

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :

2 949 331

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

09 55885

51 Int Cl<sup>8</sup> : A 61 K 8/35 (2006.01), A 61 K 8/42, 8/49, 8/89, A 61 Q  
17/04

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 28.08.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 04.03.11 Bulletin 11/09.

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

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

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

72 Inventeur(s) : CANDAU DIDIER, RICHARD HERVE  
et MULLER BENOIT.

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

74 Mandataire(s) : L'OREAL.

54 COMPOSITION CONTENANT UN FILTRE DIBENZOYLMETHANE, UNE HUILE AMIDEE ET UNE S-TRIAZINE  
SILICIEE; PROCEDE DE PHOTOSTABILISATION DU FILTRE DIBENZOYLMETHANE.

57 La présente invention est relative à une composition  
cosmétique contenant l'association i) d'au moins un filtre du  
type dérivé du dibenzoylméthane, ii) d'au moins une huile  
amidée particulière de formule (I) et iii) d'au moins une s-  
triazine siliciée substituée par au moins deux groupements  
aminobenzoates de formule (II) particulière.

Elle concerne également un procédé de photostabilisa-  
tion vis-à-vis du rayonnement d'au moins un filtre du type  
dérivé du dibenzoylméthane par une quantité efficace d'au  
moins une huile amidée de formule (I) et d'au moins une s-  
triazine siliciée substituée par au moins deux groupements  
aminobenzoates de formule (II).

FR 2 949 331 - A1



**COMPOSITION CONTENANT UN FILTRE DIBENZOYLMETHANE, UNE HUILE AMIDEE ET UNE S-TRIAZINE SILICIEE ; PROCEDE DE PHOTOSTABILISATION DU FILTRE DIBENZOYLMETHANE**

5 La présente invention est relative à une composition cosmétique contenant l'association i) d'au moins un filtre du type dérivé du dibenzoylméthane, ii) d'au moins une huile amidée particulière de formule (I) et iii) d'au moins une s-triazine siliciée substituée par au moins deux groupements aminobenzoates de formule (II)

10 Elle concerne également un procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement d'au moins un filtre du type dérivé du dibenzoylméthane par une quantité efficace d'au moins une huile amidée de formule (I) dont on donnera la définition ci-après et d'au moins une s-triazine siliciée substituée par au moins  
15 deux groupements aminobenzoates de formule (II) définie ci-dessous.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain, et que les rayons de longueurs d'onde plus particulièrement comprises entre 280 et 320  
20 nm, connus sous la dénomination UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel. Pour ces raisons ainsi que pour des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau ; il convient donc de filtrer ce rayonnement UV-B.

25 On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons  
30 UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement cutané prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles que  
35 la conservation de l'élasticité naturelle de la peau par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

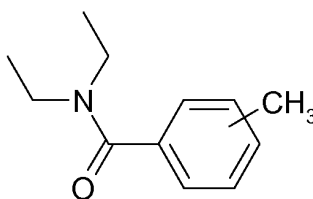
40 Dans le but d'assurer une protection de la peau et des matières kératiniques contre le rayonnement UV, on utilise généralement des compositions antisolaires comprenant des filtres organiques, actifs dans l'UV-A et actifs dans l'UV-B. La majorité de ces filtres est liposoluble.

45 A cet égard, une famille de filtres UV-A particulièrement intéressante est actuellement constituée par les dérivés du dibenzoylméthane, et notamment le 4-ter-butyl-4'-méthoxydibenzoyl méthane, qui présentent en effet un fort pouvoir d'absorption intrinsèque. Ces dérivés du dibenzoylméthane, qui sont maintenant des produits bien connus en soi à titre de filtres actifs dans les UV-A, sont notamment décrits dans les demandes de brevets français FR-A-2326405 et  
50 FR-A-2440933, ainsi que dans la demande de brevet européen EP-A-0114607 ;

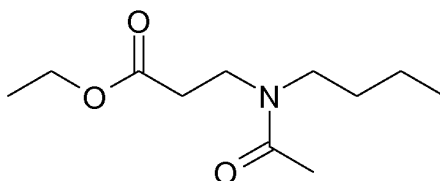
le 4-ter-butyl- 4'-méthoxydibenzoyl méthane est par ailleurs actuellement proposé à la vente sous la dénomination commerciale de « PARSOL 1789 ® » par la Société DSM NUTRITIONAL PRODUCTS.

5 Malheureusement, il se trouve que les dérivés du dibenzoylméthane sont des produits relativement sensibles au rayonnement ultraviolet (surtout UV-A), c'est-à-dire, plus précisément, qu'ils présentent une fâcheuse tendance à se dégrader plus ou moins rapidement sous l'action de ce dernier. Ainsi, ce manque substantiel de stabilité photochimique des dérivés du  
10 dibenzoylméthane face au rayonnement ultraviolet auquel ils sont par nature destinés à être soumis, ne permet pas de garantir une protection constante durant une exposition solaire prolongée, de sorte que des applications répétées à intervalles de temps réguliers et rapprochés doivent être effectuées par  
15 l'utilisateur pour obtenir une protection efficace de la peau contre les rayons UV.

On sait que dans le brevet EP717982 les huiles amidées ont un effet photostabilisant sur les dérivés de dibenzoylméthane et plus particulièrement les huiles amidées N,N-disubstituées comme le composé N,N-diéthyl-3-méthylbenzamide de structure :



20 ou le N-butyl, N-acétyl aminopropionate d'éthyle de formule :



25 comme le produit vendu sous la dénomination commerciale R3535 par la société MERCK. Ces huiles amidées ont été décrites notamment dans la demande US2007141014 comme solvants dans des formulations cosmétiques d'actifs difficilement solubles dans les huiles comme les filtres UV, les dérivés de flavone, les dérivés de chromone, les aryloximes et les parabenes.

30 On connaît également dans le brevet US 6,528,068 des compositions solaires comprenant des huiles amidées qui sont des esters d'acide N-acyl-aminé neutres comprenant un groupe acyle à longue chaîne linéaire ou ramifiée en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> comme l'isopropyl Lauroyl Sarcosinate (ELDEW SL 205 d'AJINOMOTO) associées à des filtres organiques UV difficilement solubles dans les huiles  
35 habituellement utilisées dans les formulations solaires.

L'association de ces huiles amidées avec un dérivé de dibenzoylméthane comme le 4-ter-butyl- 4'-méthoxydibenzoyl méthane ne permet pas d'obtenir  
40 une photostabilité de dibenzoylméthane pleinement satisfaisante.

On a proposé également dans la demande EP1891079 d'améliorer la photostabilité des filtres UVA du type dibenzoylméthane par des dérivés s-triazines siliciés substitués par au moins deux groupes aminobenzoates ou aminobenzamides. L'association de l'une de ces triazines seule avec un dérivé  
5 de dibenzoylméthane comme le 4-ter-butyl- 4'-méthoxydibenzoylméthane ne permet pas d'obtenir une photostabilité de dibenzoylméthane pleinement satisfaisante. De plus, la demanderesse au cours de ses recherches a constaté que certains de ces composés triazines siliciées substituées par au moins deux  
10 groupes alkylaminobenzoates notamment celles dont la chaîne alkyle comporte plus de 10 atomes de carbone ne permettaient pas d'obtenir une efficacité suffisante en association avec des filtres UVA.

La photostabilisation des dérivés du dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV constitue donc, à ce jour, un problème qui n'a pas encore été  
15 résolu de manière complètement satisfaisante.

Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon surprenante, qu'en associant aux dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus une huile amidée de formule (I) et une s-triazine siliciée substituée par au moins  
20 deux groupes aminobenzoates de formule (II) il était possible d'améliorer encore de manière substantielle la stabilité photochimique (ou photostabilité) de ces mêmes dérivés du dibenzoylméthane et leur efficacité dans l'UV-A par rapport aux composés amidés de l'art antérieur et par rapport aux s-triazines de l'art antérieur sans leurs inconvénients indiqués ci-dessous.

25 Cette découverte est à la base de la présente invention.

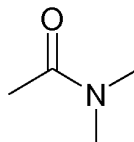
Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé une composition comprenant dans un support cosmétiquement  
30 acceptable au moins un système filtrant UV, caractérisée par le fait qu'elle comprend :

- (i) au moins un dérivé du dibenzoylméthane et
- (ii) au moins une huile amidée de formule (I) dont on donnera la définition ci-après
- 35 (iii) au moins un s-triazine siliciée de formule (II) dont on donnera la définition ci-après

Un autre objet de l'invention concerne également un procédé pour améliorer la stabilité chimique vis-à-vis du rayonnement UV d'au moins un dérivé du  
40 dibenzoylméthane consistant à associer audit dérivé de dibenzoylméthane une quantité efficace d'au moins une huile amidée de formule (I) dont on donnera les définitions ci-après et d'au moins un s-triazine siliciée substituée par au moins deux groupes aminobenzoates ou aminobenzamides de formule (II) dont on donnera la définition ci-après.

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

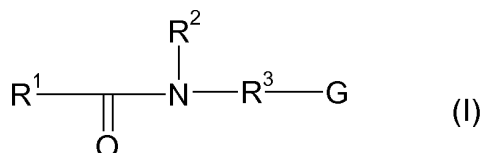
On entendra dans tout le texte de la description par «huile amidée» tout composé comportant dans sa structure chimique au moins un groupement (ou fonction) amide du type :



- 5 et présentant simultanément les caractéristiques suivantes :
- liquide à 25 °C ,
  - insoluble ou non miscible à l'eau à 25 °C
  - ne présente pas de propriétés émulsionnantes.
- 10 Par "cosmétiquement acceptable", on entend compatible avec la peau et/ou ses phanères, qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements, rougeurs), susceptibles de détourner la consommatrice d'utiliser cette composition.
- 15 Par « quantité efficace », on entend une quantité suffisante pour obtenir une amélioration notable et significative de la photostabilité du ou des dérivés du dibenzoylméthane dans la composition cosmétique. Cette quantité minimale en huile amidée de formule (I) et s-triazine siliciée de formule (II), qui peut varier selon la nature du support retenu pour la composition, peut être déterminée
- 20 sans aucune difficulté au moyen d'un test classique de mesure de photostabilité, tel que celui donné dans les exemples ci-après.

L'huile ou les huiles amidées conformes à l'invention sont choisies de préférence parmi les composés de formule (I) suivante :

25



dans laquelle

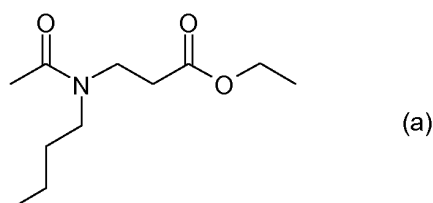
- le radical R<sup>1</sup> représente un radical hydrocarboné monovalent, saturé ou insaturé, aliphatique, cycloaliphatique ou cyclique, éventuellement fonctionnalisé, contenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 22 atomes de carbone, bornes incluses, un radical aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ;
- le groupement G représente l'hydrogène ou le groupe ~(C=O)OR<sup>4</sup> ;
- les radicaux R<sup>2</sup> et R<sup>4</sup> qui peuvent être identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbonés monovalents, saturés ou insaturés, aliphatiques, cycloaliphatiques ou cycliques, éventuellement fonctionnalisés, contenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 22 atomes de carbone, bornes incluses;
- le radical divalent R<sup>3</sup> représente un alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié ;

40

Comme exemples de radicaux hydrocarbonés saturés aliphatiques, on peut notamment citer les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, substitués ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, et en particulier les radicaux méthyle,

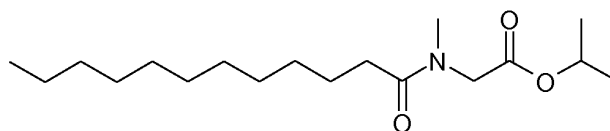
éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, ter.-butyle, pentyle, n-amyle, isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, tert-octyle, décyle, lauryle et octadécyle.

- 5 Parmi les composés de formule (I) particulièrement préférés, on peut citer :
- le N-acetyl N-butylaminopropionate de formule suivante :



- 10 tel que le produit vendu sous la dénomination commerciale Repellent R3535 par la société MERCK ;

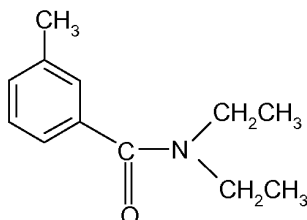
- le N-lauroylsarcosinate d'isopropyle de formule :



- 15 (b)

tel que le produit vendu sous le nom ELDEW SL-205 par la société Ajimoto.

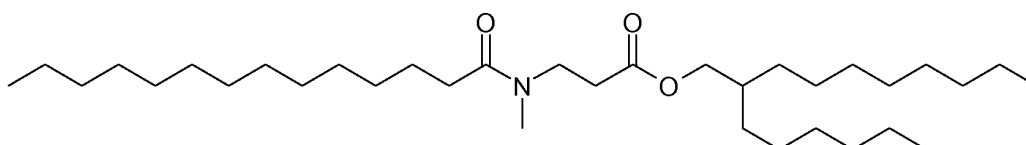
- le N,N-diéthyl-toluamide de formule :



- 20 (c)

tel que le produit vendu sous le nom commercial DEET par la société Showa Denko.

- 25 - le 2-hexyldécyl-N-myristoyl-N-méthylaminopropionate de formule :

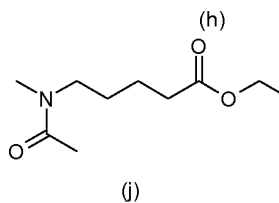
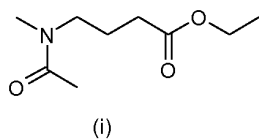
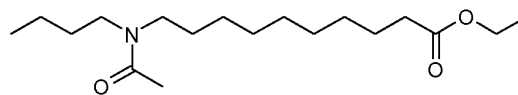
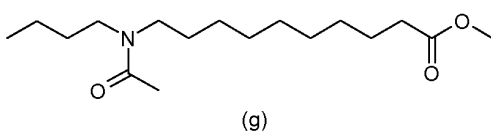
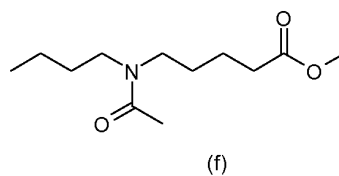
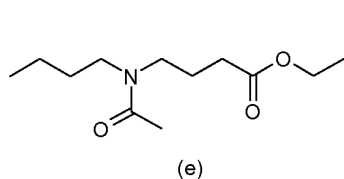


- (d) RN=645337-39-9

tel que le produit vendu sous la dénomination commerciale de "AMITER MA-HD" par la Société Nihon Emulsion Co. Ltd.

- 5 L'huile ou les huiles amidées telles que définies précédemment sont présentes dans les compositions selon l'invention à des concentrations allant de préférence de 0,1 à 40% en poids et plus préférentiellement de 1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

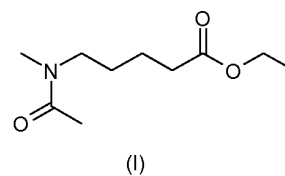
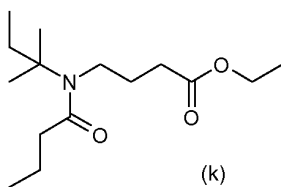
- 10 Parmi les composés de formule (I), on peut citer également les composés (e) à (v) suivants :



RN = 57440-31-0

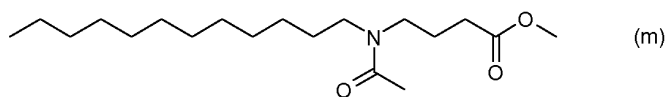
RN = 57440-29-6

15

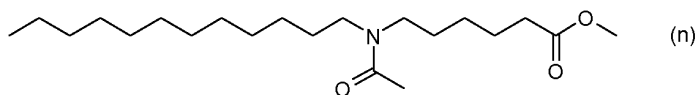


RN = 71454-97-2

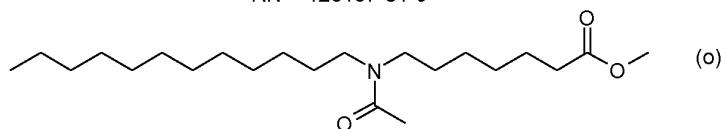
RN = 57440-29-6



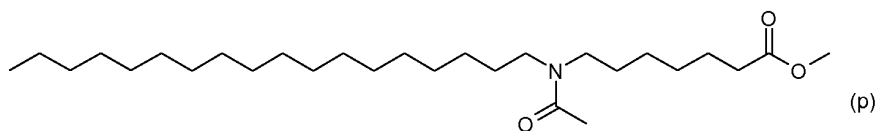
RN = 120167-88-6



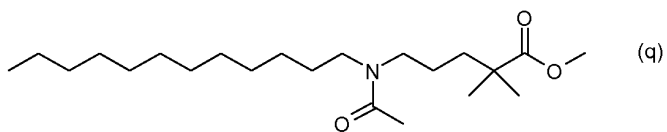
RN = 120167-81-9



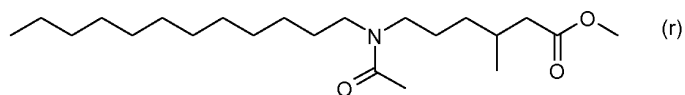
RN = 120167-82-0



RN = 120167-83-1

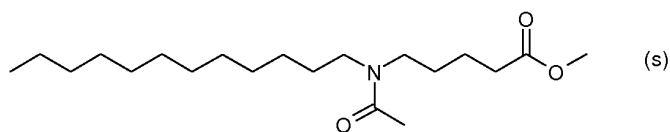


RN = 120167-99-9

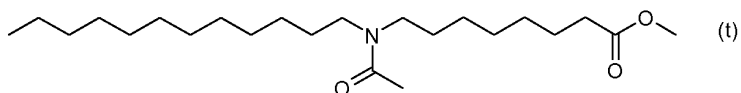


RN = 120181-42-2

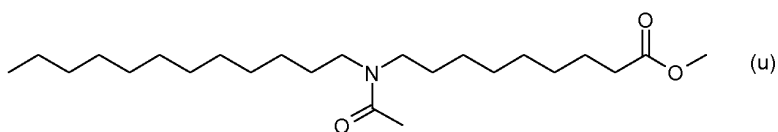
8



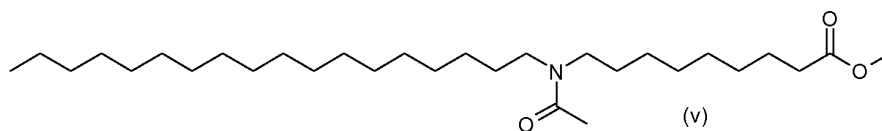
RN = 120168-01-6



RN = 120167-89-7



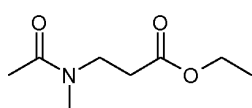
RN = 120167-90-0



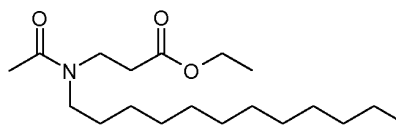
RN = 120168-02-7

Parmi les composés de formule (I), on on peut citer également les composés (w) à (aa) suivants :

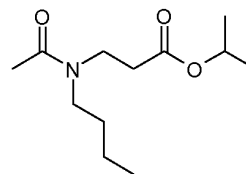
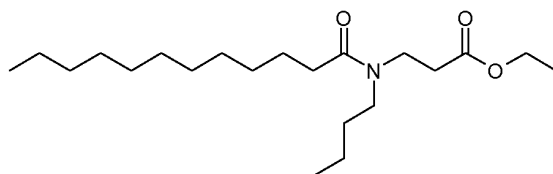
5



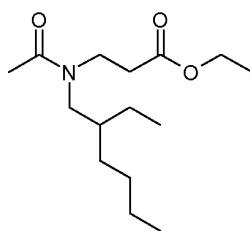
RN=26387-58-6



RN=36341-68-1



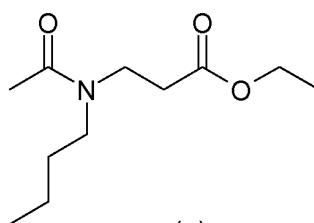
10



(aa)

Les composés amidés particulièrement préférés seront choisis parmi :

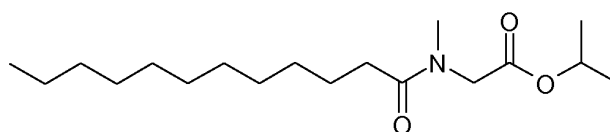
- 5 - le N-acetyl N-butylaminopropionate de formule suivante :



(a)

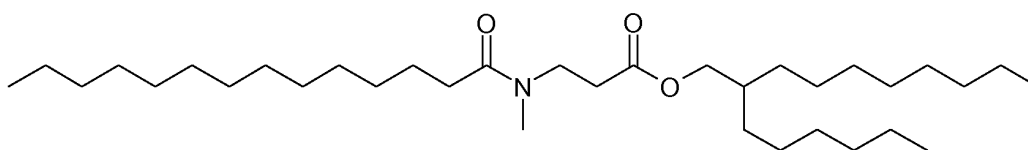
- le N-lauroylsarcosinate d'isopropyle de formule :

10



(b)

- le 2-hexyldécyl-N-myristoyl-N-méthylaminopropionate de formule :



(d)

15

Les composés de formule (I) sont de préférence présents dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1% à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1 à 30 % en poids.

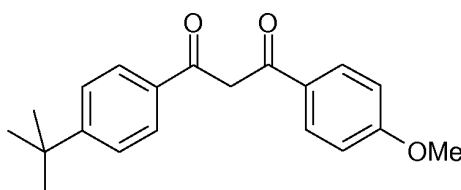
20

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane, on peut notamment citer, de manière non limitative :

- 25 - le 2-méthylidibenzoylméthane,  
 - le 4-méthylidibenzoylméthane,  
 - le 4-isopropylidibenzoylméthane,  
 - le 4-tert.-butylidibenzoylméthane,  
 - le 2,4-diméthylidibenzoylméthane,

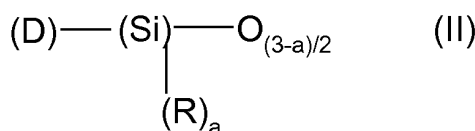
- le 2,5-diméthylidibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- 5 - le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

- 10 Parmi les dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus, on utilisera tout particulièrement le 4-(ter.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane ou Butyl Methoxy Dibenzoylmethane, proposé à la vente sous la dénomination commerciale de "PARSOL 1789" par la Société DSM NUTRITIONAL PRODUCTS ; ce filtre
- 15 répond à la formule suivante :



- Le ou les dérivés du dibenzoylméthane peuvent être présents dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs qui varient de préférence de
- 20 0,01 à 10% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

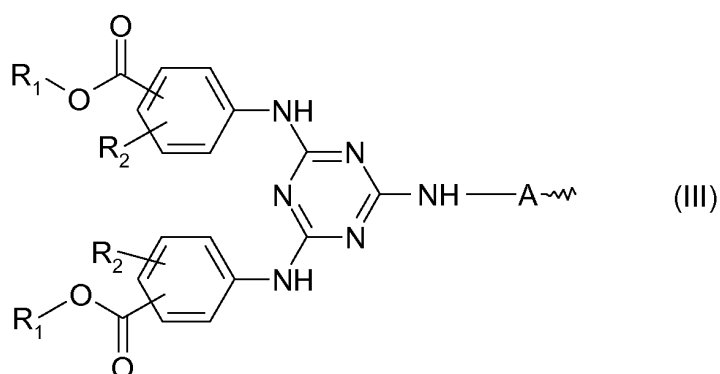
- Les composés s-triazines siliciés conformes à la présente invention répondent à la formule générale (II) suivante ou l'une de ses formes tautomères :
- 25



dans laquelle

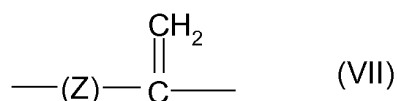
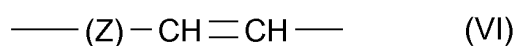
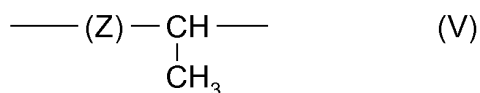
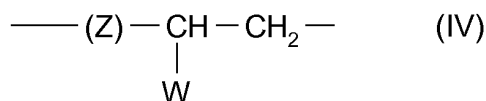
- R, identiques ou différents représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un radical phényle, un radical alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un radical hydroxy ou le groupe
- 30 triméthylsilyloxy ;
- a = 1 à 3 ; en plus des unités de formule -A-(Si)(R)<sub>a</sub>(O)<sub>(3-a)/2</sub>, l'organosiloxane peut comporter des unités de formule : (R)<sub>b</sub>-(Si)(O)<sub>(4-b)/2</sub> dans lesquelles : R a la même signification que dans la formule (I), b = 1, 2 ou 3 ;

- 35 - le groupe (D) désigne un composé s-triazine de formule (III) suivante :



où

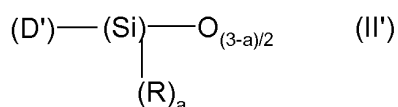
- R<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, linéaire ou ramifié et éventuellement insaturé et pouvant contenir un groupe cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>,
- le groupement (C=O)OR<sub>1</sub> pouvant être en position ortho, méta ou para du groupement amino,
- R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent hydrogène, un radical hydroxy, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, un radical méthoxy,
- A est un radical divalent choisi parmi méthylène ou un groupe répondant à l'une des formules (IV), (V), (VI) ou (VII) suivantes :



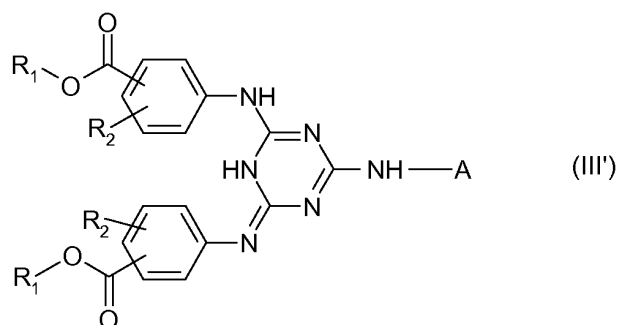
dans lesquelles :

- Z est un diradical alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,
- W représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

Il est à noter que les dérivés de formule (II) peuvent être utilisés sous leurs formes tautomères et plus particulièrement sous la forme tautomère de formule (II') suivante :



dans laquelle le groupe (D') désigne un composé s-triazine de formule (III') suivante :



5

Dans les formules (III) et (III') telles que définies ci-dessus, les radicaux alkyles peuvent être linéaires ou ramifiés et choisis notamment au sein des radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, ter.-butyle, n-amyle, isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, éthyl-2 hexyle et tert-octyle.

10 Le radical alkyle particulièrement préféré est le radical butyle.

Les dérivés de s-triazine préférentiels sont ceux pour lesquels dans la formule (II) ou (II') au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes sont remplies :

15 R est méthyle,

a = 1 ou 2,

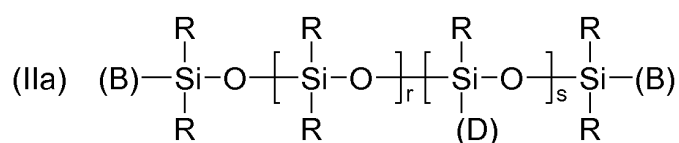
R<sub>1</sub> est un radical en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>,

Z = -CH<sub>2</sub>- ,

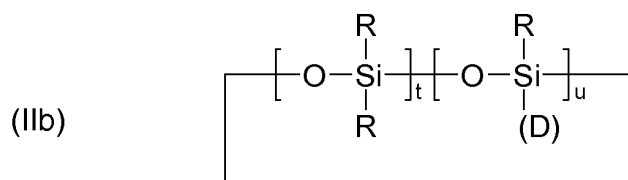
W = H.

20

De manière préférée, les composés s-triazine de l'invention sont représentés par les formules (IIa) ou (IIb) suivantes :



25



dans lesquelles :

- 30
- (D) répond à la formule (III) telle que définie ci-dessus,
  - R a la même définition que dans la formule (II) ci-dessus,
  - (B), identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux R et le radical (D),
  - r est un nombre entier compris entre 0 et 20 inclusivement,
  - s est un nombre entier allant de 0 à 5 et si s = 0, au moins l'un des deux symboles (B) désigne (D),

- u est un nombre entier allant de 1 à 5,
- t est un nombre entier allant de 0 à 5, étant entendu que t + u est égal ou supérieur à 3 ainsi que leurs formes tautomères.

5 Les diorganosiloxanes linéaires de formule (IIa) sont particulièrement préférés.

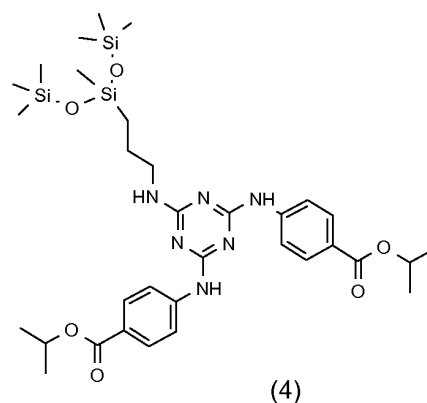
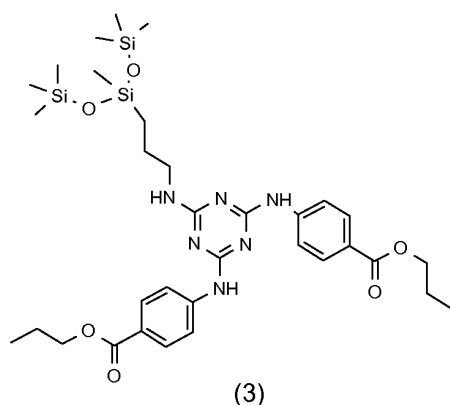
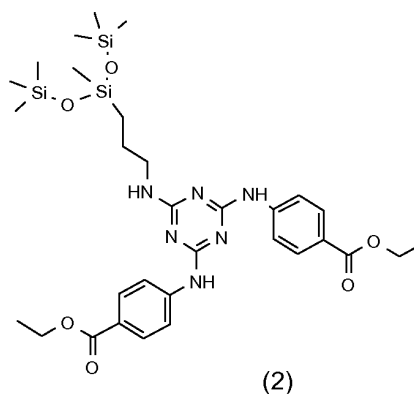
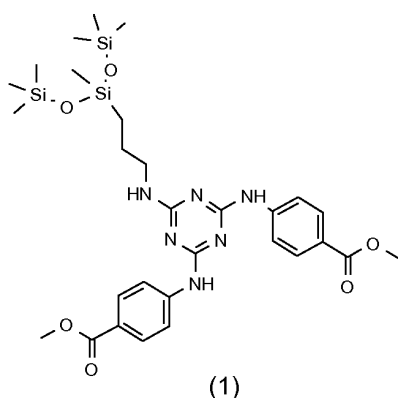
Les diorganosiloxanes linéaires ou cycliques de formule (IIa) ou (IIb) rentrant dans le cadre de la présente invention, sont des oligomères statistiques présentant de préférence au moins l'une, et encore plus préférentiellement

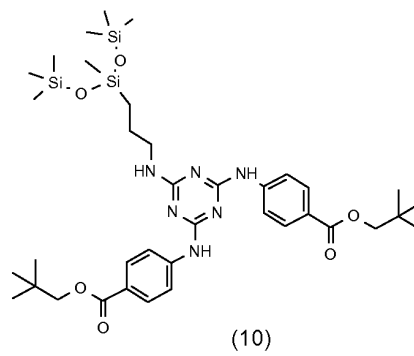
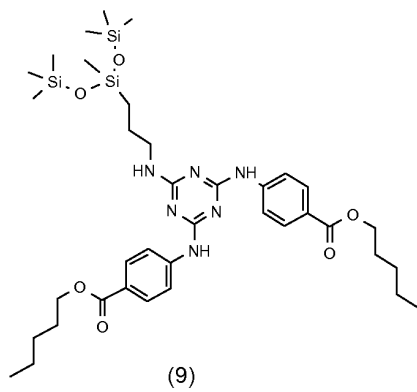
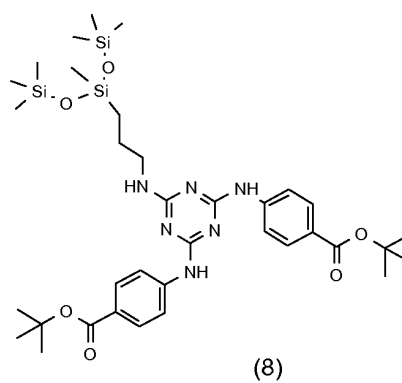
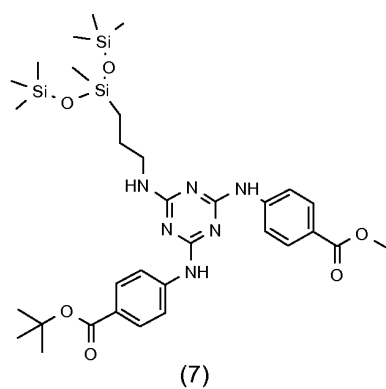
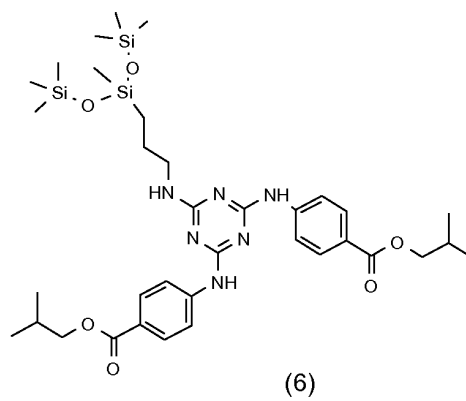
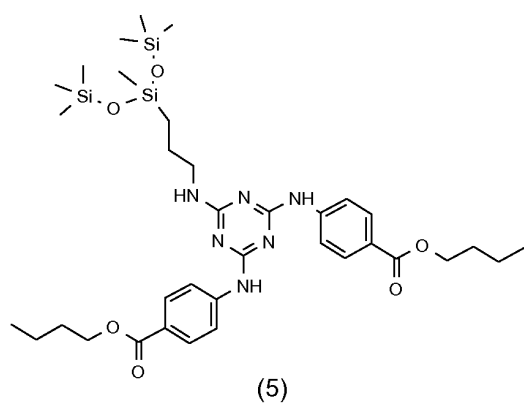
10 l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- R est le radical méthyle, le radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ou le radical hydroxy,
- B est préférentiellement méthyle (cas des composés linéaires de formule (IIa)),

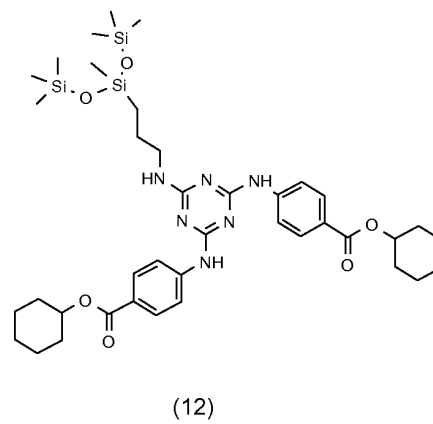
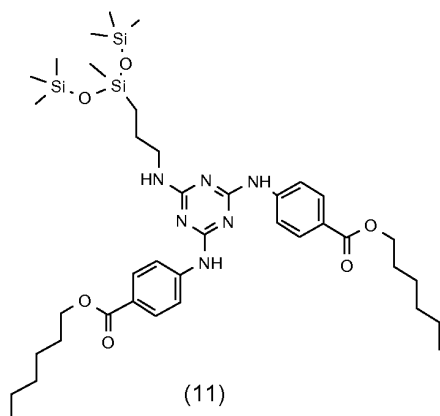
A titre d'exemples de composés de formule (I) particulièrement préférés, on

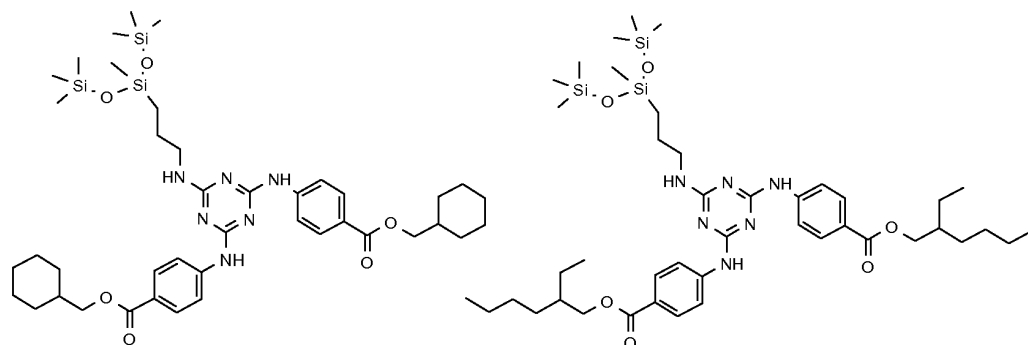
15 citera les composés de formules (1) à (22) suivantes ainsi que leurs formes tautomères :





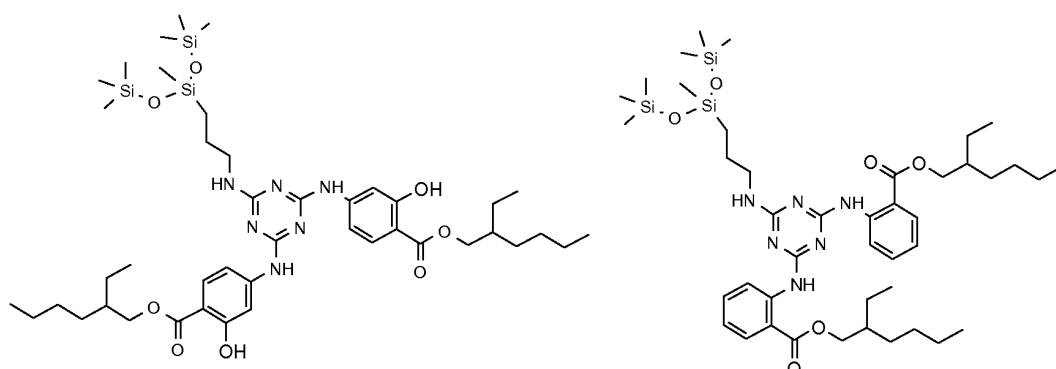
5





(13)

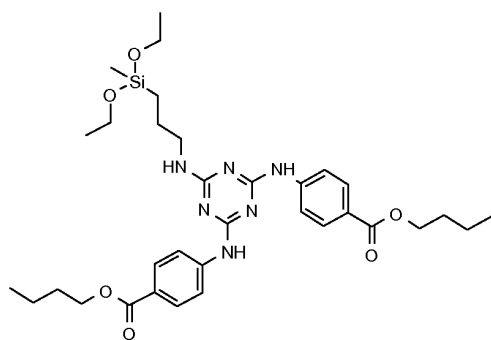
(14)



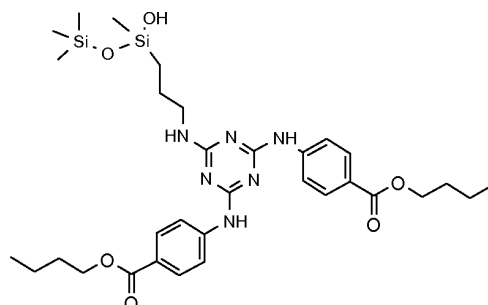
(15)

(16)

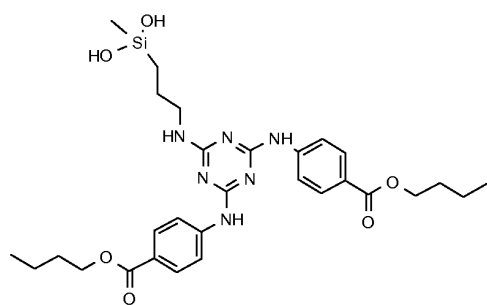
5



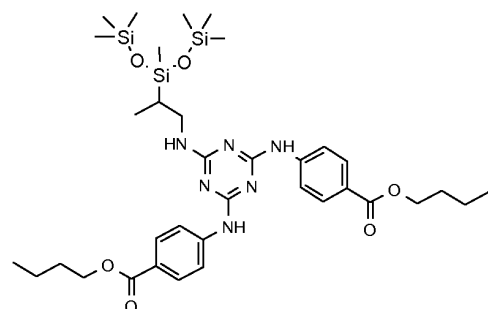
(17)



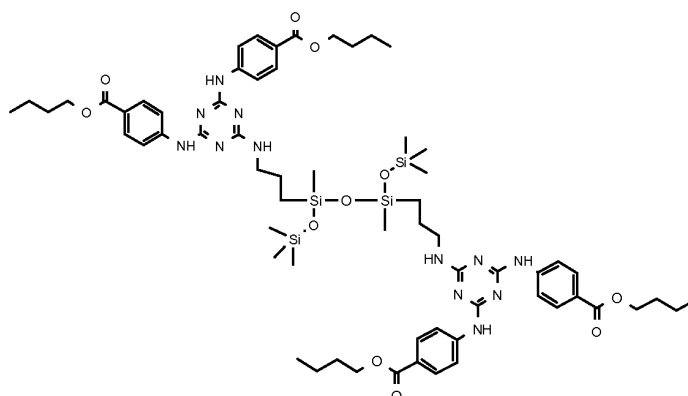
(18)



(19)

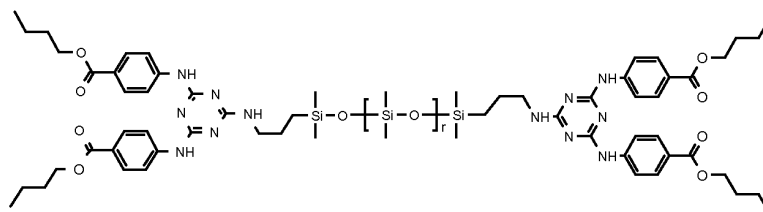


(20)



(21)

5



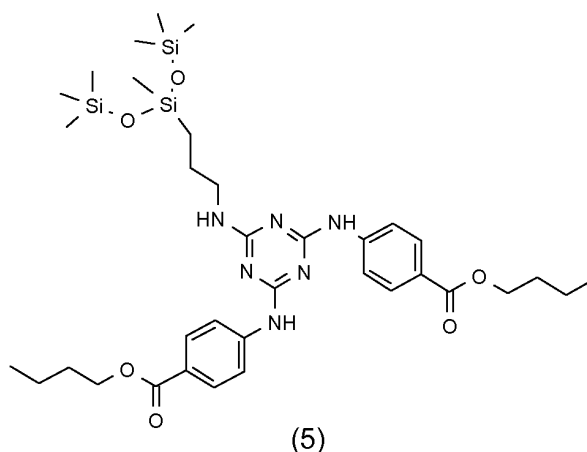
(22)

r stat = 8,1

On utilisera plus particulièrement les composés tels le 2,4-bis(4'-aminobenzoate d'éthyle)-6-[(3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-  
 10 [(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine de formule (2), le 2,4-bis(4'-aminobenzoate d'isopropyle)-6-[(3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-  
 [(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine de formule (4), le 2,4-bis(4'-aminobenzoate de n-butyle)-6-[(3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-  
 15 [(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine de formule (5), le 2,4-bis(4'-aminobenzoate d'isobutyle)-6-[(3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-  
 [(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine de formule (6) et le 2,4-bis(4'-aminobenzoate de néopentyle)-6-[(3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-  
 [(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine de formule (10).

20

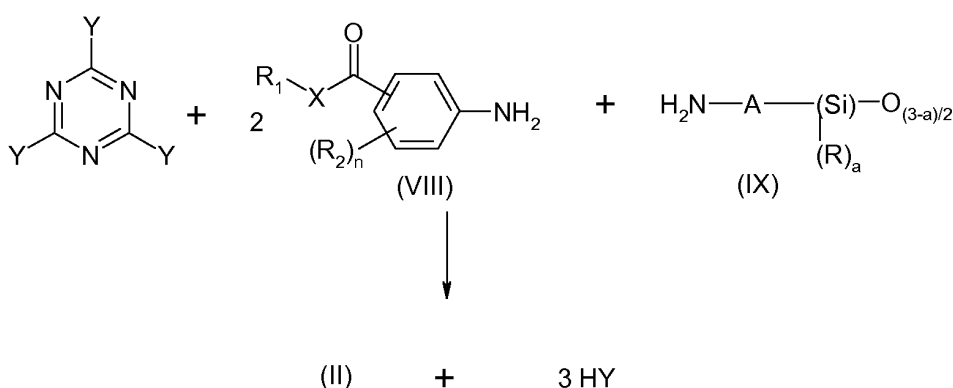
On utilisera encore plus particulièrement la 2,4-bis(4'-aminobenzoate de n-butyle)-6-[(3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine de formule (5) :



5 Parmi les composés de formule (II) et leurs formes tautomères, certains sont connus et ont été décrits dans les brevets EP 0841341 et FR 2886143.

Parmi les composés de formule (II) et leur formes tautomères, les produits de formules (1), (3), (4), (7), (8), (9), (10), (11), (12) et (13) sont nouveaux.

10 Les composés de formule (II) peuvent être obtenus selon le schéma réactionnel ci-dessous :



15 où R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, A, X, n et a répondent aux définitions ci-dessus et Y représente un halogène, en particulier le chlore ou le brome.

20 L'ordre d'introduction des réactifs peut se faire indifféremment, 2 équivalents du dérivé de formule (VIII) suivi d'un équivalent du dérivé de formule (IX) (Voie 1) ou 1 équivalent du dérivé de formule (IX) suivi de 2 équivalents du dérivé de formule (VIII) (Voie 2).

25 Les réactions ci-dessus peuvent être effectuées éventuellement en présence d'un solvant (par exemple : THF, acétone/eau pour la première étape de la Voie 2) ; toluène, xylène, 2-butanone ou acétate d'éthyle pour la première étape de la Voie I), à une température comprise entre 0°C et 200°C, plus particulièrement entre 0°C et 20°C pour la première étape de la Voie II et entre 50 et 120°C pour la première étape de la Voie 1 et en présence ou non d'une base captrice de

l'acide formé (par exemple : bicarbonate de sodium, carbonate de sodium, soude aqueuse, triéthylamine ou pyridine). Elles peuvent être également réalisées en microondes en présence ou non d'un solvant (par exemple : toluène, xylène ou acétate d'éthyle) ou en présence ou non de 10% de graphite,  
5 à une température de 50 à 150°C, à une puissance de 50-150 Watts pendant une durée de 10 à 30 minutes.

Que ce soit des Voies 1 ou 2, les étapes peuvent être enchainées dans le même réacteur sans isolation des dérivés intermédiaires formés.

10 Les composés de formule (VIII), dont certains sont commerciaux, peuvent être obtenus parmi de nombreuses méthodes à partir des nitrobenzoyl chloride correspondants par réaction avec l'amine correspondante et réduction des nitro benzoate obtenus (en autoclave par du 50% Raney Nickel par exemple)  
15 comme décrit dans le brevet EP 0570838 ; ou par une méthode (préférée) qui consiste à transestérifier le para aminobenzoate d'éthyle (commercial) par l'alcool correspondant en présence d'une quantité catalytique de diacétate de dibutyl étain avec élimination de l'éthanol formé.

20 Les dérivés de triazine de formule (II) conformes à l'invention sont de préférence présents dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs de 0,01 à 20% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 10 % et encore plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus d'autres filtres UV organiques ou inorganiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB hydrosolubles ou liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

30 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels filtres complémentaires 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  
35 adjonctions envisagées notamment l'amélioration de la photostabilité du dérivé de dibenzoylméthane.

Les filtres organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du  
40 camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta$ ,  $\beta$  - diphénylacrylate ; les dérivés de triazine autres que ceux de formule (II) ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmonate notamment ceux cités dans le brevet US5624663 ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US  
45 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de 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 dérivés de benzoxazole tels que décrits dans les demandes de brevet EP0832642, EP1027883, EP1300137 et DE10162844 ; les polymères  
50 filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-

93/04665 ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 ; les dérivés de mérocyanines tels que ceux décrits  
 5 dans les demandes WO04006878, WO05058269 et WO06032741 et leurs mélanges .

Comme exemples de filtres UV organiques, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI :

10

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

PABA,

Ethyl PABA,

Ethyl Dihydroxypropyl PABA,

15 Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,

Glyceryl PABA,

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

20

Dérivés salicyliques :

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

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

Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,

25 TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par SYMRISE,

Dérivés cinnamiques :

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par DSM NUTRITIONAL PRODUCTS,

30 Isopropyl Methoxy cinnamate,

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

Cinoxate,

DEA Methoxycinnamate,

35 Diisopropyl Methylcinnamate,

Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate :

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

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

Dérivés de la benzophénone :

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

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

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

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

50 Benzophenone-5

Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay  
Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par  
American Cyanamid

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

5 Benzophenone-12

2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle vendu sous le nom  
commercial « UVINUL A + » ou sous forme de mélange avec  
l'octylmethoxycinnamate sous le nom commercial « UVINUL A + B » par BASF,

10 Dérivés du benzylidène camphre :

3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,  
4-Méthylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par  
MERCK ,

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

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

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

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

Dérivés du phenyl benzimidazole :

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

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom  
commercial « NEO HELIOPAN AP » par SYMRISE,

Dérivés du phenyl benzotriazole :

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

35

Dérivés de triazine :

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

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

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

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

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

45 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-6-(4'-aminobenzoate de n-  
butyle)-s-triazine

les filtres triazines symétriques décrits dans le brevet US6,225,467, la demande  
WO2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symmetrical Triazine  
Derivatives » IP.COM Journal , IP.COM INC WEST HENRIETTA, NY, US (20  
50 septembre 2004) notamment les 2,4,6-tris-(biphényl)-1,3,5-triazines (en

particulier la 2,4,6-tris(biphenyl-4-yl-1,3,5-triazine) et la 2,4,6-tris(terphenyl)-1,3,5-triazine qui est repris dans les demandes de Beiersdorf WO06/035000, WO06/034982, WO06/034991, WO06/035007, WO2006/034992, WO2006/034985.

5

Dérivés anthraniliques :

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

10

Dérivés d'imidazolines :

Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmalonate :

Di-néopentyl 4'-méthoxybenzalmalonate

15

Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate comme le Polysilicone-15 vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par DSM NUTRITIONAL PRODUCTS

Dérivés de 4,4-diarylbutadiène :

20

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

Dérivés de benzoxazole :

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

25

Les filtres organiques complémentaires préférentiels sont choisis parmi

Ethylhexyl Methoxycinnamate

Homosalate

30

Ethylhexyl Salicylate,

Octocrylene,

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,

Benzophenone-3,

Benzophenone-4,

35

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

4-Methylbenzylidene camphor,

Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,

Ethylhexyl triazone,

40

Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine

Diethylhexyl Butamido Triazone,

2,4,6-tris(biphenyl-4-yl-1,3,5-triazine

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

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

45

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

Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol,

Drometrisole Trisiloxane

Polysilicone-15

50

Di-néopentyl 4'-méthoxybenzalmalonate

1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène  
2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-  
imino-1,3,5-triazine  
et leurs mélanges.

5

Les filtres inorganiques complémentaires 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  
10 (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.

15

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  
20 d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

25

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  
30 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.

35 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  
40 préférentiellement encore, les silicones sont choisies dans le groupe contenant l'octyl triméthyl silane, les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylhydrogénosiloxanes.

45 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.

50 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,
- 5 - 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,
- 10 - 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
- 15 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,
- 20 - 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,
- 25 - 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.
- 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,
- 30 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,
- 35 - 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

40 élémentaires est comprise entre 25 et 40 nm tel que celui vendu sous la dénomination commerciale "T 805" par la société DEGUSSA SILICES, le  $TiO_2$  traité par un polydiméthylsiloxane et dont la taille moyenne des particules élémentaires est de 21 nm tel que celui vendu sous la dénomination commerciale "70250 Cardre UF  $TiO_2Si_3$ " par la société CARDRE, le  $TiO_2$

45 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 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  
 5 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".

10 Les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, sont par exemple  
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Z-cote" par la société Sunsmart ;  
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Nanox" par la société Elementis ;  
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Nanogard WCD 2025" par la société Nanophase Technologies ;

15 Les pigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple  
 - 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  
 20 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) ;  
 - ceux commercialisés sous la dénomination "DAITOPERSION ZN-30" et  
 25 "DAITOPERSION Zn-50" par la société Daito (dispersions dans cyclopolyméthylsiloxane /polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30% ou 50% de nano-oxydes de zinc enrobés par la silice et le polyméthylhydrogènesiloxane) ;  
 - ceux commercialisés sous la dénomination "NFD Ultrafine ZnO" par la société  
 30 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) ;  
 35 - ceux commercialisés sous la dénomination "Escalol Z100" par la société ISP (ZnO traité alumine et dispersé dans le mélange méthoxycinnamate d'éthylhexyle / copolymère PVP-hexadécène / méthicone) ;  
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Fuji ZnO-SMS-10" par la société Fuji Pigment (ZnO enrobé silice et polyméthylsilésquioxane) ;  
 40 - 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).

45 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 "NANO GARD WCD 2002 (FE 45B)",  
 50 "NANO GARD IRON FE 45 BL AQ", "NANO GARD FE 45R AQ", "NANO GARD

WCD 2006 (FE 45R)", ou par la société MITSUBISHI sous la dénomination "TY-220".

5 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".

10 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  
15 tel que le produit "M 261" vendu par la société KEMIRA ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit "M 211" vendu par la société KEMIRA.

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

Les compositions aqueuses conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis  
25 parmi les corps gras, 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-  
30 ioniques, zwitterioniques ou amphotères, des actifs, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire autre que les  
35 cires apolaires telles que définies précédemment ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C.

Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (paraffine); végétales (huile  
40 d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras comme le benzoate d'alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » ou « Witconol TN » par la société WITCO, le Benzoate de 2-  
45 éthylphényle comme le produit commercial vendu sous le nom X-TEND 226 ® par la société ISP, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique, le dicaprylyl carbonate vendu sous la dénomination « Cetiol CC » par la société Cognis), les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés; les huiles siliconées (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes, les trimellitates  
50 de trialkyle comme le trimellitate de tridécyle.

Comme composés cireux, on peut citer la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée, les cires de polyéthylène et les cires de polyméthylène comme celle vendue sous la dénomination Cirebelle 303 par la société SASOL.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs. Ces derniers peuvent être choisis parmi les glycols et les éthers de glycol comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylène glycol ou le diéthylène 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/C13-14 isoparaffin/Laureth 7) ou Simulgel 600 (nom C.T.F.A. : acrylamide / sodium acryloyldimethyltaurate copolymer / 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 polyacryloyldimethyl taurate ou le SIMULGEL 800 commercialisé par la société SEPPIC (nom CTFA : sodium polyacryloyldimethyl taurate / polysorbate 80 / sorbitan oleate); les copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyethyl acrylate comme le SIMULGEL NS et le SEPINOV EMT 10 commercialisés par la société SEPPIC; les dérivés cellulosiques tels que l'hydroxyéthylcellulose; les polysaccharides et notamment les gommes telles que la gomme de Xanthane; les dérivés siliconés hydrosolubles ou hydrodispersibles comme les silicones acryliques, les silicones polyéthers et les silicones cationiques 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, notamment l'amélioration de la photostabilité du dérivé de dibenzoylméthane.

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, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait ou d'un gel crème; sous la forme d'un gel aqueux; sous la forme

d'une lotion. Elles peuvent éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

5 De préférence, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile.

Les procédés d'émulsification pouvant être utilisés sont de type pâle ou hélice, rotor-stator et HHP.

10 Il est également possible, par HHP (entre 50 et 800b), d'obtenir des dispersions stables avec des tailles de gouttes pouvant descendre jusqu'à 100 nm.

15 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).

20 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 de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination « DC 5225 C » par la société Dow Corning, et les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Laurylméthicone copolyol vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning ;  
25 le Cetyl diméthicone copolyol tel que le produit vendu sous la dénomination Abil EM 90R par la société Goldschmidt et le mélange de cétyl diméthicone copolyol, d'isostéarate de polyglycérole (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,  
30 peuvent être choisis dans le groupe comprenant les esters alkylés de polyol.

35 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.

40 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.

45 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  
50 (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  
5 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  
10 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.

15 Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 et FR 2 416 008).

20 Les compositions selon l'invention trouvent leur application dans un grand nombre de traitements, notamment cosmétiques, de la peau, des lèvres et des cheveux, y compris le cuir chevelu, notamment pour la protection et/ou le soin de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau  
25 et/ou des lèvres.

Un autre objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des compositions selon l'invention telles que ci-dessus définies pour la fabrication de produits pour le traitement cosmétique de la peau, des lèvres, des ongles,  
30 des cheveux, des cils, sourcils et/ou du cuir chevelu, notamment des produits de soin, des produits de protection solaire et des produits de maquillage.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produit de maquillage.

35 Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produit de soin et/ou de protection solaire pour le visage et/ou le corps de consistance liquide à semi-liquide, telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses, gel-crèmes, des pâtes. Elles peuvent  
40 éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Les compositions selon l'invention sous forme de lotions fluides vaporisables conformes à l'invention sont appliquées sur la peau ou les cheveux sous forme  
45 de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou "atomiseurs", les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols utilisant l'air comprimé comme propulseur. Ces derniers sont décrits dans les brevets US 4,077,441 et US  
50 4,850,517 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

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

10 Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre en plus des actifs additionnels cosmétiques et dermatologiques.

Parmi les actifs, on peut citer :

- les vitamines (A, C, E, K, PP...) et leurs dérivés ou précurseurs, seuls ou en mélanges,
- 15 - les agents anti-glycation ;
- les agents apaisants,
- les inhibiteurs de NO-synthase ;
- les agents stimulant la synthèse de macromolécules dermiques ou épidermiques et/ou empêchant leur dégradation ;
- 20 - les agents stimulant la prolifération des fibroblastes ;
- les agents stimulant la prolifération des kératinocytes ;
- les agents myorelaxants;
- les agents tenseurs,
- les agents matifiants,
- 25 - les agents kératolytiques,
- les agents desquamants ;
- les agents hydratants comme par exemple les polyols tels que la glycérine, le butylène glycol, propylène glycol.
- les agents anti-inflammatoires ;
- 30 - les agents agissant sur le métabolisme énergétique des cellules,
- les agents répulsifs contre les insectes
- les antagonistes de substances P ou de CRGP.
- les agents anti-chute et/ou repousse des cheveux
- les agents anti-rides.

35 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

40 ou les adjonctions envisagées.

L'homme du métier choisira le ou lesdits actifs en fonction de l'effet recherché sur la peau, les cheveux, les cils, les sourcils, les ongles.

45 La composition pourra comprendre en outre au moins un ingrédient tel que des charges à effet flouteur ou des agents favorisant la coloration naturelle de la peau, destiné à compléter l'effet biologique de ces actifs ou apporter un effet anti-âge immédiat visuel.

Pour le soin et/ou le maquillage des peaux grasses, l'homme du métier choisira de préférence au moins un actif choisi parmi les agents desquamants, agents sébo-régulateurs ou anti-séborrhéiques, les agents astringents.

## 5 AUTRES INGREDIENTS ADDITIONNELS

La composition pourra comprendre en outre au moins un ingrédient additionnel destiné à compléter l'effet biologique de ces actifs ou apporter un effet immédiat visuel ; on peut citer notamment les agents matifiants, les charges à effet flouteur, les agents fluorescents, les agents favorisant la coloration naturellement rosée de la peau et les charges abrasives ou exfoliantes..

Pour compléter et/ou optimiser les effets conférés par les actifs cosmétiques et/ou dermatologiques cités ci-dessus sur les matières kératiniques, il peut être avantageux d'intégrer dans les compositions de l'invention d'autres ingrédients additionnels.

En particulier, ces ingrédients additionnels pourront conférer un effet immédiat visuel qui sera relayé par l'effet biologique des actifs cités ci-dessus. Ils pourront également, via une action mécanique (ex : charges abrasives), amplifier l'effet des actifs biologiques cités ci-dessus.

Ainsi la composition selon l'invention pourra comprendre en outre au moins un agent choisi parmi des agents matifiants, des charges à effet flouteur, des agents favorisant la coloration naturellement rosée de la peau, des charges abrasives ou agents exfoliants, et leurs mélanges.

### Agents matifiants

Par "agent matifiant", on entend des agents destinés à rendre la peau visiblement plus mate, moins brillante.

L'effet matifiant de l'agent et/ou de la composition le contenant peut notamment être évalué à l'aide d'un gonioréfectomètre, en mesurant le rapport R entre la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse. Une valeur de R inférieure ou égale à 2 traduit généralement un effet matifiant.

L'agent matifiant pourra notamment être choisi parmi un amidon de riz ou un amidon de maïs nom INCI : ZEA MAYS (CORN) STARCH comme en particulier le produit vendu sous le nom commercial « FARMAL CS 3650 PLUS 036500 » par National Starch, la kaolinite, le talc, un extrait de graines de potiron, des microbilles de cellulose, des fibres végétales, des fibres synthétiques, en particulier de polyamides, des microsphères de copolymères acryliques expansées, des poudres de polyamides, les poudres de silice, les poudres de polytétrafluoroéthylène, les poudres de résine de silicone, les poudres de polymères acryliques, les poudres de cire, les poudres de polyéthylène, les poudres d'organopolysiloxane réticulé élastomère enrobées de résine de silicone, les poudres composites de talc/dioxyde de titane/alumine/silice, les poudres de silicates mixtes amorphes, les particules de silicate et notamment de silicate mixte, et leurs mélanges.

Comme exemples d'agents matifiants, on peut citer notamment :

- l'amidon de riz ou de maïs, en particulier un aluminium starch octenyl succinate commercialisé sous la dénomination Dry Flo® par la société National Starch,
- 5 - la kaolinite ;
- les silices ;
- le talc ;
- un extrait de graines de potiron tel que commercialisé sous la dénomination
- 10 Curbilene® par la société Indena ;
- des microbilles de cellulose telles que décrites dans la demande de brevet EP 1 562 562 ;
- des fibres, telles que des fibres de soie, de coton, de laine, de lin, de cellulose
- 15 extraites notamment du bois, des légumes ou des algues, de polyamide (Nylon®), de cellulose modifiée, de poly-p-phénylène téréphtamide, en acrylique, de polyoléfine, de verre, de silice, d'aramide, de carbone, de Téflon®, de collagène insoluble, de polyesters, de polychlorure de vinyle ou de vinylidène, d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de chitosane, de polyuréthane, de polyéthylène phtalate, des fibres formées d'un mélange de
- 20 polymères, les fibres synthétiques résorbables, et leurs mélanges décrites dans la demande de brevet EP 1 151 742 ;
- des microsphères de copolymères acryliques expansées telles que celles commercialisées par la société EXPANCEL sous les dénominations EXPANCEL 551®,
- 25 - des charges à effet optique telles que décrites dans la demande de brevet FR 2 869 796, en particulier :
- les poudres de polyamides (Nylon®), comme par exemple les particules de Nylon 12 du type Orgasol d'Arkema de taille moyenne 10 microns et d'indice de réfraction 1,54,
- 30 - les poudres de silice, comme par exemple les Silica beads SB150 de Miyoshi de taille moyenne 5 microns et d'indice de réfraction 1,45,
- les poudres de polytétrafluoroéthylène, comme les PTFE ceridust 9205F de Clariant de taille moyenne 8 microns et d'indice de réfraction 1,36,
- les poudres de résine de silicone comme les Silicon resin Tospearl 145A de
- 35 GE Silicone de taille moyenne 4,5 microns et d'indice de réfraction 1,41,
- les poudres de copolymères acryliques, notamment de poly(méth)acrylate de méthyle, comme les particules PMMA Jurymer MBI de Nihon Junyoki de taille moyenne 8 microns et d'indice de réfraction 1,49, ou les particules Micropearl M100® et F 80 ED® de la société Matsumoto Yushi-Seiyaku,
- 40 - les poudres de cire comme les particules Paraffin wax microease 114S de micropowders de taille moyenne 7 microns et d'indice de réfraction 1,54,
- les poudres de polyéthylène, notamment comprenant au moins un copolymère éthylène/acide acrylique, et en particulier constituées de copolymères éthylène/acide acrylique comme les particules Flobeads EA 209 de Sumitomo
- 45 (de taille moyenne 10 microns et d'indice de réfraction 1,48),
- les poudres d'organopolysiloxane réticulé élastomère enrobées de résine de silicone, notamment de résine silsesquioxane, comme décrit par exemple dans le brevet US 5 538 793. De telles poudres d'élastomère sont vendues sous les dénominations

"KSP-100", "KSP-101", "KSP-102", "KSP-103", "KSP-104", "KSP-105" par la société SHIN ETSU, et

- les poudres composites de talc/dioxyde de titane/alumine/silice comme celles vendues sous la dénomination Coverleaf® AR-80 par la société Catalyst & chemicals,

- leurs mélanges,

- des composés absorbant et/ou adsorbant le sébum tels que décrits dans la demande de brevet FR 2 869 796. On peut citer notamment :

- les poudres de silice, comme par exemple les microsphères de silice poreuses vendues sous la dénomination "SILICA BEADS SB-700" commercialisées par la société MYOSHI, les "SUNSPHERE® H51", "SUNSPHERE® H33" , "SUNSPHERE® H53" commercialisées par la société ASAHI GLASS ; les microsphères de silice amorphe enrobées de polydiméthylsiloxane vendues sous la dénomination "SA SUNSPHERE® H-33" et "SA SUNSPHERE® H-53" commercialisées par la société ASAHI GLASS ;

- les poudres de silicates mixtes amorphes, notamment d'aluminium et de magnésium, comme par exemple celle commercialisée sous la dénomination "NEUSILIN UFL2" par la société Sumitomo.

- les poudres de polyamides (nylon®), comme par exemple "l'ORGASOL® 4000" commercialisé par la société Arkema, et

- les poudres de polymères acryliques, notamment de polyméthacrylate de méthyle, comme par exemple le "COVABEAD® LH85" commercialisé par la société WACKHERR ; de polyméthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, comme par exemple le "DOW CORNING 5640 MICROSPONGE® SKIN OIL ADSORBER" commercialisé par la société DOW CORNING, ou le "GANZPEARL® GMP-0820" commercialisé par la société GANZ CHEMICAL ; de polyméthacrylate d'allyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, comme par exemple le "POLY-PORE® L200" ou le "POLY-PORE® E200" commercialisés par la société AMCOL ; de copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle, comme par exemple le "POLYTRAP® 6603" commercialisé de la société DOW CORNING ;

- les particules de silicate, telle que la silicate d'alumine ;

- les particules de silicates mixtes, telles que :

- les particules de silicate d'aluminium et de magnésium, telles que la saponite ou silicate de magnésium et d'aluminium hydraté avec un sulfate de sodium commercialisée sous la dénomination commerciale Sumecton® par la société Kunimine ;

- le complexe silicate de magnésium, hydroxyéthylcellulose, huile de cumin noir, huile de courge et phospholipides ou Matipure® de Lucas Meyer, et

- leurs mélanges.

Comme agents matifiants préférés, on pourra utiliser selon l'invention un extrait de graines de potiron, un amidon de riz ou de maïs, la kaolinite, des silices, le talc, les poudres de polyamides, les poudres de polyéthylènes, les poudres de copolymères acryliques, les microsphères de copolymères acryliques expansées, les microbilles de résines de silicones, les particules de silicate mixte et leurs mélanges.

Charges à effet flouteur

Ces charges peuvent être tout matériau susceptible de modifier les rides par ses propriétés physiques intrinsèques et de les masquer. Ces charges peuvent notamment modifier les rides par un effet tenseur, un effet de camouflage, ou un effet de floutage.

5

En tant que charge, on peut donner à titre d'exemples les composés suivants :

- les microparticules poreuses de silice comme par exemple les Silica Beads® SB 150 et SB 700 de Myochi de taille moyenne de 5µm et les SUNSPHERES® série H d'Asahi Glass comme les H33, H51 de taille respectivement de 3,5 et 5 µm.

10

- les particules hémisphériques creuses de résines de silicones comme les NLK 500®, NLK 506® et NLK 510® de Takemoto Oil and Fat, notamment décrites dans EP-A-1579849,

15

- les poudres de résine de silicone comme par exemple les SILICON Resin Tospearl® 145 A DE GE silicone de taille moyenne de 4,5µm.

15

- les poudres de copolymères acryliques, notamment de poly(meth)acrylate de méthyle comme par exemple les particules PMMA Jurimer MBI® de Nihon Junyoki de taille moyenne de 8µm, les sphères creuses de PMMA vendues sous la dénomination COVABEAD® LH 85 par la société Wackherr et les microsphères de vinylidène/acrylonitrile/méthacrylates de méthylène expansées vendues sous la dénomination Expancel®.

20

- les poudres de cires comme les particules Paraffin wax microloase® 114S de Micropowders de taille moyenne de 7µm.

25

- les poudres de polyéthylènes notamment comprenant au moins un copolymère éthylène/acide acrylique comme par exemple les FLOBEADS® EA 209 E de Sumimoto de taille moyenne de 10µm.

25

- les poudres d'organopolysiloxanes élastomériques réticulées enrobées de résine de silicone notamment de silsesquioxane sous la dénomination KSP 100®,

30

KSP 101®, KSP 102®, KSP 103®, KSP 104® et KSP 105® par la société Shin Etsu.

- les poudres composites de talc/dioxyde ou de titane/alumine/silice comme par exemple les Coverleaf AR 80® de la société Catalyst & Chemical.

35

- le talc, le mica, le kaolin, la lauryl glycine, les poudres d'amidon réticulés par l'anhydride octéanyl succinate, le nitrure de bore, les poudres de polytétrafluoroéthylène, le carbonate de calcium précipité, le carbonate de l'hydrocarbonate de magnésium, le sulfate de baryum, l'hydroxyapatite, le silicate de calcium, le dioxyde de cérium et les microcapsules de verre ou de céramiques.

40

- les fibres hydrophiles ou hydrophobes synthétiques ou naturelles, minérales ou organiques telles que des fibres de soie, de coton, de laine, de lin, de cellulose extraites notamment du bois, des légumes ou des algues, de polyamide (Nylon®), de cellulose modifiée, de poly-p-phénylène téréphtamide, en acrylique, de polyoléfine, de verre, de silice, d'aramide, de carbone, de polytétrafluoroéthylène (Téflon®), de collagène insoluble, de polyesters, de polychlorure de vinyle ou de vinylidène, d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de chitosane, de polyuréthane, de polyéthylène phtalate, des fibres formées d'un mélange de polymères, les fibres synthétiques résorbables, et leurs mélanges décrites dans la demande de brevet EP 1 151 742.

45

- les silicones réticulés élastomères sphériques comme les Trefil E-505C® ou E-506 C® de chez Dow Corning.
- les charges abrasives qui par effet mécanique apportent un lissage du microrelief cutané, telles que la silice abrasive comme par exemple Abrasif SP® de Semanez ou des poudres de noix ou de coques (abricot, noix par exemple de Cosmétochem).

Les charges ayant un effet sur les signes du vieillissement sont notamment choisies parmi des microparticules poreuse de silice, des particules hémisphériques creuses de silicones, des poudres de résine de silicone, des poudres de copolymères acryliques, des poudres de polyéthylènes, des poudres d'organopolysiloxanes élastomériques réticulées enrobées de résine de silicone, des poudres composites de talc/dioxyde de titane/alumine/silice, le carbonate de calcium précipité, le carbonate de l'hydrocarbonate de magnésium, le sulfate de baryum, l'hydroxyapatite, le silicate de calcium, le dioxyde de cérium et les microcapsules de verre ou de céramiques, les fibres de soie, de coton, et leurs mélanges.

La charge peut être une charge « soft focus ».

Par charge « soft-focus », on entend une charge qui en plus donne de la transparence au teint et un effet flou. De préférence, les charges « soft-focus » ont une taille moyenne des particules inférieure ou égale à 15 microns. Ces particules peuvent être de toutes formes et en particulier être sphériques ou non sphériques. De préférence encore, ces charges sont non sphériques.

Les charges « soft-focus » peuvent être choisies parmi les poudres de silice et silicates, notamment d'alumine, les poudres de type polyméthyl méthacrylate (PMMA), le talc, les composites silice/TiO<sub>2</sub> ou silice/oxyde de zinc, les poudres de polyéthylène, les poudres d'amidon, les poudres de polyamides, les poudres de copolymères styrène/acrylique, les élastomères de silicone, et leurs mélanges.

En particulier, on peut citer le talc de taille moyenne en nombre inférieure ou égale à 3 microns, par exemple du talc de taille moyenne en nombre de 1,8 micron et notamment celui vendu sous la dénomination commerciale Talc P3® par la société Nippon Talc, la poudre de Nylon® 12, notamment celle vendue sous le dénomination Orgasol 2002 Extra D Nat Cos® par la société Atochem, les particules de silice traitées en surface par une cire minérale 1 à 2 % (nom INCI : hydrated silica (and) paraffin) telles que celles commercialisées par la société Degussa, les microsphères de silice amorphe, telles que celles vendues sous la dénomination Sunsphère par exemple de référence H-53® par la société Asahi Glass, et les micro-billes de silice telles que celles vendues sous la dénomination SB-700® ou SB-150® par la société Miyoshi, cette liste n'étant pas limitative.

La concentration de ces charges ayant un effet sur les signes du vieillissement dans les compositions selon l'invention peut être comprise entre 0,1 et 40 %, voire entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

50 Agents favorisant la coloration naturellement rosée de la peau

On peut citer notamment :

- 5 - un agent autobronzant, c'est-à-dire un agent qui, appliqué sur la peau, notamment sur le visage, permet d'obtenir un effet de bronzage d'apparence plus ou moins semblable à celui qui peut résulter d'une exposition prolongée au soleil (bronzage naturel) ou sous une lampe UV ;
- 10 - un agent de coloration additionnel, c'est-à-dire tout composé ayant une affinité particulière pour la peau lui permettant de conférer à cette dernière une coloration durable, non-couvrante (à savoir n'ayant pas tendance à opacifier la peau) et qui ne s'élimine ni à l'eau ni à l'aide d'un solvant, et qui résiste à la fois au frottement et au lavage par une solution contenant des tensioactifs. Une telle coloration durable se distingue donc de la coloration superficielle et momentanée apportée par exemple par un pigment de maquillage ;
- 15 et leurs mélanges.

Comme exemples d'agents autobronzants, on peut citer notamment :  
la dihydroxyacétone (DHA),  
l'érythrose, et

- 20 l'association d'un système catalytique formé de :  
sels et oxydes de manganèse et/ou de zinc, et  
hydrogénocarbonates alcalins et/ou alcalinoterreux.

- 25 Les agents autobronzants sont généralement choisis parmi les composés mono ou polycarbonylés tels que par exemple l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, la glutaraldéhyde, l'érythrose, les dérivés de pyrazolin-4,5-diones telles que décrites dans la demande de brevet FR 2 466 492 et WO 97/35842, la dihydroxyacétone (DHA), les dérivés de 4,4-dihydroxypyrazolin-5-ones telles que décrites dans la demande de brevet EP 30 903 342. On utilisera de préférence la DHA.

La DHA peut être utilisée sous forme libre et/ou encapsulée par exemple dans des vésicules lipidiques telle que des liposomes, notamment décrits dans la demande WO 97/25970.

- 35 D'une manière générale, l'autobronzant est présent en une quantité allant de 0,01 à 20 % en poids, et de préférence en quantité comprise entre 0,1 et 10 % du poids total de la composition.

- 40 On peut encore utiliser d'autres colorants qui permettent de modifier la couleur produite par l'agent autobronzant.

Ces colorants peuvent être choisis parmi les colorants directs synthétiques ou naturels.

- 45 Ces colorants peuvent être choisis par exemple parmi les colorants rouges ou oranges du type fluorane tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR2840806. On peut citer par exemple les colorants suivants :

- 50 - le tetrabromofluoroscéine ou éosine connue sous le nom CTFA : CI 45380 ou Red 21

- la phloxine B connue sous le nom CTFA : CI 45410 ou Red 27
- la diiodofluorescéine connue sous le nom CTFA CI 45425 ou Orange 10 ;
- la dibromofluorescéine connue sous le nom CTFA : CI 45370 ou Orange 5.
- le sel de sodium de la tetrabromofluoroscéine connue sous le nom CTFA : CI  
5 45380 (Na salt) ou Red 22
- le sel de sodium de la phloxine B connu sous le nom CTFA : CI 45410 (Na  
salt) ou Red 28
- le sel de sodium de la diiodofluorescéine connu sous le nom CTFA : CI 45425  
(Na salt) ou Orange 11 ;
- 10 - l'érythrosine connu sous le nom CTFA : CI 45430 ou Acid Red 51.
- la phloxine connu sous le nom CTFA : CI 45405 ou Acid Red 98.

Ces colorants peuvent être également choisis parmi les antraquinones , le  
caramel, le carmin, le noir de charbon, les bleus azulènes, le methoxalène, le  
15 trioxalène, le guajazulène, le chamuzulène, le rose de bengale, la cosine 10B,  
la cyanosine, la daphinine.

Ces colorants peuvent être également choisis parmi les dérivés indoliques  
comme les monohydroxyindoles tels que décrits dans le brevet FR2651126 (  
20 ie : 4-, 5-, 6- ou 7-hydroxyindole) ou les di-hydroxyindoles tels que décrits dans  
le brevet EP-B-0425324 (ie : 5,6-dihydroxyindole, 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole,  
3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole) ;

#### Charges abrasives ou agents exfoliants

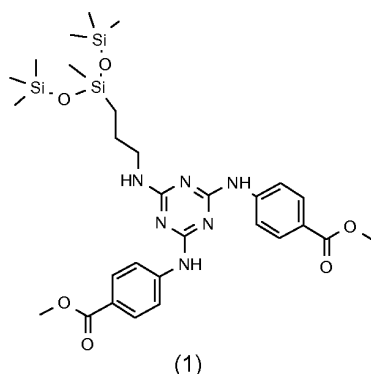
25 Comme agents exfoliants utilisables dans des compositions rincées selon  
l'invention, on peut citer par exemple des particules exfoliantes ou gommantes  
d'origine minérale, végétale ou organique. Ainsi, on peut utiliser par exemple  
des billes ou de la poudre de polyéthylène, de la poudre de nylon, de la poudre  
30 de polychlorure de vinyle, de la pierre ponce, des broyats de noyaux d'abricots  
ou de coques de noix, de la sciure de bois, des billes de verre, l'alumine, et  
leurs mélanges. On peut citer aussi l'Exfogreen® de Solabia (extrait de  
bambou), des extraits d'akènes de fraises (Akenes de fraise de Greentech), de  
la poudre de noyau de pêche, la poudre de noyau d'abricot, et enfin dans le  
35 domaine des poudres végétales à effet abrasif, citons la poudre de noyaux  
d'airelles (cranberry).

Comme charges abrasives ou agents exfoliants préférés selon l'invention, on  
citera la poudre de noyaux de pêche, la poudre de noyaux d'abricot, la poudre  
40 de noyaux d'airelles, les extraits d'akènes de fraise, les extraits de bambou.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter  
un caractère limitatif. Dans ces exemples, les quantités des ingrédients  
compositions sont données en % pondéral par rapport au poids total de la  
45 composition.

**EXEMPLES DE SYNTHÈSES :**

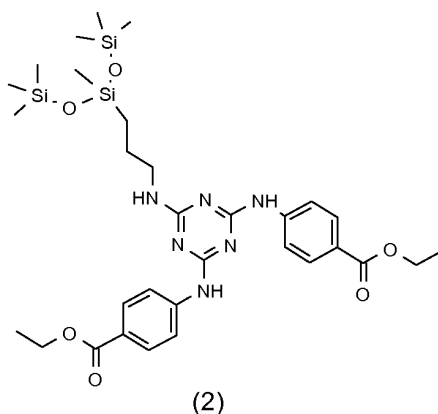
5 **EXEMPLE 1 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de méthyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine (Voie 1) :**



- 10 Dans un réacteur sous bullage d'azote, on introduit successivement le para-aminobenzoate de méthyle (9,2 g, 0,0609 mole), la 2-butanone (40 ml) et le carbonate de potassium (4,21 g) dissout dans 57 ml d'eau. On refroidit à 0-5°C et introduit goutte à goutte en 1 heure le chlorure de cyanuryle (5,61 g, 0,0304 mole) dissout dans 88 ml de 2-butanone. On chauffe à 70°C pendant 6 heures ;
- 15 le 2,4-bis-(4'-diylamino benzoate de méthyle)-6-chloro-s-triazine formé n'est pas isolé.

- Au mélange réactionnel, on ajoute 2,56 g de bicarbonate de sodium, puis on coule goutte à goutte en 1 heure l' amino-1[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[[triméthylsilyl]oxy]disiloxanyl]-3-propane (8,51 g, 0,0304 mole). Après refroidissement, on sépare les 2 phases et lave la phase organique avec de l'eau et la sèche. On élimine la 2-butanone sous pression réduite. La pâte obtenue est purifiée par passage sur colonne de silice (éluant : Heptane/EtOAc 8 :2). On récupère ainsi les fractions propres du dérivé de l'exemple 1 (3,53 g,
- 25 Rendement : 18%) sous forme d'une poudre beige :  
 Point fusion : 144-145°C,  
 UV (Ethanol) :  $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$  ,  $E1\% = 1268$ .

- 30 **EXEMPLE 2 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate d'éthyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine (Voie 1) :**



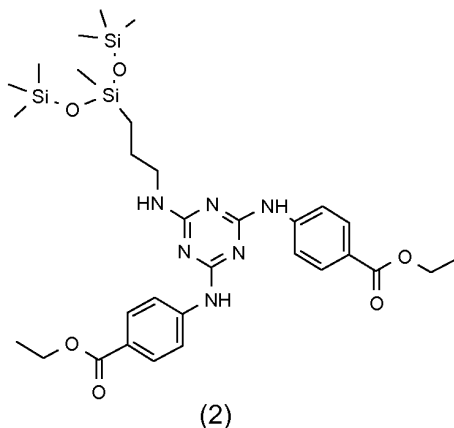
5 Dans un réacteur sous bullage d'azote, on introduit successivement le para-aminobenzoate d'éthyle (6,05 g, 0,0366 mole), la 2-butanone (30 ml) et le carbonate de potassium (2,53 g) dissout dans 38 ml d'eau. On refroidit à 0-5°C et introduit goutte à goutte en 1 heure le chlorure de cyanuryle (3,38 g, 0,0183 mole) dissout dans 68 ml de 2-butanone. On chauffe à 70°C pendant 6 heures ; la 2,4-bis-(4'-diylamino benzoate d'éthyle)-6-chloro-s-triazine formée n'est pas isolée et est mise en réaction dans l'étape suivante.

10 Au mélange réactionnel, on ajoute 1,54 g de bicarbonate de sodium, puis on coule goutte à goutte en 1 heure l' amino-1[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]-3-propane (5,12 g, 0,0183 mole). On maintient à 70°C pendant 4 heures. Après refroidissement, on sépare les 2 phases et lave la phase organique avec de l'eau et la sèche. On élimine la 2-butanone sous pression réduite. La pâte obtenue est cristallisée dans l'heptane. On obtient ainsi le produit de l'exemple 2 (8,8 g, Rendement 70%) sous forme de cristaux beiges clairs :

Point fusion : 134-135°C,

20 UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$  ,  $E_{1\%} = 1186$ .

**EXEMPLE 3 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate d'éthyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (Voie 2) :**



5

**Première étape : préparation de la 2,4-dichloro-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine :**

10 A une solution de chlorure de cyanuryle (25 g, 0,135 mole) dans 250 ml d'acétone, on ajoute goutte à goutte à 0°C l' amino-1[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]-3-propane (41,7 g, 0,149 mole) et une solution de bicarbonate de sodium (11,4 g, 0,135 mole) dans 120 ml d'eau de telle sorte que le pH se situe entre 3 et 6,5. En fin d'introduction, le pH est de 6,5. L'agitation est ensuite maintenue 1 heure 30 minutes à 10°C, puis laissé à

15 température du labo. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau, essoré et séché. On obtient 55,2 g (Rendement : 95%) du dérivé attendu sous forme d'une poudre blanche (Pf : 59°C).

**Deuxième étape : préparation du composé (2):**

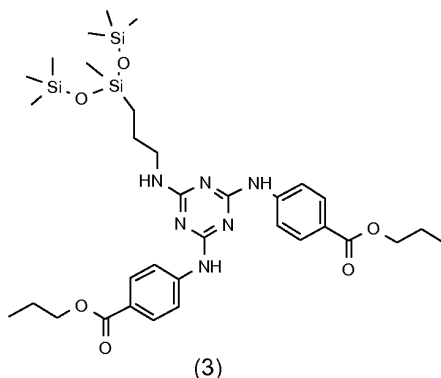
20 Le mélange du produit précédent (2,1 g, 0,005 mole) et de para-amino benzoate d'éthyle (1,65 g, 0,01 mole) en suspension dans 20 ml de toluène est chauffé au reflux pendant 1 heure 30 minutes. On refroidit et on ajoute à la résine obtenue de l'heptane chaud. Après trituration, filtration et séchage, on obtient 2,3 g (Rendement : 67%) du dérivé de l'exemple 3 sous forme d'une

25 poudre blanche :

Point fusion : 126-128°C,

UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$  ,  $E1\% = 1147$ .

**EXEMPLE 4 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-propyle)-6-{[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (Voie 2) :**



5

On introduit dans un réacteur le para-aminobenzoate de n-propyle (3,35 g, 0,0187 mole) dissout dans 15 ml d'acétate d'éthyle. On y ajoute 1,5 ml de pyridine dissout dans 10 ml d'acétate d'éthyle. On chauffe le mélange réactionnel à 70°C sous atmosphère d'argon puis on ajoute le produit de la première étape de l'exemple 3 (4 g, 0,0094 mole). On laisse à 70°C pendant 2 heures. La solution rouge foncée est refroidit et est lavée avec des solutions saturée en chlorure de sodium, puis à l'eau. Après séchage de la phase organique, la pâte obtenue est cristallisée dans l'heptane. On obtient ainsi le produit de l'exemple 4 (2,3 g, Rendement : 34%) sous forme de cristaux beige clair :

10

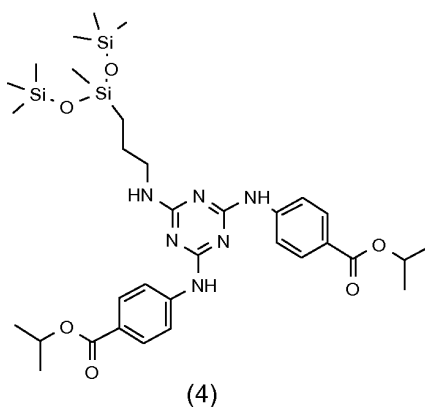
15

Point fusion : 109-110°C,

UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1228$ .

20

**EXEMPLE 5 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate d'isopropyle)-6-{[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (Voie II) :**



25

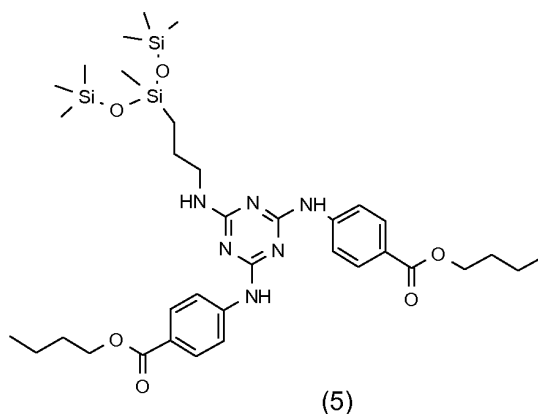
On introduit dans un réacteur le para-aminobenzoate d'isopropyle (10,05 g, 0,0561 mole) dissout dans 40 ml d'acétate d'éthyle. On y ajoute 4,54 ml de pyridine dissout dans 15 ml d'acétate d'éthyle. On chauffe le mélange

réactionnel à 70°C sous atmosphère d'Argon puis on ajoute le produit de la première étape de l'exemple 3 (12 g, 0,0281 mole). On laisse à 70°C pendant 2 heures. La solution rouge foncée est refroidit et est lavée avec des solutions saturée en chlorure de sodium, puis à l'eau. Après séchage de la phase organique, la pâte obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne de Silice (éluant : Heptane/EtOAc 8 :2) cristallisée dans l'heptane. On obtient ainsi le produit de l'exemple 5 (10,8 g, Rendement : 54%) sous forme de poudre beige clair :

Point fusion : 68-70°C,

UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1155$ .

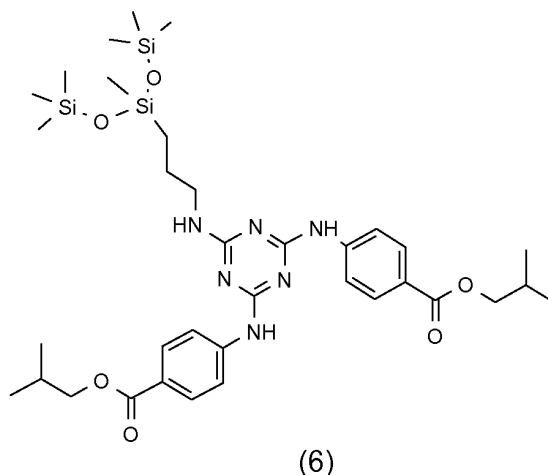
**EXEMPLE 6 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-  
[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-  
triazine (Voie II) :**



Sous barbotage d'azote, le produit obtenu à la première étape de l'exemple 3 (16,74 g, 0,0391 mole), du para-amino benzoate de n-butyle (15 g, 0,0776 mole) et du carbonate de potassium (5,36 g, 0,0388 mole) sont mis en suspension dans 170 ml de toluène et sont chauffés au reflux pendant 1 heure 20 minutes. On refroidit le mélange réactionnel et on y ajoute 150 ml de dichlorométhane. Les minéraux sont filtrés. Le filtrat est lavé à l'eau bicarbonatée puis 2 fois à l'eau. On obtient après séchage de la phase organique et évaporation des solvants une poudre blanche. Après recristallisation dans un mélange EtOAc/Heptane 1 :15, on obtient 20,1 g (Rendement : 69%) du dérivé de l'exemple 6 sous forme d'une poudre blanche : Point fusion : 111-113°C,

UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1360$ .

**EXEMPLE 7 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate d'isobutyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (Voie 1) :**



5

Dans un réacteur sous bullage d'azote, on introduit successivement le para-aminobenzoate d'isobutyle (10,39 g, 0,0538 mole), la 2-butanone (72 ml) et le carbonate de potassium (3,72 g) dissout dans 57 ml d'eau. On refroidit à 0-5°C et introduit goutte à goutte en 1 heure et 30 minutes le chlorure de cyanuryle

10

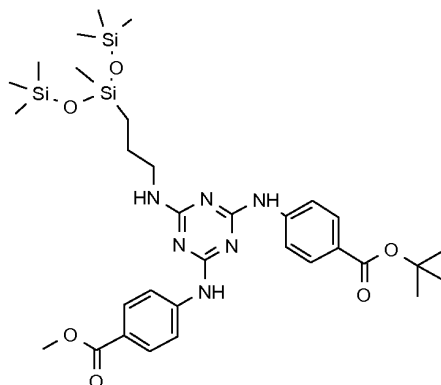
(4,96 g, 0,0269 mole) dissout dans 68 ml de 2-butanone. On chauffe à 70°C pendant 17 heures ; la 2,4-bis-(4'-diylamino benzoate d'isobutyle)-6-chloro-s-triazine formée n'est pas isolée.

Au mélange réactionnel, on ajoute 2,26 g de bicarbonate de sodium, puis on coule goutte à goutte en 1 heure le produit de la première étape de l'exemple 2 bis (7,52 g, 0,0269 mole). Après refroidissement, on sépare les 2 phases et lave la phase organique avec de l'eau et la sèche. On élimine la 2-butanone sous pression réduite. La pâte obtenue est chromatographiée sur colonne de Silice (éluant : Heptane / EtOAc 8 :2). On obtient ainsi le produit de l'exemple 7 (5,2 g,

20

Rendement 26%) sous forme de cristaux beiges clairs :  
 Point fusion : 66-67°C,  
 UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1150$ .

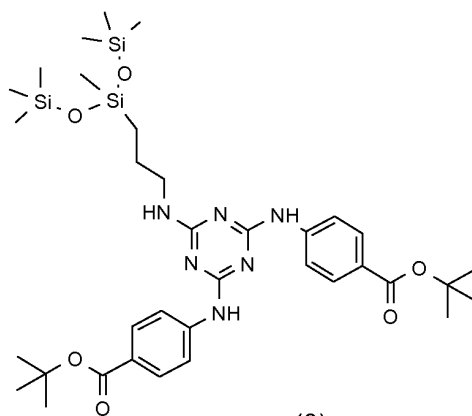
**EXEMPLE 8 : Préparation du 2-(4'-ylamino benzoate de méthyle)-4-(4'-ylamino benzoate de tertio-butyle)-6-{[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (Voie 1 modifiée) :**



(7)

- 5
- Dans un réacteur sous bullage d'azote, on solubilise le para-aminobenzoate de tert-butyle (1 g, 0,00517 mole) dans 10 ml d'acétate d'éthyle. On y ajoute la pyridine (836  $\mu$ l) dissoute dans 5 ml d'acétate d'éthyle. On chauffe à 70°C et
- 10 coule goutte à goutte en 30 minutes une solution du dérivé de la première étape de l'exemple 2 bis (2,21 g, 0,00517 mole) dans 15 ml d'acétate d'éthyle. On laisse à 70°C pendant 2 heures et ajoute ensuite une solution de para-aminobenzoate (0,98 g, 0,00517 mole) dissout dans 5 ml d'acétate d'éthyle. On continue de chauffer à 70°C pendant 2 heures. Après refroidissement, on lave
- 15 la phase organique avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis à l'eau et la sèche. La pâte obtenue est chromatographiée sur colonne de Silice (éluant : Heptane / EtOAc 8 :2). On obtient ainsi le produit de l'exemple 8 (1,52 g, Rendement 30%) sous forme de cristaux beiges clairs :  
Point fusion : 111-113°C,
- 20 UV (Ethanol) :  $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1425$ .

**EXEMPLE 9 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de tert-butyle)-6-{[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (Voie 2) :**

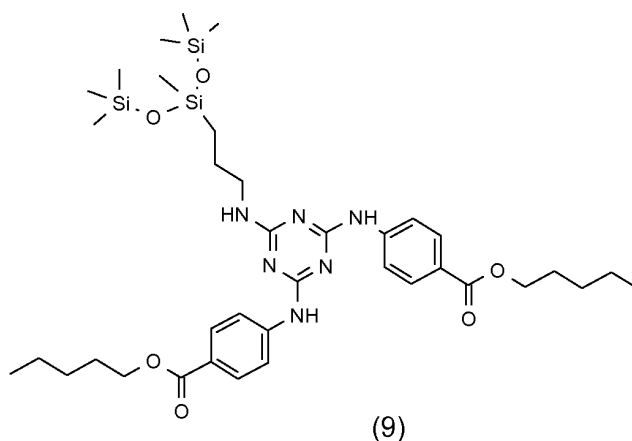


(8)

25

Dans un réacteur sous bullage d'azote, on solubilise le para-aminobenzoate de tert-butyle (3,62 g, 0,00189 mole) dans 15 ml d'acétate d'éthyle. On y ajoute la pyridine (1,5 ml) dissoute dans 10 ml d'acétate d'éthyle. On chauffe à 70°C et coule goutte à goutte en 30 minutes une solution du dérivé de la première étape de l'exemple 3 (4 g, 0,00936 mole) dans 15 ml d'acétate d'éthyle. On laisse à 70°C pendant 2 heures. Après refroidissement, on lave la phase organique avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis à l'eau et la sèche. La pâte obtenue est chromatographiée sur colonne de Silice (éluant : Heptane / EtOAc 8 :2). On obtient ainsi les fractions propres du produit de l'exemple 9 (3,94 g, Rendement 42%) sous forme d'une poudre blanche :  
 Point fusion : 78-79°C,  
 UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1321$ .

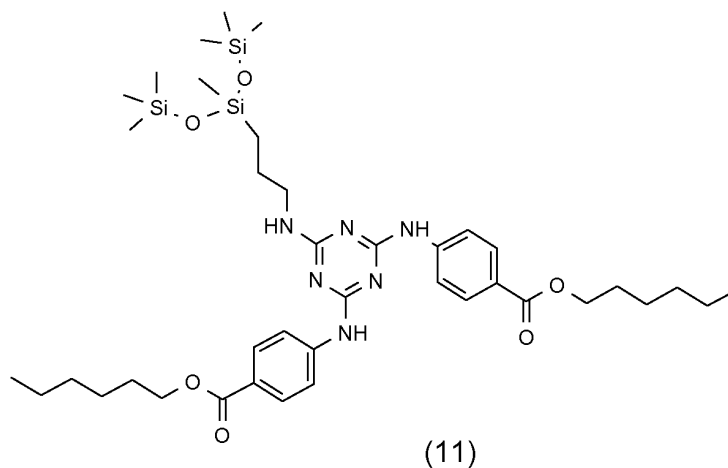
**EXEMPLE 10 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-pentyle)-6-{[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (Voie 1) :**



Dans un réacteur sous bullage d'azote, on introduit successivement le para-aminobenzoate de n-pentyle (40 g, 0,0193 mole), la 2-butanone (200 ml) et le carbonate de potassium (13,34 g) dissout dans 116 ml d'eau. On refroidit à 0-5°C et introduit goutte à goutte en 1 heure et 30 minutes le chlorure de cyanuryle (17,8 g, 0,0965 mole) dissout dans 68 ml de 2-butanone. On chauffe à 70°C pendant 17 heures ; la 2,4-bis-(4'-diylamino benzoate de n-pentyle)-6-chloro-s-triazine formée n'est pas isolée.  
 Au mélange réactionnel, on ajoute 8,11 g de bicarbonate de sodium, puis on coule goutte à goutte en 1 heure le produit de la première étape de l'exemple 2 bis (27 g, 0,00965 mole). On maintient le chauffage à 70°C pendant 4 heures. Après refroidissement, on sépare les 2 phases et lave la phase organique avec de l'eau et la sèche. On élimine la 2-butanone sous pression réduite. Le solide jaune orangé obtenu est chromatographiée sur colonne de Silice (éluant : Heptane / EtOAc 9 :1). On obtient ainsi le produit de l'exemple 10 (3,79 g, Rendement 51%) sous forme de cristaux beiges clairs :  
 Point fusion : 94-95°C,  
 UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1265$ .

**EXEMPLE 11 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-hexyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine (Voie 2) :**

5



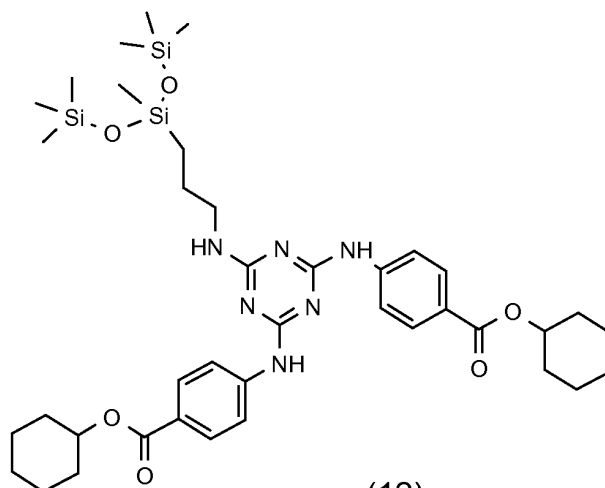
Dans un réacteur sous bullage d'argon, on solubilise le para-aminobenzoate de n-hexyle (19,32 g, 0,0904 mole) dans 50 ml d'acétate d'éthyle. On y ajoute la pyridine (7,3 ml) dissoute dans 15 ml d'acétate d'éthyle. On chauffe à 70°C et coule goutte à goutte en 30 minutes une solution du dérivé de la première étape de l'exemple 3 (19,32 g, 0,0452 mole) dans 50 ml d'acétate d'éthyle. On laisse à 70°C pendant 2 heures. Après refroidissement, on lave la phase organique avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis à l'eau et la sèche. La pâte obtenue est chromatographiée sur colonne de Silice (éluant : Heptane / EtOAc 9 :1). On obtient ainsi les fractions propres du produit de l'exemple 11 (12,4 g, Rendement 34%) sous forme d'une poudre blanche :

Point fusion : 40-41°C,

UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1371$ .

20

**EXEMPLE 12 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de cyclohexyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (Voie II) :**



5

Dans un réacteur sous bullage d'argon, on solubilise le para-aminobenzoate de cyclohexyle (20 g, 0,0912 mole) dans 50 ml d'acétate d'éthyle. On y ajoute la pyridine (7,4 ml) dissoute dans 15 ml d'acétate d'éthyle. On chauffe à 70°C et coule goutte à goutte en 30 minutes une solution du dérivé de la première étape de l'exemple 3 (19,5 g, 0,0456 mole) dans 50 ml d'acétate d'éthyle. On laisse à 70°C pendant 2 heures. Après refroidissement, on lave la phase organique avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis à l'eau et la sèche. La pâte obtenue est chromatographiée sur colonne de Silice (éluant : Heptane / EtOAc 8 :2). On obtient ainsi les fractions propres du produit de l'exemple 12 (31,8 g, Rendement 82%) sous forme d'une poudre beige :

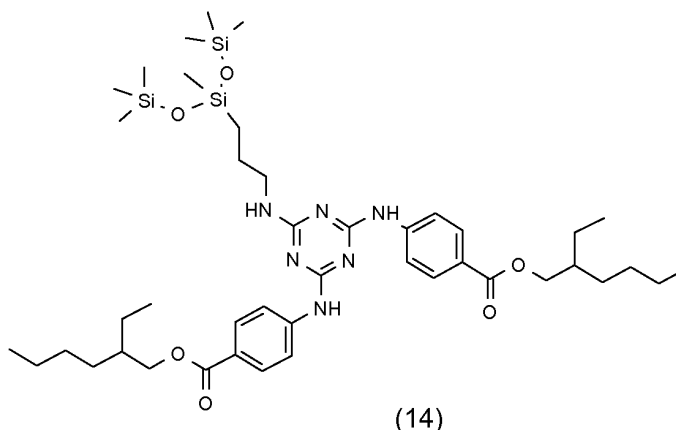
15

Point de fusion : 74-75°C,

UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$ ,  $E_{1\%} = 1412$ .

20

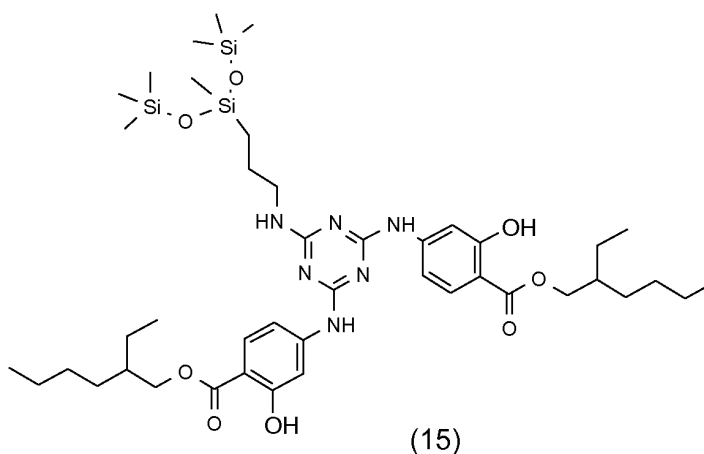
**EXEMPLE 13 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de cyclohexyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (Voie II) :**



5

Dans un réacteur sous bullage d'argon, on solubilise le para-aminobenzoate de 2-éthyl hexyle (20 g, 0,0802 mole) dans 50 ml d'acétate d'éthyle. On y ajoute la pyridine (6,5 ml) dissoute dans 15 ml d'acétate d'éthyle. On chauffe à 70°C et coule goutte à goutte en 30 minutes une solution du dérivé de la première étape de l'exemple 3 (17,2 g, 0,0401 mole) dans 50 ml d'acétate d'éthyle. On laisse à 70°C pendant 2 heures. Après refroidissement, on lave la phase organique avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis à l'eau et la sèche. La pâte obtenue est chromatographiée sur colonne de Silice (éluant : Heptane / EtOAc 8 :2). On obtient ainsi les fractions propres du produit de l'exemple 13 (14,4 g, Rendement 42%) sous forme d'une cire marron pâle :  
 UV (Ethanol) :  $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1450$ .

**EXEMPLE 14 : Préparation du 2,4-bis(2'-hydroxy-4'-diylamino benzoate d'éthyl-2-hexyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (Voie II) :**



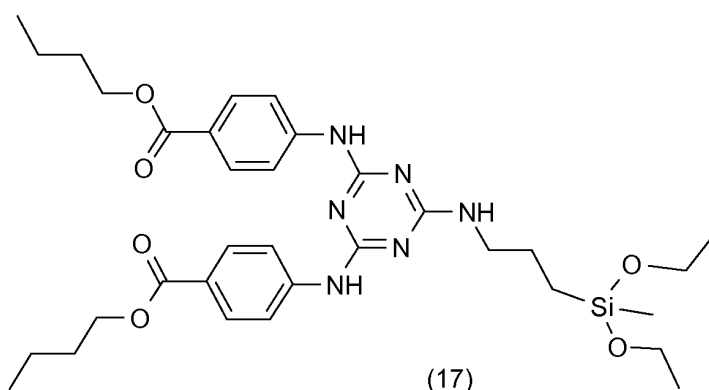
25

Sous barbotage d'azote, un mélange de 2-hydroxy-4-aminobenzoate d'éthyl-2-hexyle (1,4 g, 5,57x10<sup>-3</sup> mole) et du produit de la première étape de l'exemple 3

(1,19 g, 2,78x10<sup>-3</sup> mole) dans 10 ml de toluène est chauffé au reflux pendant 5 heures. On refroidit et on évapore le solvant. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : Heptane/EtOAc 9/1). On obtient 1,58 g (Rendement : 64%) des fractions propres du dérivé de l'exemple 14 sous forme d'une pâte blanche :

UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$  ,  $E1\% = 480$   
 $\lambda_{\max} = 325 \text{ nm}$  ,  $E1\% = 709$ .

10 **EXEMPLE 15 : Préparation du butyl 4-{4-[4-(butoxycarbonyl)phenyl]amino}-6-({3-[diéthoxy(méthyl)silyl]propyl}amino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino}benzoate (Voie II) :**

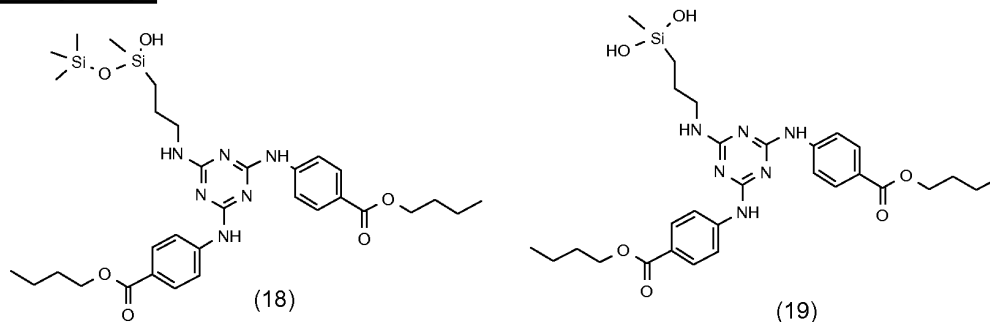


15 A une solution de chlorure de cyanuryle (54,36 g, 0,295 mole) dans 500 ml de dioxane et 50 ml d'eau, on ajoute goutte à goutte à 5°C simultanément du para-amino benzoate de n-butyle (113,94 g, 0,59 mole) et une solution de carbonate de potassium (40,68 g, 0,295 mole) dans 50 ml d'eau de telle sorte que le pH se situe entre 3 et 6,5. On maintient pendant 1 heure 30 minutes à 5°C. Un précipité se forme dans le milieu qui correspond à la s-triazine monosubstituée. On chauffe progressivement à 70°C et ajoute le deuxième équivalent de carbonate de potassium (40,68 g, 0,295 mole) dans 50 ml d'eau. L'agitation est ensuite maintenue 5 heures à 70°C. On refroidit et on filtre le mélange réactionnel. Le précipité formé est lavé à l'eau, essoré et séché. Après recristallisation dans du dioxane/eau, on obtient après séchage sous vide 52,5 g (Rendement : 36%) du premier jet de recristallisation de 2,4-bis-(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-chloro-s-triazine sous forme d'une poudre blanche.

30 Sous barbotage d'azote, le mélange hétérogène du produit de l'étape précédente (20 g, 0,04 mole) et d'aminopropyl diéthoxy méthyl silane (15,37 g, 0,08 mole) est chauffé progressivement jusqu'à 70°C. Au bout d'une heure, on refroidit, on ajoute du dichlorométhane et on lave la phase organique 3 fois à l'eau. On obtient après séchage de la phase organique et évaporation des solvants puis par une recristallisation dans l'heptane 21 g (Rendement 80%) d'un solide blanc du dérivé de l'exemple 15 :

35 UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$  ,  $E1\% = 1197$ .

**EXEMPLES 16 et 17 : Préparation des dérivés : butyl 4-[4-[4-(butoxycarbonyl)phenyl]amino]-6-[3-(1-hydroxy-1,3,3,3-tetramethyldisiloxanyl)propyl]amino}-1,3,5-triazin-2-yl]amino]benzoate et dibutyl 4,4'-[6-([3-(dihydroxy(méthyl)silyl)propyl]amino)-1,3,5-triazine-2,4-diyl]diimino}dibenzoate (obtenus par traitement acide du dérivé de l'exemple 5) :**



- 10 Au dérivé de l'exemple 6 (10 g, 0,013 mole) solubilisé dans 500 ml du mélange éthanol/isopropanol dans le rapport 80:20, on ajoute 160 ml d'acide chlorhydrique 0,1N et 340 ml du mélange éthanol/isopropanol dans le rapport 80:20. On laisse sous agitation à température du labo pendant 5 heures. Cette solution est neutralisée avec de la soude à 0,4% jusqu'à un pH de 7. On y
- 15 ajoute 1 litre d'eau et la solution est lyophilisée. Les lots lyophilisés sont rassemblés pour donner 6,5 g d'une poudre beige clair qui contient en pourcentages relatifs par HPLC environ 28% du dérivé de l'exemple 18 et environ 10% du dérivé de l'exemple 19. Cette poudre a été fractionnée par chromatographie de partage centrifuge (avec systèmes biphasiques composés
- 20 d'heptane, d'acétate d'éthyle, de méthanol et d'eau dans différentes proportions) pour donner 0,58 g du dérivé de l'exemple 16 sous forme de poudre blanche :

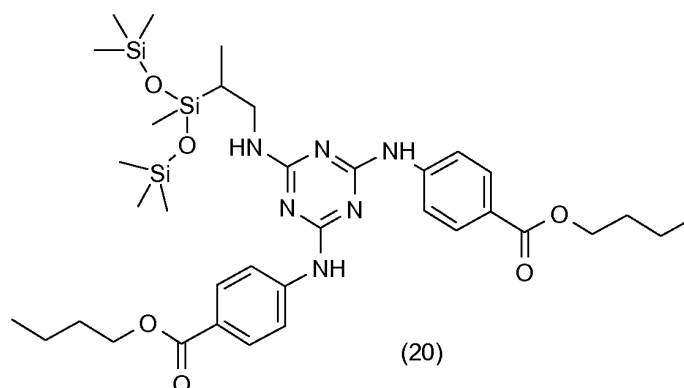
UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1228$

et 0,42g du dérivé de l'exemple 17 sous forme d'une poudre blanche.

25

**EXEMPLE 18 : Préparation du butyl 4-({4-({4-(butoxycarbonyl)phenyl}amino)-6-[(2-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl}amino)benzoate :**

5



**Première étape : préparation du 4,6-dichloro-N-(2-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)-1,3,5-triazin-2-amine :**

10

A une solution de chlorure de cyanuryle (32,5 g, 0,176 mole) dans 180 ml d'acétone, on ajoute goutte à goutte à 0°C un mélange 15/85 de 2-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propan-1-amine et de 3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propan-1-amine (49,3 g, 0,176 mole) et une solution de bicarbonate de sodium (14,8 g, 0,176 mole) dans 210 ml d'eau de telle sorte que le pH se situe entre 4 et 5,8. En fin d'introduction, le pH est de 5,3. L'agitation est ensuite maintenue 1 heure 30 minutes à 10°C, puis laissé à température du labo. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau, essoré et séché. On obtient 72,4 g (Rendement : 96%) des dérivés isomères dans le rapport 15/85 sous forme d'une poudre blanche (Pf : 59°C). 20 g de ce mélange a été fractionné par chromatographie de partage centrifuge (système biphasique : Heptane/Acétonitrile/Eau 50 :49 :1) pour donner 2,0 g de 4,6-dichloro-N-(2-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)-1,3,5-triazin-2-amine engagé tel quel dans l'étape suivante :

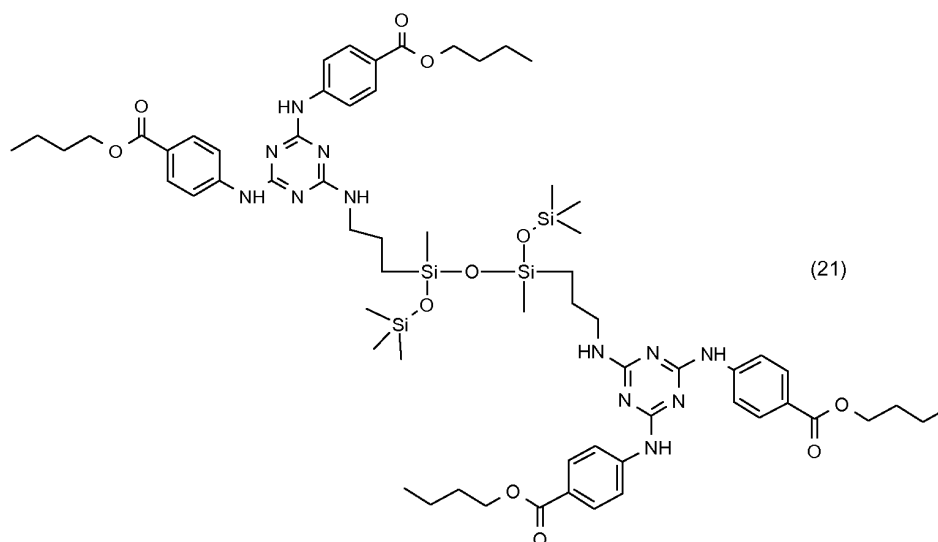
25

**Deuxième étape : préparation du dérivé de l'exemple 18 :**

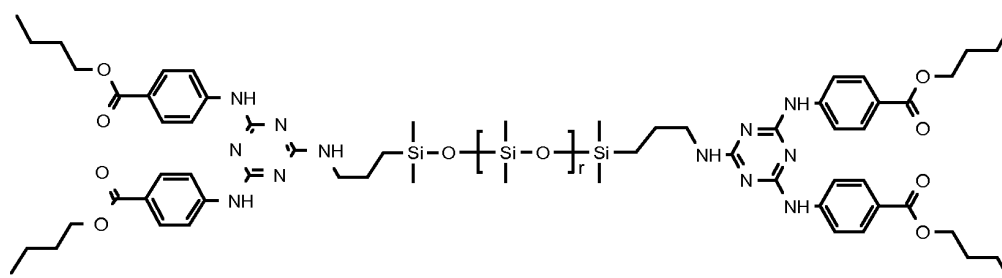
Le produit précédent (2 g, 0,0047 mole) est solubilisé dans 18 ml de toluène. On y ajoute de la pyridine (0,8 ml, 0,009 mole) et du para-amino benzoate de n-butyle (1,8 g, 0,009 mole). On chauffe à 70°C sous agitation pendant 3 heures. On refroidit et verse la solution sur un lit de Silice et rince le gâteau avec 80 ml de toluène. Après évaporation du solvant, le solide beige marron obtenu est cristallisé dans 30 ml d'heptane. On obtient ainsi 2,2g (Rendement 63%) du dérivé de l'exemple 18 sous forme d'une poudre beige clair :

35

Point de fusion : 149-151°C,  
UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$  ,  $E1\% = 955$ .

**EXEMPLE 19 : Préparation du composé (21) :**

- 5 Au dérivé de l'exemple 6 (1 g, 0,0013 mole) solubilisé dans 50 ml du mélange ethanol/isopropanol dans le rapport 80:20, on ajoute 25 ml d'acide chlorhydrique 1N. On laisse sous agitation à température du labo pendant 4 heures. Cette solution est neutralisée avec de la soude à 35% jusqu'à un pH de 7. Les solvants sont évaporés sous vide. On obtient 0,8g d'une poudre beige clair qui contient en pourcentage relatif par HPLC environ 37% du dérivé de l'exemple 21. Cette poudre a été fractionnée par chromatographie de partage centrifuge (avec système biphasique composés d'heptane, d'acétate d'éthyle, de méthanol et d'eau) pour donner 0,18g du dérivé de l'exemple 19 sous forme d'une poudre blanche :
- 10
- 15 UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$ ,  $E1\% = 1109$ .

**EXEMPLE 20 : Préparation du composé (22):**

(22)

 $r \text{ stat} = 8,1$

Première étape : préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-chloro-s-triazine :

5 A une solution de chlorure de cyanuryle (54,36 g, 0,295 mole) dans 500 ml de dioxane et 50 ml d'eau, on ajoute goutte à goutte à 5°C simultanément du para-amino benzoate de n-butyle (113,94 g, 0,59 mole) et une solution de carbonate de potassium (40,68 g, 0,295 mole) dans 50 ml d'eau de telle sorte que le pH se situe entre 3 et 6,5. On maintient pendant 1 heure 30 minutes à 5°C. Un précipité se forme dans le milieu qui correspond à la s-triazine monosubstituée.

10 On chauffe progressivement à 70°C et ajoute le deuxième équivalent de carbonate de potassium (40,68 g, 0,295 mole) dans 50 ml d'eau. L'agitation est ensuite maintenue 5 heures à 70°C. On refroidit et on filtre le mélange réactionnel. Le précipité formé est lavé à l'eau, essoré et séché. Après

15 recristallisation dans du dioxane/eau, on obtient après séchage sous vide 52,5 g (Rendement : 36%) du premier jet de recristallisation de 2,4-bis-(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-chloro-s-triazine sous forme d'une poudre blanche.

Deuxième étape : préparation du dérivé de l'exemple 20 :

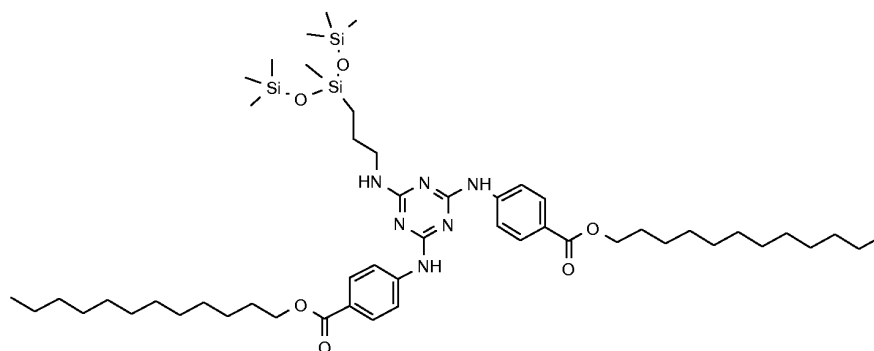
20 Sous barbotage d'azote, un mélange du produit précédent (2 g,  $4 \times 10^{-3}$  mole), d'aminopropyl terminated polydimethylsiloxane (DMS-A-11 de chez Gelest) (2,13 g,  $2 \times 10^{-3}$  mole) et de pyridine (0,32 ml,  $4 \times 10^{-3}$  mole) dans 40 ml de toluène est chauffé à 70°C pendant 5 heures. On refroidit, on ajoute du dichlorométhane et on lave la phase organique 3 fois à l'eau. On obtient après

25 séchage de la phase organique et évaporation des solvants une huile marron. Après traitement au noir dans l'éthanol à chaud et filtration sur Célite, on obtient 3,3 g (Rendement : 70%) du dérivé de l'exemple 20 sous forme d'une gomme marron clair :

UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$ ,  $E_{1\%} = 916$ .

30

**SYNTHESE DE L' EXEMPLE COMPARATIF (A): Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de dodécyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine (selon la voie 1+2) :**



35

(A)

Première étape : préparation du para-aminobenzoate de dodécyle :

40 Un mélange de para-aminobenzoate d'éthyle (33,8 g, mole), de n-dodecanol (114,84 ml, mole), de catalyseur ( diacétate de dibutyl étain : 544  $\mu\text{L}$ ) est

chauffé à 170°C pendant 48 heures (l'éthanol formé est éliminé par distillation). Le mélange réactionnel passe de l'incolore à l'orange. Sous un vide d'environ 20 mmHg, le mélange est chauffé 6 heures à 100°C. Le mélange réactionnel passe de l'orangé au rouge. On chauffe ensuite à 120°C pour éliminer l'alcool laurique en excès.

L'huile visqueuse rouge brun est cristallisée dans le méthanol. On obtient après filtration, lavage du gâteau avec du méthanol froid et séchage sous vide le para-aminobenzoate de dodécyle (52,77 g, Rendement 84%) sous forme d'une poudre jaune pâle et utilisée telle qu'elle dans l'étape suivante :

#### Deuxième étape : préparation du dérivé de l'exemple comparatif A :

Sous balayage d'argon et sous agitation, on ajoute au produit de la première étape de l'exemple 2 bis (20 g, mole) solubilisé dans de l'acétate d'éthyle, 5,3 ml de pyridine en solution dans de l'acétate d'éthyle. On chauffe à 70°C et ajoute par portions en 10 minutes le para-amino benzoate de dodécyle de l'étape précédente (14 g, mole). On laisse le mélange réactionnel à cette température pendant 3 heures. Le mélange réactionnel de couleur rouge/noir est refroidit et est lavé 2 fois avec une solution saturée de chlorure de sodium puis à l'eau. En suspension dans 20 ml de toluène, il est chauffé au reflux pendant 1 heure 30 minutes. On refroidit et ajoute à la résine obtenue de l'heptane chaud. Après trituration, filtration et séchage, on obtient 2,3 g (Rendement : 67%) du dérivé de l'exemple comparatif A sous forme d'une cire marron pâle :

Point de fusion : 134-135°C,  
UV (Ethanol) :  $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$  ,  $E1\% = 838$ .

#### TESTS DE PHOTOSTABILITE

On a évalué l'effet photostabilisant de l'association de dérivés amidés de formule (I) et d'un dérivé de s-triazine siliciée substituée par deux groupements aminobenzoates de formule (II) conformes à l'invention vis-à-vis du dérivé de dibenzoylméthane : Butyl Methoxy Dibenzoylmethane (avobenzone), proposé à la vente sous la dénomination commerciale de "PARSOL 1789" par la Société Roche Vitamins (Exemples 1 à 4).

On a comparé également l'effet photostabilisant de l'association de dérivés amidés de formule (I) avec un dérivé de s-triazine siliciée substituée par deux groupements aminobenzoates de formule (II) par rapport à chaque dérivé pris seul (exemples comparatifs 1 à 5)

#### PRINCIPE DE LA METHODE :

On mesure le pourcentage en perte de dérivé de dibenzoylméthane induite par l'exposition à un simulateur solaire d'une formule étalée en films d'épaisseur voisine de 20µm.

L'évaluation est faite par analyse HPLC du filtre en solution, après extraction des films, en comparant des échantillons irradiés et non irradiés.

**MATERIEL ET METHODE :**

5 Simulateur solaire : appareil Oriel 1000W muni d'une sortie 4 pouces, avec filtre 81017 et miroir dichroïque. Les échantillons sont exposés en position horizontale.

10 UV-mètre : appareil OSRAM CENTRA équipé de 2 têtes de lecture, l'une pour l'UVA l'autre pour l'UVB. L'ensemble simulateur – UV mètre est étalonné annuellement par spectroradiométrie.

Mesures d'irradiance effectuées en début et en fin d'exposition en plaçant les têtes de lecture à la position de l'échantillon.

15 Les irradiances sont :  
0.35 - 0.45mW/cm<sup>2</sup> en UVB  
16 - 18 mW/cm<sup>2</sup> en UVA

20 Le Butyl Methoxy Dibenzoylmethane résiduel est mesuré par Chromatographie : chaîne HPLC avec détecteur à barette de diodes.

**SUPPORT COMMUN**

25 Les composés de formule (I) et (II) sont introduits dans le support commun défini ci-dessus à une concentration de 10% en présence de 1% de Butyl Methoxydibenzoylméthane de composition :

Phase	Nom	Quantité pour 100g
Grasse	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkyl benzoate	10
	Alcool cétéarylique et cétéaryl glucoside	7.5
	Butyl Methoxy Dibenzoylmethane	1
	Huile amidée de formule (I)	5 à 20
	Dérivé de s-triazine siliciée substituée par deux groupements aminobenzoates de formule (II)	1 à 5
Aqueuse	Glycérine pure	5
	Eau	qsp 100

**MISE EN ŒUVRE DES TESTS DE PHOTOSTABILITE**

30 Environ 20mg de chaque formule testée sont étalés sur une surface de 10 cm<sup>2</sup> sur une face dépolie d'un disque de silice fondue. La quantité exacte est déterminée par pesée.

35 3 films sont exposés au simulateur solaire et 3 autres servent de témoin.

Les échantillons sont exposés 3 par 3 à la lumière du simulateur solaire pendant un temps suffisant pour délivrer une dose UVA égale à 12J corrigés de la sensibilité de l'UV mètre correspondant à la dégradation de environ 50% du

5 Butyl Methoxy Dibenzoylméthane (avobenzone) en l'absence d'agent photoprotecteur.

A la fin de l'exposition chaque disque support est introduit dans un bocal de 600ml avec 10ml d'un solvant approprié (en général EtOH) ; l'ensemble est

10 placé pendant 5 minutes dans une cuve à ultrasons.

La solution est ensuite transférée dans des flacons adaptés au support compatible avec l'appareil d'analyse HPLC utilisé.

15 Les conditions analytiques peuvent être ajustées en fonction de l'actif testé.

Le calcul des pertes est effectué à partir des moyennes obtenues sur les échantillons irradiés et non irradiés, comme décrit ci-dessous :

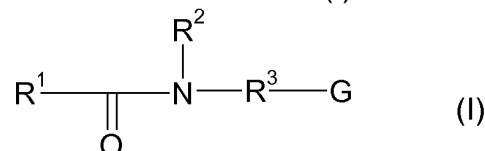
TABLEAU I

<b>Exemples</b>	<b>Dérivé Amide de formule (I)</b>	<b>S-triazine siliciée de formule (II)</b>
Exemple comparatif 1	10% de composé (a)	aucun
Exemple comparatif 2	10% de composé (b)	aucun
Exemple comparatif 3	10% de composé (c)	aucun
Exemple comparatif 4	10% de composé (d)	aucun
Exemple comparatif 5	aucun	5% de composé (5)
Exemple 1 (invention)	10% de composé (a)	5% de composé (5)
Exemple 2 (invention)	10% de composé (b)	5% de composé (5)
Exemple 3 (invention)	10% de composé (c)	5% de composé (5)
Exemple 4 (invention)	10% de composé (d)	5% de composé (5)

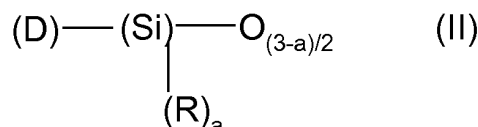
- 5 On observe que l'association de chaque huile amidée de formule (I) et de la s-triazine siliciée de formule (II) dans les exemples 1 à 4 de l'invention conduit à un effet photostabilisant vis-à-vis du dérivé de dibenzoylméthane nettement supérieur à celui obtenu avec par l'huile amidée de formule (I) seul ou par la s-triazine siliciée de formule (II) seule.

## REVENDEICATIONS

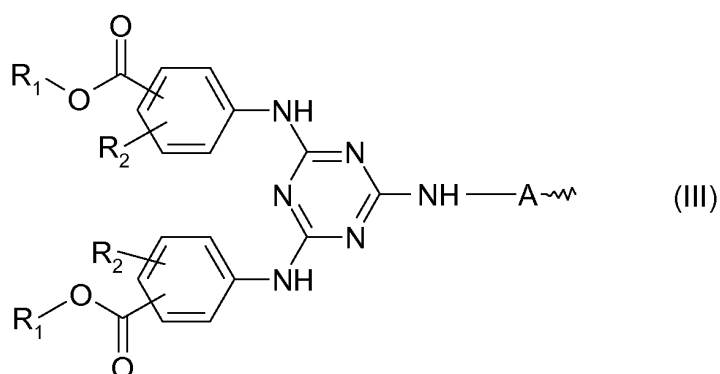
- 5 1. Composition comprenant dans un support cosmétiquement acceptable au moins un système filtrant UV, caractérisée par le fait qu'elle comprend :
- (i) au moins un dérivé du dibenzoylméthane et
  - (ii) au moins une huile amidée de formule (I) suivante :



- 10 dans laquelle
- le radical  $\text{R}^1$  représente un radical hydrocarboné monovalent, saturé ou insaturé, aliphatique, cycloaliphatique ou cyclique, éventuellement fonctionnalisé, contenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 22 atomes de carbone, bornes incluses, un radical aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  ;
  - 15 - le groupement G représente l'hydrogène ou le groupe  $\sim(\text{C}=\text{O})\text{OR}^4$  ;
  - les radicaux  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^4$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbonés monovalents, saturés ou insaturés, aliphatiques, cycloaliphatiques ou cycliques, éventuellement fonctionnalisés, contenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 22 atomes de carbone, bornes incluses;
  - 20 - le radical divalent  $\text{R}^3$  représente un alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , linéaire ou ramifié ;
  - (iii) au moins une s-triazine siliciée de formule générale (II) suivante ou l'une de ses formes tautomères :

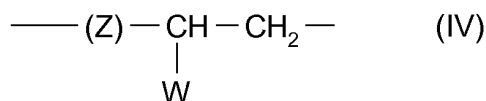


- 25 dans laquelle
- R, identiques ou différents représentent un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_2$ , un radical phényle, un radical alkoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_2$ , un radical hydroxy ou le groupe triméthylsilyloxy ;
  - 30 -  $a = 1$  à  $3$  ; en plus des unités de formule  $-\text{A}-(\text{Si})(\text{R})_a(\text{O})_{(3-a)/2}$ , l'organosiloxane peut comporter des unités de formule :  $(\text{R})_b-(\text{Si})(\text{O})_{(4-b)/2}$  dans lesquelles : R a la même signification que dans la formule (I),  $b = 1, 2$  ou  $3$  ;
  - le groupe (D) désigne un composé s-triazine de formule (III) suivante :

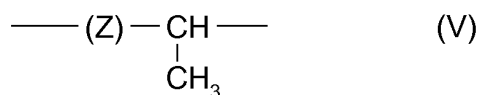


où

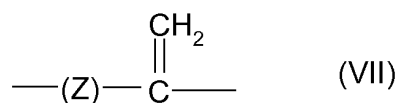
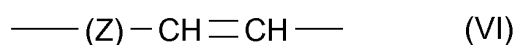
- R<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, linéaire ou ramifié et éventuellement insaturé et pouvant contenir un groupe cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>,
- le groupement (C=O)OR<sub>1</sub> pouvant être en position ortho, méta ou para du groupement amino,
- R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent hydrogène, un radical hydroxy, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, un radical méthoxy,
- A est un radical divalent choisi parmi méthylène ou un groupe répondant à l'une des formules (IV), (V), (VI) ou (VII) suivantes :



15



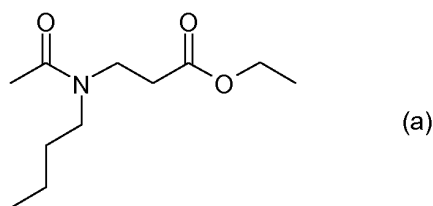
20



dans lesquelles :

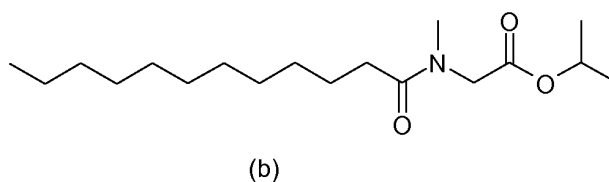
- Z est un diradical alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,
- W représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

2. Composition selon la revendication 1, où l'huile amidée est choisie parmi  
- le N-acetyl N-butylaminopropionate de formule suivante :

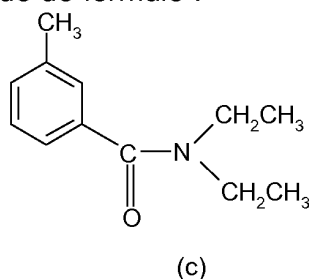


5

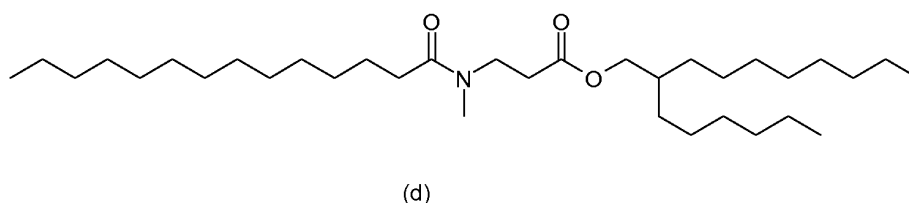
- le N-lauroylsarcosinate d'isopropyle de formule :



- 10 - le N,N-diéthyl-toluamide de formule :

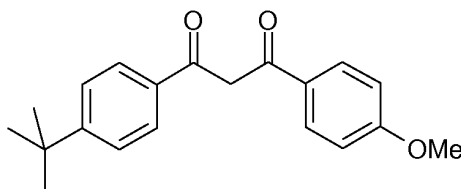


- le 2-hexyldécyl-N-myristoyl-N-méthylaminopropionate de formule :



15

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, où le dérivé de dibenzoylméthane est le 4-(ter.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane ou Butyl Methoxy Dibenzoylmethane de formule suivante :



20

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où la s-triazine siliciée de formule (II) est choisie parmi celles pour lesquelles au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes sont remplies :

- 25 R est méthyle,

$a = 1$  ou  $2$ ,

X est O,

$R_1$  est un radical en  $C_4-C_5$

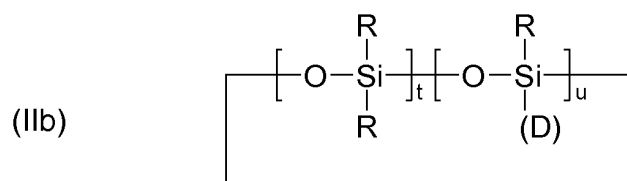
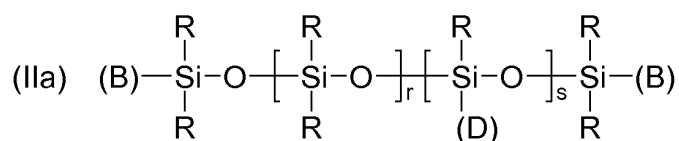
$n = 0$ ,

5 le groupement  $(C=O)XR_1$  est en position para vis-à-vis du groupement amino,

Z =  $-CH_2-$ ,

W = H.

10 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, où la s-triazine siliciée répond à l'une des formules (IIa), (IIb) ou (IIc) suivantes :



15

dans lesquelles :

- (D) répond à la formule (III) telle dans la revendication 1,

- R a la même définition que dans la formule (II) de la revendication 1,,

- (B), identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux R et le radical (D),

20 - r est un nombre entier compris entre 0 et 20 inclusivement,

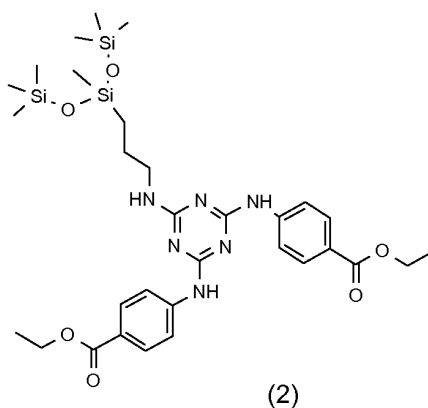
- s est un nombre entier allant de 0 à 5 et si  $s = 0$ , au moins l'un des deux symboles (B) désigne (D),

- u est un nombre entier allant de 1 à 5,

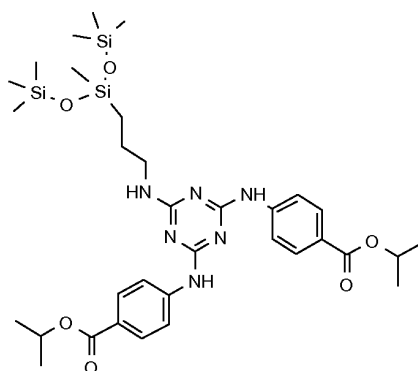
- t est un nombre entier allant de 0 à 5, étant entendu que  $t + u$  est égal ou

25 supérieur à 3 ainsi que leurs formes tautomères.

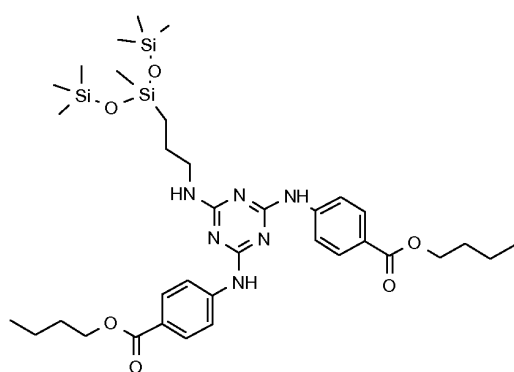
6. Composition selon la revendication 5, où la s-triazine siliciée est choisie parmi les composés suivants



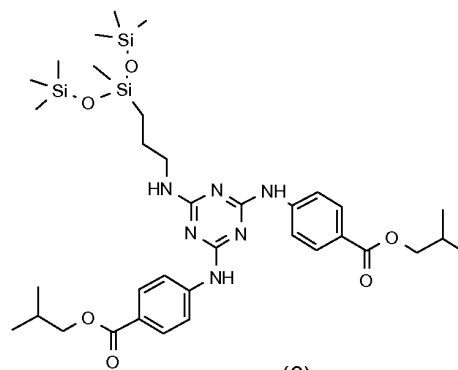
30



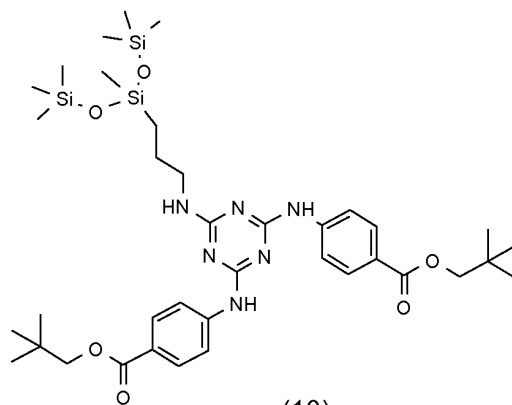
(4)



(5)



(6)

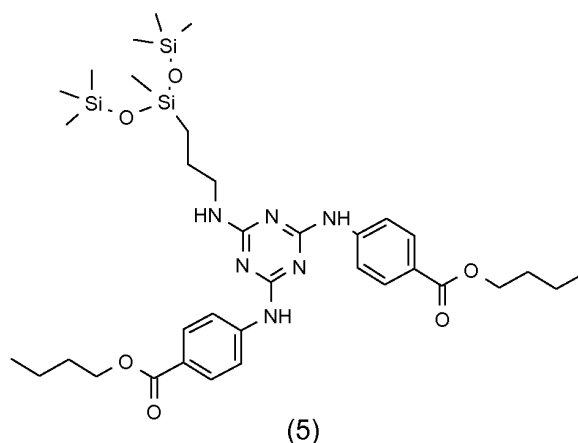


(10)

5

7. Composition selon la revendication 6, où la s-triazine siliciée est la 2,4-bis(4'-aminobenzoate de n-butyle)-6-[(3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[[triméthylsilyl]oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine de formule (5)

10



8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus d'autres filtres organiques ou inorganiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B hydrosolubles ou liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.
9. Composition selon la revendication 8, où les filtres organiques complémentaires sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ; les dérivés de triazine autres que ceux de formule (II) ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les dérivés de benzoxazole ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène ; les 4,4-diarylbutadiènes ; les dérivés de mérocyanines et leurs mélanges.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les filtres UV organiques sont choisis parmi les composés suivants :
- Ethylhexyl Methoxycinnamate
  - Homosalate
  - Ethylhexyl Salicylate,
  - Octocrylene,
  - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
  - Benzophenone-3,
  - Benzophenone-4,
  - 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.
  - 4-Methylbenzylidene camphor,
  - Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
  - Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
  - Ethylhexyl triazone,
  - Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine
  - Diethylhexyl Butamido Triazone,
  - 2,4,6-tris(biphenyl-4-yl-1,3,5-triazine
  - 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  
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol,  
Drometrizole Trisiloxane
- 5 Polysilicone-15  
Di-néopentyl 4'-méthoxybenzalmalonate  
1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène  
2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phényl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-  
imino-1,3,5-triazine
- 10 et leurs mélanges.
- 11.** Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les filtres inorganiques complémentaires sont des pigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.
- 15 **12.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile.
- 20 **13.** Procédé pour améliorer la stabilité chimique vis-à-vis du rayonnement UV d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'on associe audit dérivé de dibenzoylméthane une quantité efficace de l'association d'au moins une huile amidée de formule (I) et d'au moins un s-triazine siliciée de formule
- 25 (II) telle que définie dans les revendications précédentes.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 727130  
FR 0955885

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y,D	FR 2 886 143 A1 (OREAL [FR]) 1 décembre 2006 (2006-12-01) * revendications 1-5, 8, 11-12 * -----	1-13	A61K8/35 A61K8/42 A61K8/49 A61K8/89 A61Q17/04
Y,D	EP 0 717 982 A1 (OREAL [FR]) 26 juin 1996 (1996-06-26) * page 2, ligne 37 - ligne 40 * * page 4, ligne 14 - page 5, ligne 44 * * page 5, ligne 49 - page 6, ligne 9 * -----	1-13	
A	EP 1 649 901 A2 (OREAL [FR]) 26 avril 2006 (2006-04-26) * le document en entier * -----	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 juin 2010		Briand, Benoit	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0955885 FA 727130**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02-06-2010

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2886143	A1	01-12-2006	CA 2607905	A1 07-12-2006
			CN 101184763	A 21-05-2008
			EP 1891079	A1 27-02-2008
			WO 2006128732	A1 07-12-2006
			JP 2008545728	T 18-12-2008
			KR 20080007489	A 21-01-2008
			US 2008145324	A1 19-06-2008
-----				
EP 0717982	A1	26-06-1996	AR 000313	A1 18-06-1997
			AT 155679	T 15-08-1997
			AT 198144	T 15-01-2001
			AU 685329	B2 15-01-1998
			AU 3902295	A 27-06-1996
			BR 9505342	A 28-10-1997
			CA 2164905	A1 13-06-1996
			DE 69500463	D1 28-08-1997
			DE 69500463	T2 04-12-1997
			DE 69519687	D1 25-01-2001
			DE 69519687	T2 26-04-2001
			DK 717982	T3 27-10-1997
			DK 0815834	T3 23-04-2001
			ES 2109068	T3 01-01-1998
			ES 2154858	T3 16-04-2001
			FR 2727861	A1 14-06-1996
			GR 3024606	T3 31-12-1997
			GR 3035819	T3 31-07-2001
			HU 73761	A2 30-09-1996
			JP 3040339	B2 15-05-2000
JP 8225436	A 03-09-1996			
PL 311778	A1 24-06-1996			
PT 815834	E 30-04-2001			
RU 2136267	C1 10-09-1999			
US 5672337	A 30-09-1997			
-----				
EP 1649901	A2	26-04-2006	CA 2523310	A1 19-04-2006
			FR 2876578	A1 21-04-2006
			JP 4398933	B2 13-01-2010
			JP 2006117671	A 11-05-2006
-----				