ;

5 R^4 est hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_5 ou hydroxyalkyle en C_1-C_5 .

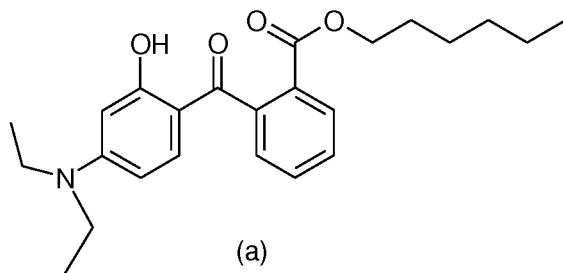
Comme radicaux alkyles en C_1-C_{20} , on peut citer par exemple : méthyle, éthyle, n-propyle, 1-méthyléthyle, n-butyle, 1-méthylpropyle, 2-méthylpropyle, 1,1-diméthyléthyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 2,2-diméthylpropyle, 1-éthylpropyle, n-hexyle, 1,1-diméthylpropyle, 1,2-diméthylpropyle, 1-méthylpentyle, 2-méthylpentyle, 3-méthylpentyle, 4-méthylpentyle, 1,1-diméthylbutyle, 1,2-diméthylbutyle, 1,3-diméthylbutyle, 2,2-diméthylbutyle, 2,3-diméthylbutyle, 3,3-diméthylbutyle, 1-éthylbutyle, 2-éthylbutyle, 1,2,2-triméthylpropyle, 1-éthyl-1-méthylpropyle, 1-éthyl-2-méthylpropyle, n-heptyle, n-octyle, n-nonyl, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyne, n-tétradécyle, n-pentadécyle, n-hexadécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, n-nonadécyle ou n-eicosyle.

Comme radicaux cycloalkyles en C_3-C_{10} , on peut citer par exemple : cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, 1-méthylcyclopropyle, 1-éthylcyclopropyle, 1-propylcyclopropyle, 1-butylcyclopropyle, 1-pentylcyclopropyle, 1-méthyl-1-butylcyclopropyle, 1,2-diméthylcyclopropyle, 1-méthyl-2-éthylcyclopropyle, cyclooctyle, cyclononyl ou cyclodécyle.

Comme radicaux cycloalcényles en C_3-C_{10} ayant une ou plusieurs doubles liaisons, on peut citer : cyclopropényle, cyclobutényl, cyclopentényl, cyclopentadiényle, cyclohexényle, 1,3-cyclohexadiényle, 1,4-cyclohexadiényle, cycloheptényle, cycloheptatriényle, cyclooctényle, 1,5-cyclooctadiényle, cyclooctatétraényle, cyclononényle ou cyclodécényle.

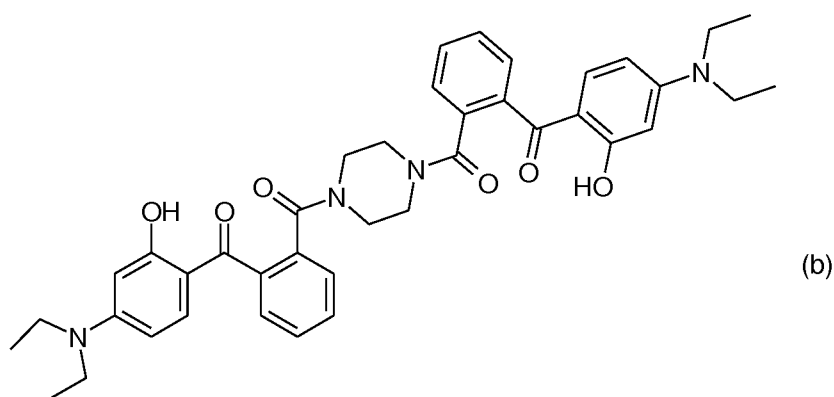
Comme exemples de cycle à 5 ou 6 chaînons formé par les radicaux R1 et R2 avec l'atome d'azote, on peut citer en particulier la pyrrolidine ou la pipéridine.

Un composé de formule (I) avec $n = 1$ tout particulièrement préféré est le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle de formule (a) :



tel que le produit vendu sous le nom commercial «UVINUL A Plus ®» par la société BASF.

- 5 Un composé de formule (I) avec $n = 2$ tout particulièrement préféré est le dérivé (2-{4-[2-(4-diethylamino-2-hydroxy-benzoyl)-benzoyl]-piperazine-1-carbonyl}-phenyl)-(4-diethylamino-2-hydroxy-phenyl)-methanone (CAS 919803-06-8) de formule (b) :



- 10 qui est décrit dans la demande de brevet WO 2007071584. Ce composé est avantageusement utilisé sous forme micronisée (taille moyenne de 0,02 à 2 μm) pouvant être obtenue par exemple selon le procédé de micronisation décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 et plus particulièrement sous forme de dispersion aqueuse.

Les composés de formule (I) tels que définis ci-dessus sont connus en eux-mêmes et leurs structures et leurs synthèses sont décrites dans les demandes de brevet EP-A-1046391, EP1133980, DE10012408 et WO 2007071584.

- 15 Le ou les filtres UVA-longs liposolubles 2-hydroxybenzophénone aminosubstitués sont de préférence présents dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs qui varient de préférence de 0,1 à 10% en poids, et plus préférentiellement de 0,25 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 FILTRES UV additionels différents des filtres UVA-longs

Comme précisé précédemment, une composition selon l'invention comprend en outre au moins un filtre UV additonnel choisi parmi les filtres organiques UVA

hydrosolubles, les filtres organiques mixtes UVA-UVB liposolubles, les filtres minéraux et/ou leurs mélanges,

De préférence la composition selon l'invention comprend au moins un filtre UV additionnel choisi parmi les filtres organiques UVA hydrosolubles.

- 5 De préférence la composition selon l'invention comprend au moins un filtre UV choisi parmi les filtres organiques mixtes UVA-UVB liposolubles.

De préférence la composition selon l'invention comprend au moins un filtre organique UVA hydrosoluble et au moins un filtre organique mixte UVA-UVB liposoluble et éventuellement au moins un filtre minéral.

- 10 Selon l'invention, la composition peut également comprendre, en plus des filtres définis selon b), au moins des filtres organiques UVB hydrosolubles, des filtres organiques UVB liposolubles, des filtres UVA liposolubles et leurs mélanges.

- De préférence la composition selon l'invention comprend au moins un filtre organique UVA hydrosoluble et au moins un filtre organique UVB liposoluble, et
15 éventuellement au moins un filtre minéral.

De préférence la composition selon l'invention comprend au moins un filtre organique UVA hydrosoluble, au moins un filtre organique mixte UVA-UVB liposoluble et au moins un filtre organique UVB liposoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

- De préférence la composition selon l'invention comprend au moins un filtre
20 organique UVA hydrosoluble, au moins un filtre organique mixte UVA-UVB liposoluble, au moins un filtre organique UVB liposoluble et au moins un filtre organique UVB hydrosoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

Filtres UVA

- 25 Le ou les filtres UVA selon la présente invention peu(ven)t être choisi(s) parmi les filtres suivants.

1) Filtres liposolubles UVA

Composés dibenzoylméthane :

- Butyl Methoxydibenzoylméthane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par DSM Nutritional Products, Inc ;
- 30 - Isopropyl Dibenzoylméthane ;

Aminobenzophénones :

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

Composés anthraniliques :

5 - Menthyl anthranilate vendu notamment sous le nom commercial « NEO HELIOPAN MA » par SYMRISE ;

Composés 4,4-diarylbutadiène :

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

Composés mérocyanine :

- Octyl-5-N,N-diéthylamino-2-phénysulfonyl-2,4-pentadiénoate ;

10 **2) Filtres hydrosolubles UVA**

- Les composés du camphre tel que le Terephthalylidène Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,

15 - Les composés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP 669 323, et US 2,463,264 et plus particulièrement le composé Disodium Phenyl Dibenzimidazo tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN AP » par SYMRISE ;

Selon un mode de réalisation préféré ledit au moins un filtre UVA hydrosolubles est choisi parmi les composés hydrosolubles du camphre et leurs mélanges.

Plus particulièrement, ledit au moins un filtre UVA est le téréphthalylidène dicamphor sulfonic acid.

20 De préférence, une composition selon l'invention est caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVA hydrosoluble est présent dans une teneur allant de 1 à 20 %, en particulier, de 3 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Filtres UVB

25 Le ou les filtres UVB selon la présente invention peu(ven)t être choisi(s) parmi les filtres suivants.

1) Filtres liposolubles UVB

Para-aminobenzoates :

30 - Ethyl PABA ;
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA ;
- Ethylhexyl Diméthyl PABA (ESCALOL 507 de ISP) ;

Composés salicyliques :

- Homosalate vendu notamment sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries ;
- Ethylhexyl Salicylate vendu notamment sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par SYMRISE ;
- Dipropylèneglycol Salicylate vendu notamment sous le nom « DIPSAL » par SCHER ;
- TEA Salicylate et sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par SYMRISE ;

Cinnamates

- Ethylhexyl Méthoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par DSM Nutritional Products, Inc. ;
- Isopropyl Méthoxy cinnamate ;
- Isoamyl Méthoxy cinnamate vendu notamment sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par SYMRISE ;
- Diisopropyl Méthylcinnamate ;
- Cinnoxate ;
- Glycéryl Ethylhexanoate Diméthoxycinnamate ;

Composés β,β' -diphénylacrylate :

- Octocrylène, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF ;
- Etocrylène, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF ;

Composés du benzylidène camphre :

- 3-Benzylidène camphre fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX ;
- Méthylbenzylidène camphre vendu notamment sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK ;
- Polyacrylamidométhyle Benzylidène Camphre fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX ;

Composés triazine :

- Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL T150 » par BASF ;
- Diéthylhexyl Butamido Triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V ;
- 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-s-triazine ;
- 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine ;

- 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-6-(4'-aminobenzoate de n-butyle)-s-triazine ;
- 2,4-bis(4'-amino benzoate de n-butyle)-6-(aminopropyltrisiloxane)-s-triazine ;
- 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) notamment les 2,4,6-tris-(biphényl)-1,3,5-triazine (en particulier la 2,4,6-tris(biphényl-4-yl)-1,3,5-triazine) et la 2,4,6-tris(terphenyl)-1,3,5-triazine, ces deux derniers filtres étant décrits dans les demandes de BEIERSDORF WO 06/035000, WO 06/034982, WO 06/034991, WO 06/035007, WO 2006/034992, WO 2006/034985).

Composés d'imidazolines :

- Ethylhexyl Diméthoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Composés du benzalmalonate :

- Polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate tels que le Polysilicone-15 vendu notamment sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par DSM Nutritional Products, Inc. ;
- Di-neopentyl 4'-méthoxybenzalmalonate ;

2) Filtres hydrosolubles UVB

Les composés d'acide p-aminobenzoïque (PABA) suivants :

- PABA,
- Glyceryl PABA et
- PEG-25 PABA vendu notamment sous la dénomination commerciale « UVINUL P25 » par BASF.
- le Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous la dénomination commerciale « EUSOLEX 232 » par MERCK,
- l'acide férulique,
- l'acide salicylique,
- le DEA methoxycinnamate,
- le benzylidène camphre Acide Sulfonique fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,
- le camphre Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX.

En particulier, ledit au moins un filtre hydrosoluble UVB est choisi parmi le Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid.

- De préférence, une composition selon l'invention est caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVB hydrosoluble est présent dans une teneur allant de 0,5 à 8 %, en particulier de 1 à 5 %, par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit au moins un filtre UVB compris dans une composition selon l'invention est un filtre liposoluble UVB.

En particulier, ledit au moins un filtre liposoluble UVB est choisi parmi les composés salicyliques, les cinnamates, les composés β,β' -diphénylacrylate, les composés triazine et leurs mélanges.

De préférence, ledit au moins un filtre UVB liposoluble est choisi parmi l'éthylhexyl salicylate, l'éthylhexyl méthoxycinnamate, l'octocrylène, l'éthylhexyl triazone et leurs mélanges. Plus particulièrement ledit filtre UVB liposoluble est choisi parmi l'éthylhexyl méthoxycinnamate, l'éthylhexyl triazone, l'éthylhexyl salicylate et leurs mélanges.

De préférence, une composition selon l'invention est caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVB liposoluble est présent dans une teneur allant de 0,5 à 20 %, en particulier de 1 à 15 %, et de préférence de 1,2 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon une variante de l'invention, ledit système filtrant organique utilisé dans l'invention comprend un ou plusieurs filtre(s) mixte(s) UVA-UVB.

Filtres mixtes UVA - UVB

Ledit au moins un filtre mixte UVA-UVB peut être choisi parmi les filtres suivants.

1) Filtres liposolubles mixtes UVA et UVB

Les filtres liposolubles mixtes UVA – UVB sont choisis de préférence parmi les composés benzophénone ; les composés phenylbenzotriazole ; les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US5,237,071, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les composés bis-résorcinylnyl triazine tels que décrits dans la demande EP0775698 ; les composés benzoxazole tels que décrits dans les demandes de brevet EP0832642, EP1027883, EP1300137 et DE10162844; les filtres triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles décrits dans le brevet US6,225,467, la demande WO2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symetrical Triazine Derivatives » IP.COM IPCOM000031257 Journal , INC WEST HENRIETTA, NY, US (20 septembre 2004) notamment la 2,4,6-tris(di-phenyl)-triazine et la 2,4,6-tris(ter-phenyl)-triazine qui est repris dans les demandes de brevet WO06/035000, WO06/034982, WO06/034991, WO06/035007, WO2006/034992, WO2006/034985, ces composés étant utilisés avantageusement sous forme micronisée (taille moyenne de particule de 0,02 à 3 μm) pouvant être obtenue par exemple selon le procédé de micronisation décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 et notamment en dispersion aqueuse ; et leurs mélanges.

Composés benzophénones

Benzophenone-1 vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL400® » par BASF ;

5 Benzophenone-2 vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL D 50 ® » par BASF ;

Benzophenone-3 ou Oxybenzone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL M 40® » par BASF ;

Benzophenone-4, vendu par la société BASF sous le nom Uvinul MS 40® :

Benzophenone-5 ;

10 Benzophenone-6 vendu notamment sous le nom commercial « Helisorb11 » par Norquay ;

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

Benzophenone-9, vendu par la société BASF sous le nom Uvinul DS 49® :

15 Benzophenone-10 ;

Benzophenone-11 ;

Benzophenone-12.

Composés phenyl benzotriazole :

20 - Drometrizole Trisiloxane vendu notamment sous le nom « Silatrizole » par RHODIA CHIMIE ou fabriqué sous le nom « Meroxyl XL® » par la société CHIMEX.

- Méthylène bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol, vendu sous forme solide notamment sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme micronisée en dispersion aqueuse notamment sous le nom commercial « TINOSORB M » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS ;

25

Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol, vendu sous forme solide notamment sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 ® » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme de dispersion aqueuse de particules micronisées ayant une taille moyenne des

30

particules qui varie de 0,01 à 5µm et plus préférentiellement de 0,01 à 2 µm et plus particulièrement de 0,020 à 2 µm avec au moins un tensioactif alkylpolyglycoside 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 (C₆H₁₀O₅) et varie de 1,4 à 1,6 telle que décrite dans le brevet GB-A-2 303 549 notamment vendue sous le nom commercial « TINOSORB M® » par BASF ou

35

sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules micronisées ayant une taille moyenne des particules qui varie de 0,02 à 2µm et plus préférentiellement de 0,01 à 1,5 µm et plus particulièrement de 0,02 à 1 µm en présence d'au moins un mono-(C₈-C₂₀)alkyl-ester de polyglycérol ayant un degré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 telles que les dispersions aqueuses décrites dans la demande WO2009/063392.

40

Composés bis-resorcinyliques triazines

Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine vendu notamment sous le nom commercial « TINOSORB S® » par BASF.

Composés benzoxazole :

2,4-bis-[5-1(dimethylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(10 (2-ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazine vendu notamment sous le nom d'Uvasorb K2A par Sigma 3V.

5

Les filtres liposolubles mixtes UVA – UVB sont choisis de préférence parmi les composés phenylbenzotriazole et les composés benzophénone, en particulier la benzophénone-3, le Drometrizole Trisiloxane et Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol notamment sous forme de dispersion aqueuse de particules micronisées, et encore plus particulièrement les composés phénylbenzotriazole tels que le Drometrizole Trisiloxane

10

2) Filtres hydrosolubles mixtes UVA et UVB

Composés benzophénone comportant au moins un radical sulfonique comme

15

- Benzophénone-4 vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL MS 40 » par BASF,
- Benzophénone-5, et
- Benzophénone-9.

De préférence, ledit au moins un filtre mixte UVA-UVB selon l'invention est un filtre liposoluble.

20

En particulier, ledit filtre mixte UVA-UVB est choisi parmi les composés du phényl benzotriazole et les composés bis-résorcinyl triazines, de manière préférée il est choisi parmi le drometrizole trisiloxane, et leurs mélanges.

25

De préférence, une composition selon l'invention est caractérisée en ce que ledit au moins un filtre mixte UVA-UVB liposoluble est présent dans une teneur allant de 0,5 à 20 %, en particulier de de 1 à 15 %, et de préférence de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30

Selon un mode de réalisation particulier, une composition de l'invention est caractérisée en ce qu'elle comprend un composé 2-hydroxybenzophenone aminosubstitué, au moins un filtre choisi parmi l'acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique, le drometrizole trisiloxane, et leurs mélanges.

35

Selon une première variante préférée, la composition selon l'invention comprend en plus du composé 2-hydroxybenzophenone aminosubstitué, de l'éthylhexyltriazone (Uvinul T150), du Drométrizole Trisiloxane (Mexoryl XL), du Terephtalylidène Dicamphor Sulfonic Acid (Mexoryl SX), de phenylbenzimidazole, de l'éthylhexyl salicylate avec ou sans TiO₂ traité ou non traité en surface.

Selon une deuxième variante préférée, la composition selon l'invention comprend en plus du composé 2-hydroxybenzophenone aminosubstitué, de l'éthylhexyl Méthoxycinnamate, du Drométrizole Trisiloxane (Mexoryl XL), de la Bis-

Ethylhexyloxyphénol Méthoxyphenyl Triazine (Tinosorb S), du Terephtalylidène Dicamphor Sulfonic Acid (Mexoryl SX), avec ou sans TiO₂ traité ou non traité en surface.

Plus particulièrement, la composition selon l'invention comprend les mélanges de filtres UV suivants en poids par rapport au poids total de la composition :

- de 0,1 à 3% d'éthylhexyltriazone (Uvinul T150), de 0,5 à 6% de Drométrizole Trisiloxane (Mexoryl XL), de 5 à 15% de Terephtalylidène Dicamphor Sulfonic Acid (Mexoryl SX), de 1 à 5% d'éthylhexyl salicylate, de 0,5 à 5 de phenylbenzimidazole, et de 2 à 8% de TiO₂ traité ou non traité en surface en poids par rapport au poids total de la composition ;
- de 4 à 10% d'éthylhexyl Méthoxycinnamate, de 2 à 6% de Drométrizole Trisiloxane (Mexoryl XL), de 0,2 à 3% de Bis-Ethylhexyloxyphénol Méthoxyphenyl Triazine (Tinosorb S), de 5 à 15% de Terephtalylidène Dicamphor Sulfonic Acid (Mexoryl SX), et de 2 à 8% de TiO₂ traité ou non traité en surface.

ADDITIFS

La composition selon l'invention peut en outre comporter des additifs comme par exemples des filtres inorganiques, des actifs, des charges, des corps gras, des polymères, des silicones.

Filtres inorganiques (ou minéraux)

Les filtres inorganiques sont choisis parmi des pigments d'oxydes métalliques enrobés ou non dont la taille moyenne des particules primaires est préférentiellement comprise entre 5 nm et 100 nm (de préférence entre 10 nm et 50 nm) comme par exemple des pigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi.

Les pigments peuvent être enrobés ou non enrobés.

Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs 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'hexamétophosphate 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 "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 et le produit "Eusolex T-AVO" de la société MERCK

- 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, et « Mirasun TiW 60 » de la société Rhodia,

- 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 TV, MT 100 TX, MT 100 Z, MT-01 de la société TAYCA, les produits "Solaveil CT-10 W", "Solaveil CT 100" et "Solaveil CT 200" de la société UNIQEMA,

- 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,

5 - 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,

10 - 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, ou le produit SMT-100 WRS de la société TAYCA.

15 - 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,

20 - d'hexamétaphosphate de sodium tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W" de la société TAYCA.

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 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
25 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 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
30 TECHNIQUES.

Les pigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B", par la société DEGUSSA sous la dénomination "P 25", par la société WACKHER sous la dénomination "Oxyde de titane

transparent PW", par la société MIYOSHI KASEI sous la dénomination "UFTR", par la société TOMEN sous la dénomination "ITS" et par la société TIOXIDE sous la dénomination "TIOVEIL AQ".

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

- 5 - 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 ;

Les pigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple

- 10 - ceux commercialisés sous la dénomination « Z-COTE HP1 » par la société SUNSMART (ZnO enrobé diméthicone) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Oxide zinc CS-5" par la société Toshiba (ZnO enrobé par polyméthylhydrogènesiloxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Nanogard Zinc Oxide FN" par la société Nanophase Technologies (en dispersion à 40% dans le Finsolv TN, benzoate d'alcools en C12-C15) ;
- 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) ;
- 20 - ceux commercialisés sous la dénomination "NFD Ultrafine ZnO" par la société Daikin (ZnO enrobé par phosphate de perfluoroalkyle et copolymère à base de perfluoroalkyléthyle en dispersion dans du cyclopentasiloxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "SPD-Z1" par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane) ;
- 25 - ceux commercialisés sous la dénomination "Escalol Z100" par la société ISP (ZnO traité alumine et dispersé dans le mélange methoxycinnamate d'éthylhexyle / copolymère PVP-hexadecene / méthicone) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Fuji ZnO-SMS-10" par la société Fuji Pigment (ZnO enrobé silice et polyméthylsilésquioxane) ;
- 30

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

5 Les pigments d'oxyde de cérium non enrobé sont vendus par exemple 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".

10 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 BL", ou par la société BASF sous la dénomination "OXYDE DE FER TRANSPARENT".

15 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
20 KEMIRA.

Particules composites

La composition selon l'invention peut également comprendre, à titre de filtres inorganiques, des particules composites.

25 Les particules composites utilisables selon la présente invention comprennent une matrice et un filtre UV inorganique. La matrice comprend un ou plusieurs matériaux organiques et/ou inorganiques. Le filtre UV inorganique est généralement choisi parmi les oxydes métalliques.

Selon une variante préférée, la matrice est essentiellement constituée du matériau organique et/ou inorganique.

30 Les matériaux inorganiques utilisables dans la matrice selon la présente invention sont choisis dans le groupe formé par le mica, le mica synthétique, le talc, la sérécite, le nitrure de bore, le verre, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, l'hydroxyapatite, la silice, le silicate, le sulfate de magnésium, le carbonate de magnésium, le trisilicate de magnésium, l'oxyde d'aluminium, le silicate d'aluminium, le silicate de calcium, le phosphate
35 de calcium, l'oxyde de magnésium, l'oxychlorure de bismuth, le kaolin, l'hydrotalcite, les argiles minérales, les argiles synthétiques et leurs mélanges.

Les matériaux organiques utilisables pour former la matrice sont choisis dans le groupe formé par les poly(méth)acrylates, polyamides, silicones, polyuréthanes, polyéthylènes, polypropylènes, polystyrènes, polyhydroxyalkanoates, polycaprolactames, poly(butylène)succinates, polysaccharides, polypeptides, polyvinylalcools, résines polyvinyliques, fluoropolymères, cires, les polyesters, polyéthers, et leurs mélanges.

Les filtres UV inorganiques utilisables dans la particule composite sont choisis parmi les oxydes métalliques.

De préférence, ces oxydes métalliques sont choisis parmi le dioxyde de titane TiO_2 , l'oxyde de zinc ZnO , et l'oxyde de fer FeO . De manière particulièrement préférée, le filtre UV inorganique est le TiO_2 .

Ces oxydes métalliques peuvent se présenter sous forme de particules, de taille moyenne généralement inférieure à $0,2\text{ }\mu\text{m}$. Avantageusement, les particules de TiO_2 utilisées présentent une taille moyenne inférieure ou égale à $0,1\text{ }\mu\text{m}$.

Ces oxydes métalliques peuvent aussi se présenter sous forme de couches, de préférence de multicouches d'épaisseur moyenne généralement inférieure à $0,2\text{ }\mu\text{m}$.

De préférence, la teneur en particules composites de la composition selon l'invention va de 1 à 70 %, de préférence 1,5 à 45 %, de manière préférée de 2 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique.

Les particules composites utilisables selon l'invention sont de préférence sphériques.

Elles peuvent être creuses, lisses, rugueuses, ou poreuses.

Lorsque les particules composites sont sous forme sphérique, elles se caractérisent par un diamètre moyen compris entre $0,1\text{ }\mu\text{m}$ et $30\text{ }\mu\text{m}$, de préférence entre $0,2\text{ }\mu\text{m}$ et $20\text{ }\mu\text{m}$ et de manière encore préférée entre $0,3\text{ }\mu\text{m}$ et $10\text{ }\mu\text{m}$, avantageusement entre $0,5\text{ }\mu\text{m}$ et $10\text{ }\mu\text{m}$.

Par « sphérique », on entend que la particule présente un indice de sphéricité, c'est-à-dire le rapport entre son plus grand diamètre et son plus petit diamètre, inférieur à 1,2.

Formes des particules composites

Selon une première variante, les particules composites contiennent une matrice comprenant un matériau organique et/ou inorganique dans laquelle sont incluses des particules de filtre UV inorganique. De préférence, les particules composites sont constituées d'une matrice comprenant un matériau organique et/ou inorganique dans laquelle sont incluses des particules de filtre UV inorganique.

Selon cette réalisation, la matrice présente des inclusions et des particules de filtre UV inorganique sont placées dans les inclusions de la matrice.

De préférence, les particules composites sont sphériques et présentent des inclusions dans lesquelles sont placées des particules de filtre UV inorganique.

5 A titre de particules composites correspondant à cette variante, on peut citer les produits Sunsil TIN 50 et Sunsil TIN 40 commercialisés par la société SUNJIN CHEMICAL. Ces particules composites sphériques de taille moyenne comprise entre 2 et 7 μm sont formées de TiO_2 encapsulé dans une matrice de silice.

10 Selon une deuxième variante, les particules composites contiennent une matrice en un matériau organique et/ou inorganique recouverte d'au moins une couche de filtre UV inorganique pouvant être connectée à la matrice à l'aide d'un liant.

Selon cette deuxième variante, les particules de matrice sont, de manière préférée, de forme sphérique.

15 Selon cette deuxième variante, l'épaisseur moyenne de la couche de filtre UV inorganique est généralement d'une dizaine de nanomètres. L'épaisseur moyenne de la couche de filtre UV inorganique est avantageusement comprise entre 10^{-3} et 0,2 μm , de préférence entre 10^{-2} et 0,2 μm .

20 Selon une troisième variante, les particules composites contiennent un filtre UV inorganique recouvert d'au moins une couche d'un matériau organique et/ou inorganique. Selon cette troisième variante, les particules de filtre UV inorganique se caractérisent par une taille moyenne élémentaire généralement comprise entre 10^{-3} et 0,2 μm . Avantageusement, les particules d'oxydes métalliques utilisées présentent une taille moyenne élémentaire comprise entre 10^{-2} et 0,1 μm .

25 La matrice peut être formée d'un ou plusieurs matériaux organiques ou inorganiques. Il peut alors s'agir d'une phase continue de matériaux comme un alliage, c'est-à-dire une phase continue dans laquelle les matériaux ne sont plus dissociables, ou d'une phase discontinue de matériaux, par exemple constituée d'un matériau organique ou inorganique recouvert d'une couche d'un autre matériau organique ou inorganique différent.

30 Selon une variante, en particulier lorsque les particules composites comprennent une matrice recouverte d'une couche de filtre UV, les particules composites peuvent de plus être recouvertes d'un revêtement supplémentaire en particulier choisi parmi les matériaux biodégradables ou biocompatibles, les matériaux lipidiques comme par exemple les tensioactifs ou les émulsifiants, les polymères, et les oxydes.

35 Les particules composites utilisées selon l'invention sont de taille comprise entre 0,1 et 30 μm , de préférence entre 0,5 et 20 μm et de manière encore préférée entre 0,3 et 10 μm , avantageusement entre 0,5 et 10 μm .

De préférence, le filtre UV utilisé dans la particule composite est du TiO_2 ou un mélange de TiO_2 et de ZnO .

De préférence, la matrice de la particule composite sphérique contient un matériau ou un mélange de matériaux choisi parmi :

- 5 - la SiO_2 ,
- le polyméthacrylate de méthyle,
- les copolymères de styrène et d'un dérivé de (méth)acrylate d'alkyle en C1/C5,
- les polyamides tels que les nylons.

10 A titre de particules composites correspondant à cette variante, on peut citer les produits Sunsil TIN 50 et Sunsil TIN 40 commercialisés par la société SUNJIN CHEMICAL. Ces particules composites sphériques de taille moyenne comprise entre 2 et 7 μm sont formées de TiO_2 encapsulé dans une matrice de silice.

On peut encore citer les particules suivantes :

- 15 - Particules composites sphériques de taille moyenne comprise entre 4 et 8 μm , contenant du TiO_2 et du SiO_2 de nom commercial Eospoly TR commercialisé par la société CREATIONS COULEURS,
- Particules composites contenant du TiO_2 et une matrice de copolymère styrène/acrylate d'alkyle commercialisé sous le nom Eospoly UV TR22 HB 50 par la société CREATIONS COULEURS,
- 20 - Particules composites contenant du TiO_2 et du ZnO et une matrice de PMMA de nom commercial Sun PMMA-T50 commercialisé par la société SUNJIN CHEMICAL.

Parmi les particules composites utilisables selon l'invention, on peut encore citer les particules composites sphériques contenant du TiO_2 et du SiO_2 de nom commercial STM ACS-0050510, fourni par la société JGC Catalysts and Chemical.

- 25 De préférence, les filtres inorganiques sont choisis parmi le titane dioxyde, éventuellement enrobé d'aluminium hydroxyde et d'acide stéarique, le titane dioxyde éventuellement enrobé d'acide stéarique et d'alumine et leurs mélanges.

30 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le au moins un filtre inorganique est présent dans la composition selon l'invention dans une teneur allant de 0,01 à 20 % en poids, de préférence de 0,1 à 10 % en poids, de manière préférée de 0,5 à 7 % en poids, et en particulier de 1 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, hydrophiles ou lipophiles, 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-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.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs. Ces derniers peuvent être choisis parmi les glycols comme le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylène glycol, la glycérine, le 1,3-propanediol, le pentylène glycol ou l'hexylène glycol.

Comme épaississants hydrophiles, on peut citer les polymères carboxyvinyliques tels que les Carbopols (Carbomers) et les Pemulen (Copolymère acrylate/C10-C30-alkylacrylate) ; les polyacrylamides comme par exemple les copolymères réticulés vendus sous les noms Sepigel 305 (nom C.T.F.A. : polyacrylamide/C13-C14 isoparaffin/Laureth 7) ou Simulgel 600 (nom C.T.F.A. : acrylamide / sodium acryloyldiméthyltaurate copolymère / isohexadecane / polysorbate 80) par la société Seppic ; les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, éventuellement réticulés et/ou neutralisés, comme le Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) commercialisé par la société Hoechst sous la dénomination commerciale « Hostacerin AMPS® » (nom CTFA : ammonium polyacryloyldiméthyl taurate ou le SIMULGEL 800 commercialisé par la société SEPPIC (nom CTFA : sodium polyacryloyldiméthyl taurate / polysorbate 80 / sorbitan oleate) ; les copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyéthyl acrylate comme le SIMULGEL NS et le SEPINOV EMT 10 commercialisés par la société SEPPIC ; les composés cellulosiques tels que l'hydroxyéthylcellulose ; les polysaccharides et notamment les gommés telles que la gomme de Xanthane ; et leurs mélanges.

Comme épaississants lipophiles, on peut citer les polymères synthétiques tels que les poly C10-C30 alkyl acrylates vendu sous la dénomination « INTELIMER IPA 13-1 » et « INTELIMER IPA 13-6 » par la société Landec ou encore les argiles modifiées telles que l'hectorite et ses dérivés, comme les produits commercialisés sous les noms de Bentone.

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 aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art. Elles peuvent se présenter en particulier sous forme

d'émulsion directe, inverse ou multiple (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E). Elles peuvent éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de spray.

De préférence, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile et plus particulièrement des émulsions huile-dans-eau.

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 l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E). Les émulsions peuvent contenir également d'autres types de stabilisants comme par exemple des charges, des polymères gélifiants ou épaississants.

Comme tensioactifs émulsionnants utilisables pour la préparation des émulsions E/H, on peut citer par exemple les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol ou de sucres ; les tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols tels que le mélange diméthicone et PEG/polypropylène glycol (PPG) 18/18 diméthicone, vendu sous la dénomination « X-22-6711D » par la société Shin Etsu, et 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 tel que le produit vendu sous la dénomination Abil EM 90R par la société Goldschmidt et le mélange de cetyl diméthicone copolyol, d'isostéarate de polyglycérol (4 moles) et de laurate d'hexyle vendu sous la dénomination ABIL WE O9 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 alkylés de polyol ou les élastomères de silicone émulsionnant tels que le mélange de diméthicone et de polymère réticulé de diméthicone/ PEG-10/15 vendu sous la dénomination « KSG-210 ».

Comme esters alkylés de polyol, on peut citer notamment les esters de polyéthylèneglycol comme le PEG-30 Dipolyhydroxystearate tel que le produit commercialisé sous le nom Arlacel P135 par la société ICI.

Comme esters de glycérol et/ou de sorbitan, on peut citer par exemple l'isostéarate de polyglycérol, 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 le glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986 par la société ICI, et leurs mélanges.

Pour les émulsions H/E, on peut citer par exemple comme émulsionnants, les émulsionnants non ioniques tels que les esters d'acides gras et de glycérol oxyalkylénés (plus particulièrement polyoxyéthylénés) ; les esters d'acides gras et de sorbitan oxyalkylénés ; les esters d'acides gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) comme le mélange PEG-100 Stearate/ Glyceryl Stearate commercialisé par exemple par la société ICI sous la

dénomination Arlacel 165 ; les éthers d'alcools gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) ; les esters de sucres comme le stéarate de sucrose ; les éthers d'alcool gras et de sucre, notamment les alkylpolyglucosides (APG) tels que le décylglucoside et le laurylglucoside commercialisés par exemple par la société Henkel sous les dénominations respectives Plantaren 2000 et Plantaren 1200, le cétostéarylglucoside éventuellement en mélange avec l'alcool cétostéarylique, commercialisé par exemple sous la dénomination Montanov 68 par la société Seppic, sous la dénomination Tegocare CG90 par la société Goldschmidt et sous la dénomination Emulgade KE3302 par la société Henkel, ainsi que l'arachidyl glucoside, par exemple sous la forme du mélange d'alcools arachidique et béhénique et d'arachidylglucoside commercialisé sous la dénomination Montanov 202 par la société Seppic. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le mélange de l'alkylpolyglucoside tel que défini ci-dessus avec l'alcool gras correspondant peut être sous forme d'une composition auto-émulsionnante, comme décrit par exemple dans le document WO-A-92/06778.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Dans la description et les exemples, les pourcentages sont des pourcentages pondéraux. Les ingrédients sont mélangés, dans l'ordre et dans les conditions facilement déterminés par l'homme de l'art.

Exemples

Exemple 1 : Compositions conformes à l'invention

Les compositions sont préparées en mélangeant les ingrédients suivants :

Nom INCI	exemple 1 (% en poids)	exemple 2 (% en poids)
Disodium EDTA	0,05	0,05
Tocopherol	0,5	0,5
Triethanolamine	2,5	1,7
Conservateur	qs	qs
Hyaluronate de sodium	0,001	0,001
Dicapryl carbonate	3	
Cetyl alcohol	0,7	0,7
Glycyrrhizate	0,001	
Tromethamine	1,25	0,33
Resveratrol	0,25	0,25
2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)- benzoate de n-hexyle ("Uvinul A Plus®" de BASF)	2	2
Ethylhexyl methoxycinnamate		7,1
Butyl methoxydibenzoylmethane		3

Nom INCI	exemple 1 (% en poids)	exemple 2 (% en poids)
Ethylhexyl salicylate (NEO HELIOPAN OS de SYMRISE)	5	
Ethylhexyl triazone (UVINUL T 150 de BASF)	1,5	
Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (MEXORYL SX)	12	7,5
Phenylbenzimidazole sulfonic acid	2	
Drometrizole trisiloxane (MEXORYL XL)	1	6
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine		1,5
Titanium dioxide (and) aluminium hydroxide (and) stearic acid		4
Oxyde titane encapsulé dans des microsphères de silice (SUNSIL TIN 50 de SUNJIN)	6	
Carraghénane	1	
Xanthan gum		0,1
Carbomer	0,4	0,4
Ammonium polyacryloyldimethyl taurate	0,2	
ACRYLAMIDE/SODIUM ACRYLOYLDIMETHYLAURATE COPOLYMER		0,2
Dimethicone 2 CS		4
Dimethicone (DOW CORNING TORAY SH200 C FLUID 5CS de DOW CORNING)	3	
DIMETHICONE (BELSIL DM 350 de WACKER)	0,5	0,5
Ethanol	7	3
Glycerin	9,15	4
Glycols	4	7,34
Stearic acid	2	2
Potassium cetyl phosphate	1	1
Glyceryl stearate (and) PEG-100 stearate	1,5	1,5
Sodium cocoyl sarcosinate		1
Water	Qsp100%	Qsp100%

Les émulsions des exemples 1 et 2 sont fines, homogènes, brillantes, lisses et stables dans le temps.

On a mesuré le % résiduel en *trans*-resvératrol :

	Compositions conformes à l'invention	
	1	2
SPF	>50	>50
PPD	20	>20
Rapport SPF/PPD	3,6	2,2
% résiduel en <i>trans</i> -resvératrol ⁽¹⁾	100	96

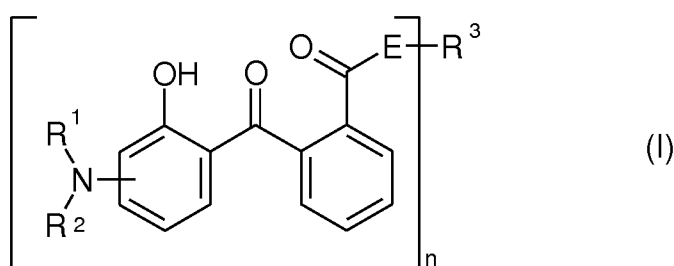
⁽¹⁾Le pourcentage résiduel en resveratrol est mesuré après une exposition de la composition à 5 J/cm² d'UV, ce qui correspond à une dose journalière.

Les deux compositions conformes à l'invention présentent un pourcentage résiduel en resveratrol après une exposition de la composition à 5 J/cm² d'UV, très élevé ce qui signifie que ce dernier se dégrade très peu au contact de la lumière du jour.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins du *trans*-resvératrol et/ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol, et un système filtrant comprenant a) au moins un filtre UVA long liposoluble 2-hydroxybenzophénone amino- substitués et b) au moins un filtre UV additionnel choisi parmi les filtres organiques UVA hydrosolubles, les filtres organiques mixtes UVA-UVB liposolubles, les filtres minéraux et/ou leurs mélanges.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le filtre 2-hydroxybenzophénone amino- substitués est choisi parmi les composés répondant à la formule (I) suivante :



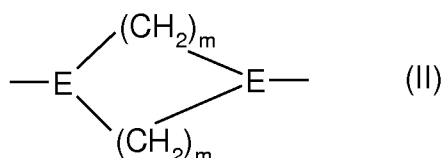
dans laquelle :

R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, un cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, un cycloalcényle en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ou forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un cycle à 5 ou 6 chaînons ;

n est un nombre allant de 1 à 4 ;

quand $n = 1$, R^3 désigne un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un radical alcényle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$, un cyclohexyle en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, un phényle pouvant être substitué par O, N ou S, un radical aminocarbonyle ou un radical alkylcarbonyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$;

quand $n = 2$, R^3 désigne un diradical alkyle, un diradical cycloalkyle, un diradical alcényle ou un diradical aryle ou R^3 avec E forment un diradical de formule (II) :



avec m un nombre allant de 1 à 3 ;

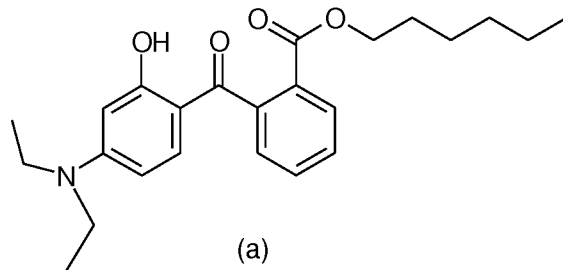
quand $n = 3$, R^3 est un triradical alkyle ;

quand $n = 4$, R^3 est un tetraradical alkyle ;

E est -O-, ou -N(R⁴)- ou N ;

R⁴ est hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₅ ou hydroxyalkyle en C₁-C₅.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le filtre 2-hydroxybenzophénone amino- substitués est le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle de formule (a) :



4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le filtre 2-hydroxybenzophénone amino- substitués est présent à des teneurs qui varient de 0,1 à 10% en poids, et plus préférentiellement de 0,25 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit *trans*-resvératrol et/ou dérivé(s) de *trans*-resvératrol est présent dans une teneur allant de 0,001 à 10 %, de préférence de 0,01 à 5 % en poids, de manière préférée de 0,05 à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ladite composition possédant un SPF supérieur ou égal à 25 et un PPD supérieur ou égal à 8.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le rapport SPF/PPD va de 1 à 5, de préférence, de 1,5 à 4,5 et mieux de 2 à 4.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le ou les filtres UV additionnels sont choisis parmi au moins un filtre organique UVA hydrosoluble et au moins un filtre organique mixte UVA-UVB liposoluble et éventuellement au moins un filtre minéral.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le ou les filtres UV additionnels sont choisis parmi au moins un filtre organique UVA hydrosoluble et au moins un filtre organique UVB liposoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le ou les filtres UV additionnels sont choisis parmi au moins un filtre organique UVA hydrosoluble, au moins un filtre organique mixte UVA-UVB liposoluble et au moins un filtre organique UVB liposoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le ou les filtres UV additionnels sont choisis parmi au moins un filtre organique UVA hydrosoluble, au moins un filtre organique mixte UVA-UVB liposoluble, au moins un filtre organique UVB liposoluble et au moins un filtre organique UVB hydrosoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVA hydrosoluble est choisi parmi les composés liposolubles du dibenzoylméthane, les composés hydrosolubles du camphre et leurs mélanges.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVA hydrosoluble est choisi parmi le butyl méthoxydibenzoyléméthane, l'acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique et leurs mélanges.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVA hydrosoluble est présent dans une teneur allant de 1 à 20 % et en particulier de 3 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre liposoluble UVB est choisi parmi les salicylates, les cinnamates, les composés β,β' -diphénylacrylate, les composés triazine et leurs mélanges.

16. Composition selon la revendication 9 à 11 et 15, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVB liposoluble est choisi parmi l'éthylhexyl salicylate, l'éthylhexyl méthoxycinnamate, l'éthylhexyl triazone et leurs mélanges.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes 9 à 11, 15, 16 caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVB liposoluble est présent dans une teneur allant de 0,5 à 20 %, en particulier de 1 à 15 % et de préférence, de 1,2 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le filtre mixte UVA-UVB liposoluble est choisi parmi les composés phényl benzotriazole et bis-résorcinyl triazines, de manière préférée parmi le drometrizole trisiloxane, et leurs mélanges.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes 1, 15 caractérisée en ce que ledit au moins un filtre mixte UVA-UVB liposoluble est présent dans une teneur allant de 0,5 à 20 %, en particulier de 1 à 15 %, et de préférence de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit système filtrant comprend au moins un filtre additionnel choisi parmi l'acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique, le drometrizole trisiloxane et leurs mélanges.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile et plus particulièrement des émulsions huile-dans-eau.

22. Procédé de stabilisation, en particulier de photostabilisation, d'une composition comprenant du *trans*-resvératrol et/ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol comprenant une étape lors de laquelle on ajoute à ladite composition un système filtrant comprenant a) au moins un filtre UVA long liposoluble et b) au moins un filtre UV additionnel choisi parmi les filtres organiques UVA hydrosolubles, les filtres organiques mixtes UVA-UVB liposolubles, les filtres minéraux et/ou leurs mélanges, de préférence en une quantité telle que le SPF de la composition est porté à une valeur supérieure ou égale à 25 et le PPD de la composition est porté à une valeur supérieure ou égale 8.

23. Procédé selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce que le ou les filtres UV additionnels sont choisis parmi au moins un filtre organique UVA hydrosoluble et au moins un filtre organique UVB liposoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que le ou les filtres UV additionnels sont choisis parmi au moins un filtre organique UVA hydrosoluble, au moins un filtre organique mixte UVA-UVB liposoluble et au moins un filtre organique UVB liposoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

25. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que le ou les filtres UV additionnels sont choisis parmi au moins un filtre organique UVA hydrosoluble, au moins un filtre organique mixte UVA-UVB liposoluble, au moins un filtre organique UVB liposoluble et au moins un filtre organique UVB hydrosoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 25, caractérisé en ce que ledit au moins un filtre UVA hydrosoluble est choisi parmi les composés liposolubles du dibenzoylméthane, les composés hydrosolubles du camphre et leurs mélanges.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, caractérisé en ce que ledit au moins un filtre UVA hydrosoluble est choisi parmi le butyl méthoxydibenzoylméthane, l'acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique et leurs mélanges.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 27, caractérisé en ce que ledit au moins un filtre UVA hydrosoluble est présent dans une teneur allant de 1 à 20 % et en particulier de 3 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 28, caractérisé en ce que ledit au moins un filtre liposoluble UVB est choisi parmi les composés salicyliques, les cinnamates, les composés β,β' -diphénylacrylate, les composés triazine et leurs mélanges.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 29, caractérisé en ce que ledit au moins un filtre UVB liposoluble est choisi parmi l'éthylhexyl salicylate, l'éthylhexyl méthoxycinnamate, l'éthylhexyl triazone et leurs mélanges.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 21 à 30 caractérisé en ce que ledit au moins un filtre UVB liposoluble est présent dans une teneur allant de 0,5 à 20 %, en particulier de 1 à 15 % et de préférence, de 1,2 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 31, caractérisé en ce que le filtre mixte UVA-UVB liposoluble est choisi parmi les composés du phényl benzotriazole et les composés bis-résorcinyl triazines, de manière préférée parmi le drometrizole trisiloxane, le bis-ethylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine, et leurs mélanges.

33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 32, caractérisé en ce que ledit au moins un filtre mixte UVA-UVB liposoluble est présent dans une teneur allant de 0,5 à 20 %, en particulier de 1 à 15 %, et de préférence de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

34. Utilisation d'un système filtrant comprenant au moins un filtre UVA long liposoluble 2-hydroxybenzophénone amino- substitués et au moins un filtre UV additionnel choisi parmi les filtres organiques UVA hydrosolubles, les filtres organiques mixtes UVA-

UVB liposolubles, les filtres minéraux et/ou leurs mélanges pour stabiliser notamment photostabiliser une composition comprenant du *trans*-resvératrol et/ou au moins un dérivé de *trans*-resvératrol.

5 35. Utilisation selon l'une des revendications 34, caractérisée en ce que le ou les filtres UV additionnels sont choisis parmi au moins un filtre organique UVA hydrosoluble et au moins un filtre organique UVB liposoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

10 36. Utilisation selon l'une des revendications 34 ou 35, caractérisée en ce que le ou les filtres UV additionnels sont choisis parmi au moins un filtre organique UVA hydrosoluble, au moins un filtre organique mixte UVA-UVB liposoluble et au moins un filtre organique UVB liposoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

15 37. Utilisation selon l'une des revendications 34 à 36, caractérisée en ce que le ou les filtres UV additionnels sont choisis parmi au moins un filtre organique UVA hydrosoluble, au moins un filtre organique mixte UVA-UVB liposoluble, au moins un filtre organique UVB liposoluble et au moins un filtre organique UVB hydrosoluble, et éventuellement au moins un filtre minéral.

38. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 34 à 37, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVA hydrosoluble est choisi parmi les composés liposolubles du dibenzoylméthane, les composés hydrosolubles du camphre et leurs mélanges.

20 39. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 34 à 38, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVA hydrosoluble est choisi parmi le butyl méthoxydibenzoyléméthane, l'acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique et leurs mélanges.

40. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 34 à 39, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVA hydrosoluble est présent dans une teneur allant de 1 à 20 % et en particulier de 3 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 41. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 34 à 40, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre liposoluble UVB est choisi parmi les composés salicyliques, les cinnamates, les composés β,β' -diphénylacrylate, les composés triazine et leurs mélanges.

30 42. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 34 à 41, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVB liposoluble est choisi parmi l'éthylhexyl salicylate, l'éthylhexyl méthoxycinnamate, l'éthylhexyl triazone et leurs mélanges.

43. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes 34 à 42 caractérisée en ce que ledit au moins un filtre UVB liposoluble est présent dans une teneur allant de 0,5 à 20 %, en particulier de 1 à 15 % et de préférence, de 1,2 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

35 44. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 34 à 43, caractérisée en ce que le filtre mixte UVA-UVB liposoluble est choisi parmi les composés du phényl benzotriazole et les composés bis-résorcinyl triazines, de manière préférée parmi le drometrizole trisiloxane, et leurs mélanges.

40 45. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 34 à 44, caractérisée en ce que ledit au moins un filtre mixte UVA-UVB liposoluble est présent dans une teneur allant de 0,5 à 20 %, en particulier de 1 à 15 %, et de préférence de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

46. Procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant l'application sur la

surface de la matière kératinique d'au moins une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 20.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/058452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	A61K8/34 A61Q17/04	A61K8/37 A61Q19/08
	A61K8/46	A61K8/49
		A61K8/58
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K A61Q		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, EMBASE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; July 2014 (2014-07), "Fresh Day Emulsion SPF 50 PA+++", XP002751765, Database accession no. 2545337 the whole document -----	1-46
X	FR 2 999 911 A1 (OREAL [FR]) 27 June 2014 (2014-06-27)	22-33
Y	page 7 - page 13; claims 1-15 -----	1-46
X	WO 2012/069363 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; BECK MAREIKE [CH]; DEN BRAVE KERSTIN [CH]; FLOR) 31 May 2012 (2012-05-31)	22-33
Y	claims 1-19; tables 1-2 -----	1-46
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 June 2016		Date of mailing of the international search report 27/06/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Szarek, Sophie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/058452

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 522 329 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 14 November 2012 (2012-11-14) example 13 -----	22-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/058452

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2999911	A1	27-06-2014	CN 105073201 A 18-11-2015
			EP 2934698 A1 28-10-2015
			FR 2999911 A1 27-06-2014
			JP 2016503788 A 08-02-2016
			KR 20150096749 A 25-08-2015
			US 2015359715 A1 17-12-2015
			WO 2014097260 A1 26-06-2014

WO 2012069363	A1	31-05-2012	CN 103221024 A 24-07-2013
			EP 2642972 A1 02-10-2013
			JP 2013542971 A 28-11-2013
			KR 20130115309 A 21-10-2013
			US 2013324616 A1 05-12-2013
			WO 2012069363 A1 31-05-2012

EP 2522329	A1	14-11-2012	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058452

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A61K8/34 A61K8/37 A61K8/46 A61K8/49 A61K8/58 A61Q17/04 A61Q19/08 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A61K A61Q		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, EMBASE		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; juillet 2014 (2014-07), "Fresh Day Emulsion SPF 50 PA+++", XP002751765, Database accession no. 2545337 le document en entier -----	1-46
X	FR 2 999 911 A1 (OREAL [FR]) 27 juin 2014 (2014-06-27)	22-33
Y	page 7 - page 13; revendications 1-15 -----	1-46
X	WO 2012/069363 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; BECK MAREIKE [CH]; DEN BRAVE KERSTIN [CH]; FLOR) 31 mai 2012 (2012-05-31)	22-33
Y	revendications 1-19; tableaux 1-2 ----- <div style="text-align: center;">-/-</div>	1-46
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">10 juin 2016</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">27/06/2016</div>	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Szarek, Sophie</div>	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>EP 2 522 329 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 14 novembre 2012 (2012-11-14) exemple 13</p> <p>-----</p>	22-33

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058452

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2999911	A1	27-06-2014	CN 105073201 A	18-11-2015
			EP 2934698 A1	28-10-2015
			FR 2999911 A1	27-06-2014
			JP 2016503788 A	08-02-2016
			KR 20150096749 A	25-08-2015
			US 2015359715 A1	17-12-2015
			WO 2014097260 A1	26-06-2014

WO 2012069363	A1	31-05-2012	CN 103221024 A	24-07-2013
			EP 2642972 A1	02-10-2013
			JP 2013542971 A	28-11-2013
			KR 20130115309 A	21-10-2013
			US 2013324616 A1	05-12-2013
			WO 2012069363 A1	31-05-2012

EP 2522329	A1	14-11-2012	AUCUN	
