

⑤④ COMPOSITIONS COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE ACRYLIQUE ET AU MOINS UN
FILTRE ORGANIQUE INSOLUBLE.

②② Date de dépôt : 15.11.17.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

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

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 11.10.19 Bulletin 19/41.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : PILLOT Aurélie, FAGEON Laure,
BATISTA Alexandra, ROUDOT Angelina et CANDAU
Didier.

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

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



COMPOSITIONS COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE ACRYLIQUE ET AU MOINS UN FILTRE ORGANIQUE INSOLUBLE

5

La présente invention a pour objet une composition notamment cosmétique, comportant au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV contenant au moins un filtre UV organique, insoluble et au moins un polymère acrylique particulier.

10

L'invention concerne également leur application à la protection de la peau et des cheveux contre les effets du rayonnement ultraviolet.

15

Il est connu que les radiations de longueur d'onde comprise entre 280 nm et 400 nm permettent le bronzage de l'épiderme humain et que les radiations de longueur d'onde comprise entre 280 et 320 nm, connus sous le nom de rayons UV-B nuisent au développement du bronzage naturel. L'exposition est aussi susceptible d'induire une altération des propriétés biomécaniques de l'épiderme qui se traduit par l'apparition de rides conduisant un vieillissement prématuré de la peau.

20

Il est aussi connu que les rayons UV-A de longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm pénètrent plus profondément dans la peau que les rayons UV-B. Les rayons UV-A provoquent un brunissement immédiat et persistant de la peau. Une exposition quotidienne aux rayons UVA, même de courte durée, dans des conditions normales peuvent conduire à une dégradation des fibres collagène et de l'élastine qui se traduit par une modification du micro-relief de la peau, l'apparition de rides et une pigmentation irrégulière (tâches brunes, hétérogénéité du teint).

25

Une protection contre les rayonnements UVA et UVB est donc nécessaire. Un produit de photo-protection efficace doit protéger à la fois des rayonnements UVA et UVB.

30

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

35

Ces compositions photoprotectrices se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion, de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée grasse) ou eau-dans-huile (phase aqueuse dispersée dans une phase grasse continue), qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou des nanopigments minéraux d'oxydes métalliques, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché, le facteur de protection solaire (FPS) s'exprimant mathématiquement par le rapport de la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV avec la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV. Dans de telles émulsions, les filtres hydrophiles sont présents dans la phase aqueuse et les filtres lipophiles sont présents dans la phase grasse.

45

Les émulsions huile-dans-eau sont, d'une manière générale, plus appréciées par le consommateur que les émulsions eau-dans-huile, en raison notamment de leur toucher agréable (voisin de l'eau) et de leur présentation sous forme de lait ou de crème non gras ; cependant, elles perdent également plus facilement leur efficacité en protection UV dès lors qu'elles viennent en contact avec l'eau ; en effet, les filtres hydrophiles, ont tendance à disparaître à l'eau, par baignade en mer ou en piscine, sous la douche ou lors de la pratique de sports nautiques ; ainsi, les compositions solaires qui les contiennent, seuls ou associés aux filtres lipophiles, n'apportent plus la protection initiale recherchée dès lors que le substrat (peau ou cheveu) sur lequel elles ont été appliquées vient en contact avec l'eau.

Les filtres UV les plus couramment utilisés sont organiques et solubles dans les huiles ou dans les milieux aqueux; ils possèdent généralement dans leur structure un groupe chromophore relié à un groupe solubilisant qui est généralement une chaîne grasse dans le cas des filtres UV liposolubles ou bien un groupe acide carboxylique ou sulfonique dans le cas des filtres UV hydrosolubles.

La plupart des filtres UV présentent l'inconvénient de devoir être solubilisés dans des taux d'huile importants, ce qui conduit souvent à des difficultés de formulation ainsi qu'à des inconvénients sensoriels en formule, tels qu'un effet gras à l'application.

Les filtres insolubles organiques apparaissent alors comme particulièrement intéressants car pouvant être dispersé dans l'eau et introduits directement dans la phase aqueuse. On connaît notamment ceux cités dans le brevet US5869030. Parmi ces filtres, on peut citer tout particulièrement le Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol, vendu sous forme solide sous le nom commercial « MIXXIM BB/100® » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme micronisée en dispersion aqueuse sous le nom commercial « TINOSORB M® » par la société BASF. Ce filtre UV absorbe à la fois les radiations UVA et les radiations UVB.

Malheureusement, l'incorporation des filtres UV insolubles dans les formulations classiques telles que des émulsions huile/eau ou eau/huile est souvent difficile à mettre en œuvre.

En effet ces filtres insolubles ont tendance à s'agglomérer et/ou à sédimenter. Les compositions ne sont pas stables au cours du temps. De plus, les propriétés cosmétiques ne sont pas optimales, notamment ces filtres rendent le toucher des produits très freinant à l'application et très rêches après application.

La Demanderesse a découvert de manière surprenante et inattendue que des compositions particulières contenant au moins un filtre UV insoluble et au moins un polymère acrylique particulier permettaient non seulement d'obtenir des compositions filtrantes stables dont les performances cosmétiques étaient comparables à celles obtenues généralement avec une composition classique sous forme d'émulsion huile/eau, moins freinante et moins rêche.

Ces découvertes sont à l'origine de la présente invention.

La présente invention a pour objet une composition notamment cosmétique, comportant au moins un filtre UV insoluble organique, et au moins un polymère acrylique défini ci-après.

- 5 Une composition conforme à l'invention peut être une composition cosmétique non thérapeutique, et comprend donc un milieu physiologiquement acceptable.

Par « matières kératiniques humaines », on entend la peau (corps, visage, contour des yeux), cheveux, cils, sourcils, poils, ongles, lèvres, muqueuses.

10

Par "physiologiquement 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 et qui est parfaitement compatible avec la voie d'administration topique sur la peau et les phanères, et compatible avec toutes

15

Par « filtre UV insoluble », on entend tout composé organique cosmétique filtrant les radiations UV ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 0,5 % en poids et une solubilité inférieure à 0,5% en poids dans la plupart des solvants organiques comme l'huile de paraffine, les benzoates d'alcools gras et les triglycérides d'acides gras, par exemple le Miglyol® 812 commercialisé par la société DYNAMIT NOBEL. Cette solubilité, réalisée à 70 °C est définie comme la quantité de produit en solution dans le solvant à l'équilibre avec un excès de solide en suspension après retour à la température ambiante. Elle peut facilement être évaluée au laboratoire.

25

Par « filtre UV organique », on entend toute molécule chimique organique capable d'absorber et/ou de bloquer physiquement (notamment réflexion ou diffraction) les radiations UV dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 280 et 400 nm.

30

Par « filtre UV inorganique », on entend toute molécule chimique non organique capable d'absorber et/ou de bloquer physiquement (notamment réflexion ou diffraction) les radiations UV dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 280 et 400 nm.

35

Par « compris entre X et Y », on entend le domaine de valeurs incluant également les bornes X et Y.

Par « prévenir » ou « prévention », on entend selon l'invention le fait de réduire le risque de survenue ou de ralentir la survenue d'un phénomène donné, à savoir, selon la présente invention, les signes du vieillissement d'une matière kératinique.

40

Dans ce qui va suivre, l'expression « *au moins un(e)* » est équivalente à « un(e) ou plusieurs » et, à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine.

45

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé cosmétique non-thérapeutique de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique comprenant l'application sur la surface de ladite matière kératinique d'au moins une composition selon l'invention telle que définie ci-dessus.

50

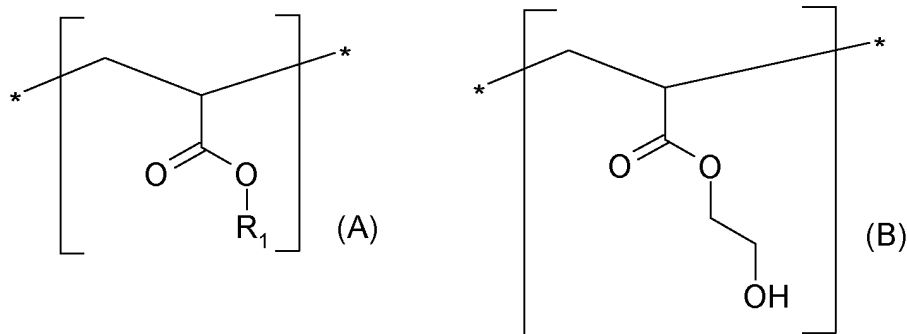
Elle concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant l'application sur la surface de la matière kératinique au moins une composition telle que définie précédemment.

Elle concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique pour prévenir et/ou traiter les signes du vieillissement d'une matière kératinique comprenant l'application sur la surface de la matière kératinique d'au moins une composition telle que définie précédemment.

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

POLYMERE ACRYLIQUE

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



dans lesquelles :

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

et

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

et

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

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

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

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

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

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

- Avantageusement, les unités polymériques présentes dans le polymère a) consistent en les unités (A) et (B) décrites précédemment.

Le polymère a) a un poids moléculaire moyen en nombre M_n allant de 2 000 à 9 000 g/mol, de préférence allant de 5 000 à 9000 g/mol. Le poids moléculaire moyen en nombre peut être mesuré avec la méthode de chromatographie par perméation de gel, par exemple selon la méthode décrite dans l'exemple ci-après. De préférence, le polymère a) a une température de fusion allant de 60 °C à 69 °C, et préférentiellement allant de 63 °C à 67 °C. La température de fusion est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC : Differential Scanning Calorimetry), par exemple selon la méthode décrite dans l'exemple ci-après.

Le polymère a) utilisé selon l'invention peut être préparé par polymérisation de monomère de formule $CH_2=CH-COO-R_1$, R_1 ayant la signification décrite précédemment, et d'acrylate de 2-hydroxyéthyle.

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

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

Le ou les polymères b) conformes à l'invention sont présents dans les compositions dans des concentrations allant de 0,1 à 10%, encore plus préférentiellement de 0,2 à 5% en poids et plus particulièrement encore de 0,5 à 4% en poids.

FILTRES UV ORGANIQUES INSOLUBLES

Les filtres UV organiques insolubles selon l'invention ont de préférence une taille moyenne des particules qui varie de 0,01 à 5µm et plus préférentiellement de 0,01 à 2 µm et plus particulièrement de 0,020 à 2 µm.

Le diamètre moyen des particules étant mesuré par un analyseur de distribution de taille de particules du type Culter N4 PLUS fabriqué par Bechman Coulter INC.

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

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

Un exemple de procédé de micronisation de filtres organiques insolubles est décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119. L'appareil de broyage utilisé selon ces documents peut être un broyeur à jet, à billes, à vibration ou à marteau et

de préférence un broyeur à haute vitesse d'agitation ou un broyeur à impact et plus particulièrement un broyeur à billes rotatives, un broyeur vibrant, à broyeur à tube ou un broyeur à tige.

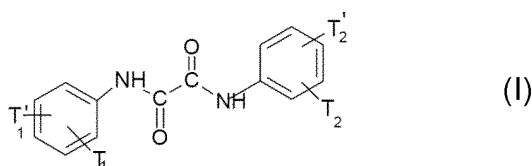
- 5 Selon ce procédé particulier, on utilise à titre de tensio-actifs pour le broyage desdits filtres, les alkylpolyglucosides de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité ($C_6H_{10}O_5$) et varie de 1,4 à 1,6.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

- Les filtres UV organiques insolubles conformes à l'invention peuvent être choisis
- 20 notamment parmi les filtres UV organiques du type oxalanilide, du type triazine, du type benzotriazole ; du type amide vinylique ; du type cinnamide ; du type comportant un ou plusieurs groupements benzazole et/ou benzofuranne, benzothiophène ou du type indole ; du type aryl vinylène cétone ; du type dérivé de phénylène bis-benzoxazinone, du type dérivé amide, sulfonamide ou carbamate
- 25 d'acrylonitrile ou leurs mélanges.

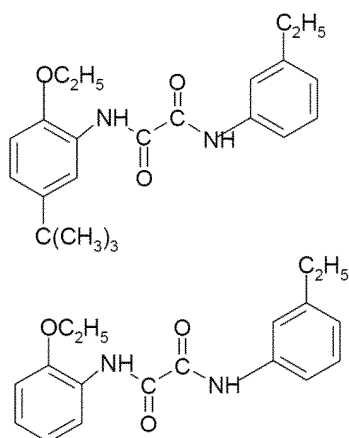
Au sens où on l'utilise dans la présente invention, le terme benzazole englobe à la fois les benzothiazoles, benzoxazoles et benzimidazoles.

30 A/ Oxalanides

Parmi les filtres UV du type oxalanilide conformes à l'invention, on peut citer ceux répondant à la structure :



- 35 dans laquelle T_1 , T_1' , T_2 et T_2' désignent, identiques et différents, un radical alkyle en C_1 - C_8 ou un radical alcoxy en C_1 - C_8 . Ces composés sont décrits dans la demande de brevet WO95/22959.
- 40 A titre d'exemples, on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 315® et TINUVIN 312® vendus par la Société BASF et respectivement de structure :



B/ Triazines

- 5 Parmi les filtres UV insolubles du type triazine conformes à l'invention, on peut également mentionner ceux répondant à la formule (II) suivante :



- 10 dans laquelle T_3 , T_4 , T_5 , indépendamment, sont phényle, phénoxy, pyrrolo, dans lesquels les phényle, phénoxy, pyrrolo non substitués ou substitués par un, deux ou trois substituants choisis parmi OH, C_1 - C_{18} alkyle ou C_1 - C_{18} alkoxy, C_1 - C_{18} carboxyalkyle, C_5 - C_8 cycloalkyle, un groupe méthylbenzylidènecamphre, un groupe $-(CH=CH)_n(CO)-OT_6$, avec T_6 soit C_1 - C_{18} alkyle soit cinnamyle.

- 15 Ces composés sont décrits dans WO 97/03642, GB 2286774, EP-743309, WO 98/22447, GB 2319523.

- 20 Parmi les filtres UV du type triazine conformes à l'invention, on peut également mentionner les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzalmalonates et/ou phenylcyanoacrylates tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0790243 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Parmi ces filtres UV insolubles du type triazine, on citera plus particulièrement les composés suivants :

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

- 30 Parmi les filtres UV du type triazine conformes à l'invention, on peut encore mentionner les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles tels que ceux décrits dans la demande WO98/25922 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

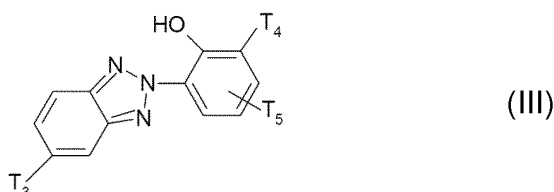
Parmi ces composés, on peut citer plus particulièrement :

- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine,
- 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.

On peut citer également les triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles décrits dans le brevet US6,225,467, la demande WO2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symetrical Triazine Derivatives » IP.COM Journal, IP.COM INC WEST HENRIETTA, NY, US (20 septembre 2004) notamment la 2,4,6-tris(di-phenyl)-triazine et la 2,4,6-tris(ter-phenyl)-triazine qui est repris dans les demandes de brevet WO06/035000, WO06/034982, WO06/034991, WO06/035007, WO2006/034992, WO2006/034985.

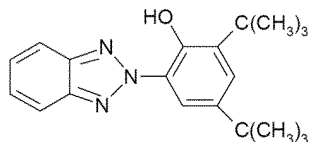
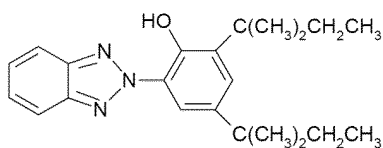
C/ Benzotriazoles

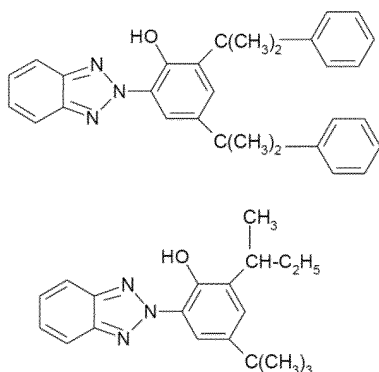
Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer ceux de formule suivante (III) tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :



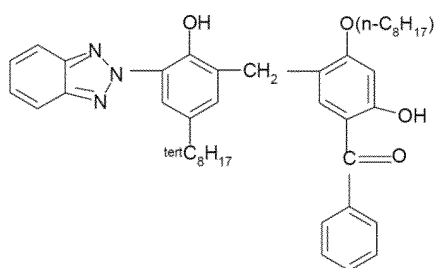
dans laquelle T₇ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₈ ; T₈ et T₉, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₁₈ éventuellement substitué par un phényle.

A titre d'exemple de composés de formule (III), on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 328, 320, 234 et 350 de la Société BASF de structure suivante :



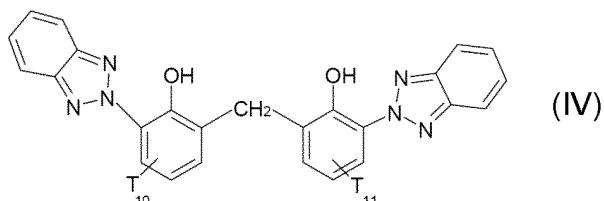


- Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les composés tels que décrits dans les brevets US 5 687 521, US 5 373 037, US 5 362 881 et en particulier le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl] diphénylméthane vendu sous le nom MIXXIM PB30® par la société FAIRMOUNT CHEMICAL de structure :



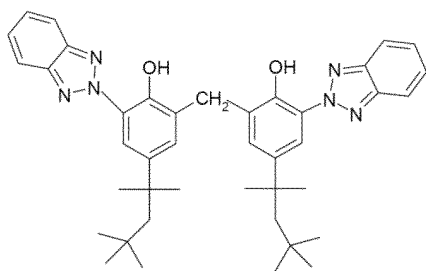
10

- Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de structure suivante :

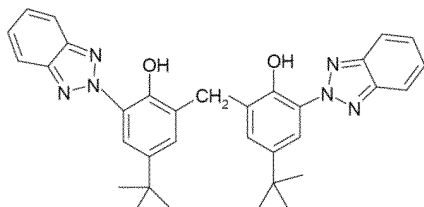


- dans laquelle les radicaux T_{10} et T_{11} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1 - C_4 , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou un reste aryle. Ces composés sont connus en soi et décrits dans les demandes 5 US 5237 071, US 5 166 355, GB-A-2 303 549, DE 197 26 184 et EP-A-893 119 (faisant partie intégrante de la description).
- Dans la formule (I) définie ci-dessus : les groupes alkyle en C_1 - C_{18} peuvent être linéaires ou ramifiés et sont par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, nbutyle, isobutyle, tert-butyle, tert-octyle, n-amyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, isooctyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, tétradécyle, hexydécyle, ou octadécyle ; les groupes cycloalkyle en C_5 - C_{12} sont par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle ; les groupes aryle sont par exemple phényle, benzyle.

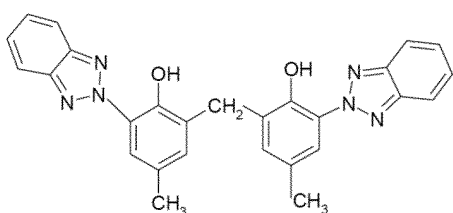
Parmi les composés de formule (IV), on peut citer ceux de structure suivante :



composé (a)



composé (b)



composé (c)

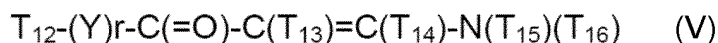
- 5 Le composé (a) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] est notamment vendu sous le nom commercial MIXXIM BB/200® par la société FAIRMOUNT CHEMICAL .

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

D/ Amides vinyliques

15

Parmi les filtres organiques insolubles du type amide vinylique, on peut citer par exemple les composés de formules suivante qui sont décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :



- 20 dans laquelle T_{12} est un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 ou un groupe phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux choisis parmi OH, alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_8 , ou un groupe $-C(=O)-OT_{17}$ où T_{17} est un alkyle en C_1-C_{18} ; T_{13} , T_{14} , T_{15} et T_{16} identiques ou différents désignent un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 ou un atome d'hydrogène ; Y est N ou O et r vaut 0 ou 1.

25

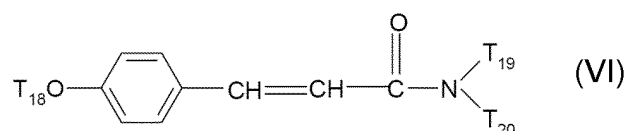
Parmi ces composés, on citera plus particulièrement :

- la 4-octylamino-3-pentène-2-one ;
- l'éthyl-3-octylamino-2-buténoate ;
- la 3-octylamino-1-phényl-2-butène-1-one

- la 3-dodecylamino-1-phenyl-2-buten-1-one.

E/ Cinnamamides

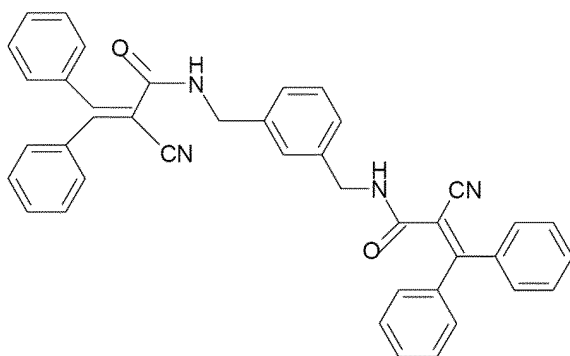
- 5 Parmi les filtres organiques insolubles du type cinnamamide conformes à l'invention, on peut citer également les composés tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) et répondant à la structure suivante :



- 10 dans laquelle OT₁₈ est un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, de préférence méthoxy ou éthoxy ; T₁₉ est hydrogène, alkyle en C₁-C₄, de préférence méthyle ou éthyle ; T₂₀ est un groupe -(CONH)_s-phényle ou s vaut 0 ou 1 et le groupe phényle peut être substitué par un, deux ou trois groupes choisis parmi OH, alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₈, ou un groupe -C(=O)-OT₂₁ où T₂₁ est un alkyle en C₁-C₁₈ et plus préférentiellement T₂₁ est un groupe phényle, 4-méthoxyphényle ou phénylaminocarbonyle.
- 15

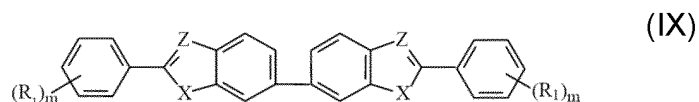
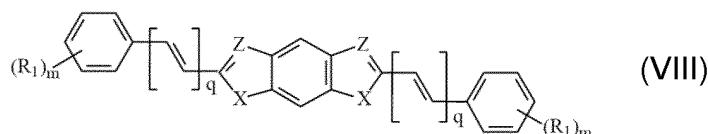
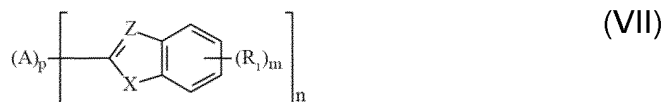
On peut également citer les dimères cinnamamides tels que ceux décrits dans le brevet US 5888481 comme par exemple le composé de structure :

20

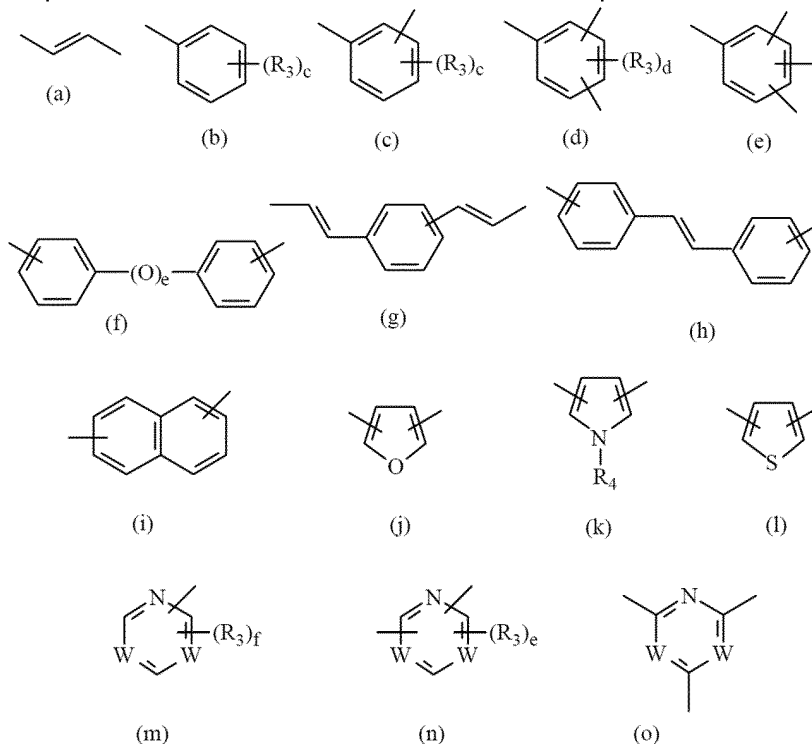


F/ Benzazoles

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



- dans lesquelles chacun des symboles X représente indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe NR_2 , chacun des symboles Z représente indépendamment un atome d'azote ou un groupe CH,
- 5 chacun des symboles R_1 représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_{1-8} , linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium, ou un groupe alcoxy en C_{1-8} , linéaire ou ramifié, chacun des nombres m vaut indépendamment 0, 1 ou 2, n représente un nombre entier compris entre 1 et 4 inclus,
- 10 p est égal à 0 ou 1, chacun des nombres q est égal indépendamment à 0 ou 1, chacun des symboles R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe benzyle ou alkyle en C_{1-8} , linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium,
- 15 A représente un radical de valence n choisi parmi ceux de formules :



- dans lesquelles chacun des symboles R_3 représente indépendamment un atome d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, ou hydroxy, R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, c = 0 - 4, d = 0 - 3, e = 0 ou 1, et f = 0 - 2.
- 20

- Ces composés sont notamment décrits dans les brevets DE 676 103 et CH 350 763, le brevet US 5 501 850, le brevet US 5 961 960, la demande de brevet EP0669323, le brevet US 5 518 713, le brevet US 2 463 264, l'article du J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708, 1957, l'article du J. Am. Chem. Soc., 82, 609 - 5 611, 1960, la demande de brevet EP0921126, la demande de brevet EP712855.
- 25

- A titre d'exemples de composés préférés de formule (VII) de la famille des 2-arylbenzazoles, on peut mentionner le 2-benzoxazol-2-yl-4-méthylphénol, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-4-méthoxyphénol ou le 2-benzothiazol-2-ylphénol, ces
- 30

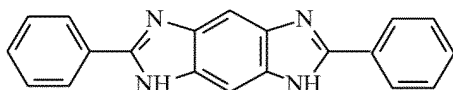
composés pouvant être préparés par exemple selon les procédés décrits dans le brevet CH 350 763.

A titre d'exemples de composés préférés de formule (VII) de la famille des benzimidazolylbenzazoles, on citera le 2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5',6,6'-tétraméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzoxazole et le N,N'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans les brevets US 5 961 960 et US 2 463 264.

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

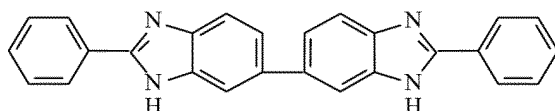
A titre d'exemples de composés préférés de formule (VII) de la famille des benzofuranyl-benzoxazoles, on citera le 2-(2-benzofuranyl)-benzoxazole, le 2-(benzofuranyl)-5-méthylbenzoxazole et le 2-(3-méthyl-2-benzofuranyle)-benzoxazole, ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans le brevet US 5 518 713.

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



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

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



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

Parmi ces composés organiques insolubles filtrant le rayonnement UV, on préfère tout particulièrement le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)benzoxazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 1,4-phénylènebis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylènebis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-

phénylènebis-(2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle).

5

G/ Aryl vinylène cétones

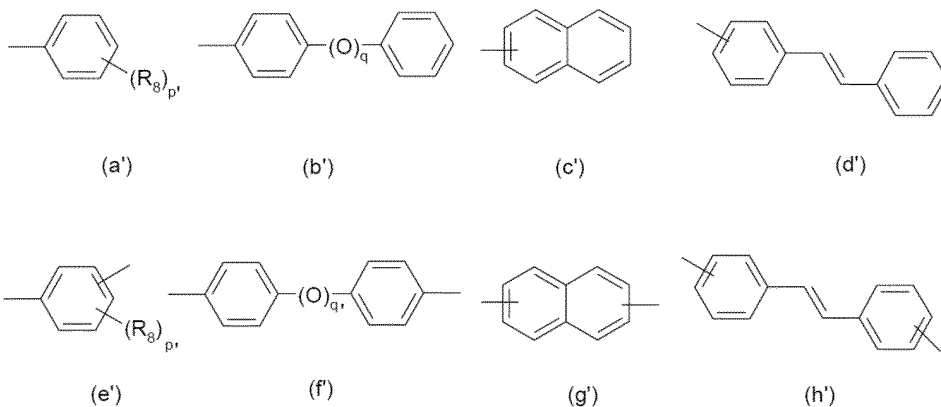
- 10 Parmi les filtres organiques insolubles du type aryl vinylène cétone, on peut citer ceux correspondant à l'une des formules (X) et (XI) suivantes :



dans lesquelles :

$n' = 1$ ou 2 ,

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



dans lesquelles :

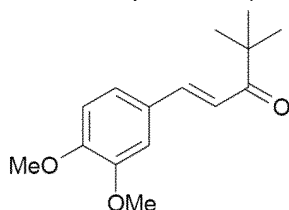
- 20 chacun des symboles R_8 représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_{1-6} , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxy en C_{1-6} , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxycarbonyle en C_{1-5} , linéaire ou ramifié, ou un groupe alkylsulfonamide en C_{1-6} , linéaire ou ramifié
- 25 p' représente un nombre entier compris entre 0 et 4 inclus,
 q' représente 0 ou 1,
 R_5 représente l'hydrogène ou un groupe OH,

R_6 représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C_{1-6} , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe cyano, un groupe alkylsulfonyle en C_{1-6} , un groupe phénylsulfonyle,

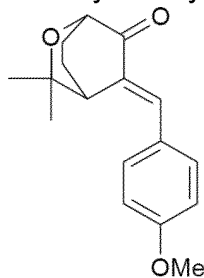
- 5 R_7 représente un groupe alkyle en C_{1-6} , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium ou un groupe phényle pouvant former unibicycle et éventuellement substitué par un ou deux radicaux R_4 ,
ou R_6 et R_7 forment ensemble un reste hydrocarboné en C_{2-10} monocyclique, bicyclique ou tricyclique, éventuellement interrompu par un ou des atomes d'azote, de soufre et d'oxygène et pouvant contenir un autre carbonyle, et éventuellement
10 substitué par un groupe alkylsulfonamide en C_{1-8} , linéaire ou ramifié, et contenant éventuellement un atome de silicium ou une fonction aminoacide ; à condition que lorsque $n'=1$, R_6 et R_7 ne forment pas un noyau camphre.

- 15 A titre d'exemples de composés de formule (X) dans laquelle $n' = 1$, insolubles, filtrant le rayonnement UV, ayant une taille moyenne de particules comprise entre 10 nm et 5 nm, on peut mentionner les familles suivantes :

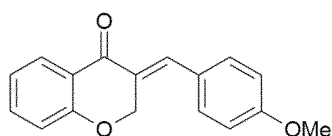
- les composés du type styryl cétone tels que décrits dans la demande JP 04 134 042 telle que la 1-(3,4-diméthoxy-phényl)-4,4-diméthyl-pent-1-èn-3-one :



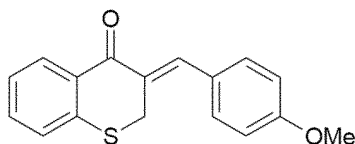
- 20 - les composés du type benzylidène cinéole tels que ceux décrits dans l'article de E. Mariani et al, 16th IFSCC Congress, New York (1990)) tel la 1,3,3-triméthyl-5-(4-méthoxy-benzylidène)-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octan-6-one :



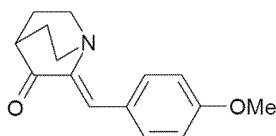
- 25 - les composés du type benzylidène chromanone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 043 comme la 3-(4-méthoxy-benzylidène)-2,3,4a,8a-tétrahydrochromèn-4-one :



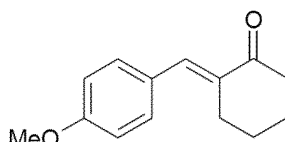
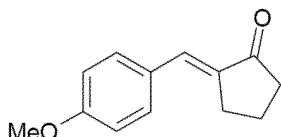
- 30 - les composés du type benzylidène thiochromanone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 043 comme la 3-(4-méthoxy-benzylidène)-2,3,4a,8a-tétrahydrochromèn-4-thione :



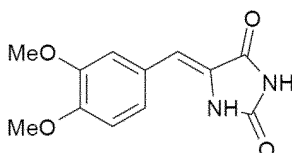
- les composés du type benzylidène quinuclidinone tels que ceux décrits dans la demande EP 0 576 974 comme la 4-méthoxy benzylidène-1-azabicyclo[2.2.2]octan-3-one :



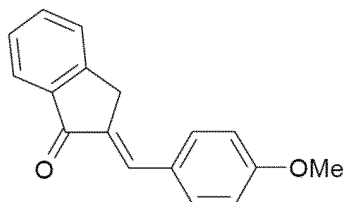
- 5 - les composés du type benzylidène cycloalcanone tels que ceux décrits dans la demande FR 2 395 023 comme les 2-(4-méthoxy-benzylidène)-cyclopentanone et 2-(4-méthoxy-benzyl-idène)-cyclohexanone :



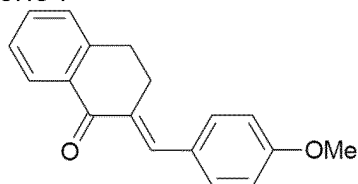
- 10 - les composés du type benzylidène hydantoïne tels que ceux décrits dans la demande JP 01 158 090 comme la 5-(3,4-diméthoxy-benzylidène)-imidazolidine-2,4-dione :



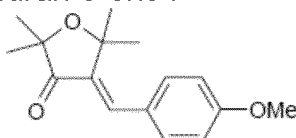
- 15 - les composés du type benzylidène indanone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 043 comme la 2-(4-méthoxy-benzylidène)-indan-1-one :



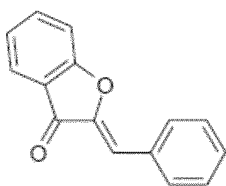
- les composés du type benzylidène tétralone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 043 comme la 2-(4-méthoxy-benzylidène)-3,4-dihydro-2Hnaphthalen-1-one :



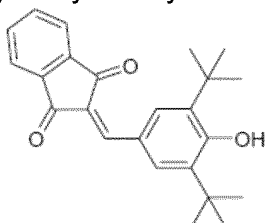
- 20 - les composés du type benzylidène furanone tels que ceux décrits dans la demande EP 0 390 683 comme la 4-(4-méthoxy-benzylidène)-2,2,5,5-tétraméthyl-dihydro-furan-3-one :



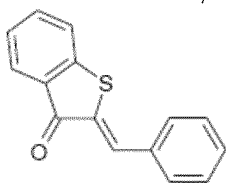
- 25 - les composés du type benzylidène benzofuranone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 041 comme la 2-benzylidène-benzofuran-3-one :



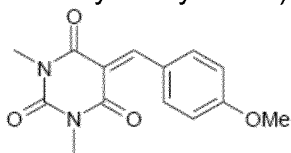
- les composés du type benzylidène indanedione telle que la 2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylidène)-indan-1,3-dione :



- 5 - les composés du type benzylidène benzothiofuranone comme ceux décrits dans la demande JP 04,134,043) comme la 2-benzylidène-benzo[b]thiophen-3-one :

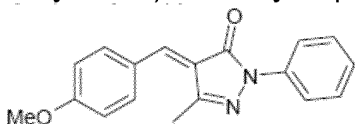


- les composés du type benzylidène barbiturique tels que la 5-(4-méthoxybenzylidène)-1,3-diméthyl-pyrimidine-2,4,6-trione :



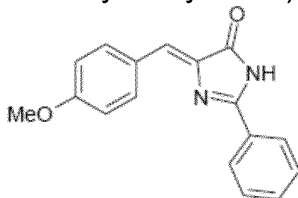
10

- les composés du type benzylidène pyrazolone comme la 4-(4-méthoxy benzylidène)-5-méthyl-2-phényl-2,4-dihydro-pyrazol-3-one :

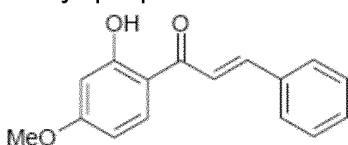


15

- les composés du type benzylidène imidazolone tels que la 5-(4-méthoxybenzylidène)-2-phényl-3,5-dihydro-imidazol-4-one :

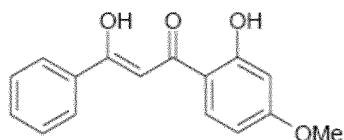


- les composés du type chalcone tels que la 1-(2-hydroxy-4-méthoxy-phényl)-3-phényl-propène :



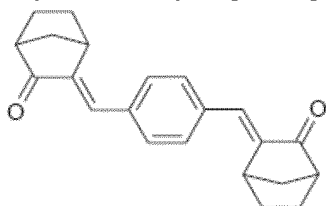
20

- les composés benzylidène one tels que décrits dans le document FR 2 506 156 comme la 3-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-méthoxy-phényl)-3-phényl-propène :



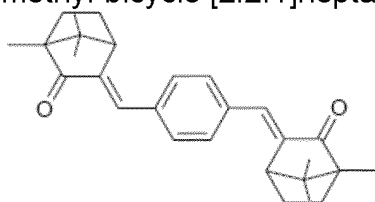
- 5 A titre d'exemples de composés de formule (X) dans laquelle $n'=2$ insolubles, filtrant le rayonnement UV, ayant une taille moyenne de particules comprise entre 10 nm et 5 μm , on peut mentionner les familles suivantes :

- les composés du type phénylène bis méthylidène-nor-camphre tels que décrits dans le document EP 0 693 471 comme la 1,4-phénylène-bis-{3-méthylidènebicyclo[2.2.1]heptan-2-one} :

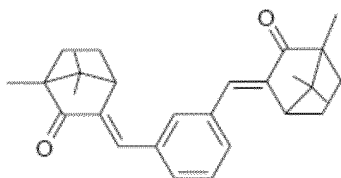


10

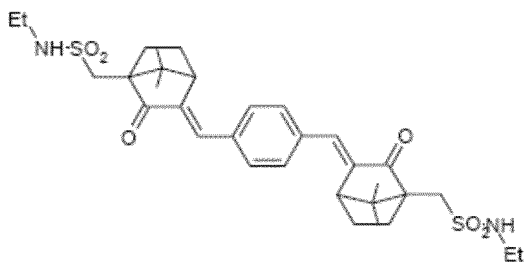
- les composés du type phénylène bis méthylidène camphre tels que décrits dans le document FR 2 528 420 comme la 1,4-phénylène-bis-{3-méthylidène-1,7,7-triméthyl-bicyclo [2.2.1]heptan-2-one} :



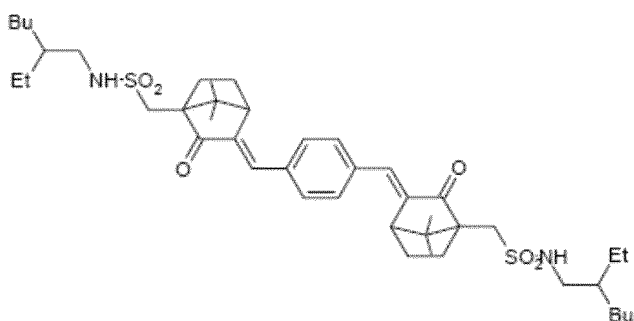
- 15 ou la 1,3-phénylène-bis-{3-méthylidène-1,7,7-triméthyl-bicyclo [2.2.1]heptan-2-one} :



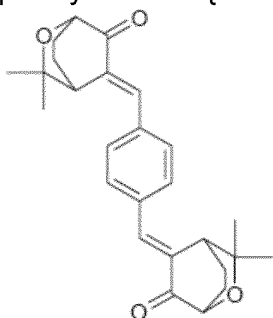
- 20 - les composés du type phénylène bis méthylidène camphre sulfonamide tels que ceux décrits dans le document FR2 529 887 comme le 1,4-phénylène-bis-3,3'-méthylidène camphre-10,10'-sulfonamide d'éthyle ou de 2-éthylhexyle :



ou

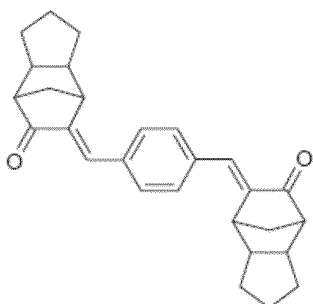


- les composés du type phénylène bis méthylidène cinéole tels que décrits dans l'article E. Mariani et al, 16th IFSCC Congress, New York (1990) comme la 1,4-phénylène-bis-{5-méthylidène-3,3-diméthyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octan-6-one} :

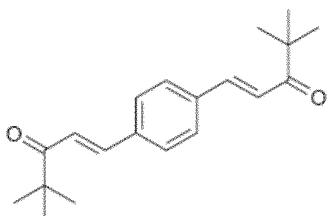


5

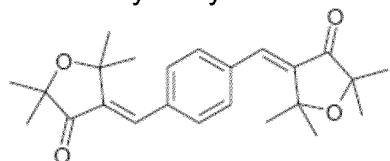
- les composés du type phénylène bis méthylidène cétotricyclodécane tels que décrits dans la demande EP 0 694 521 comme la 1,4-phénylène-bis-(octahydro-4,7-méthano-6-indèn-5-one) :



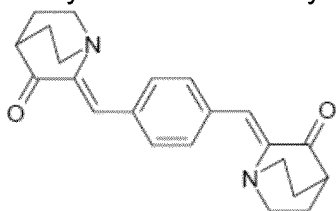
10 - les composés du type phénylène bis alkylène cétone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 041 comme la 1,4-phénylène-bis-(4,4-diméthyl-pent-1-èn-3-one) :



15 - les composés du type phénylène bis méthylidène furanone tels que décrits dans la demande FR 2 638 354 comme la 1,4-phénylène-bis-(4-méthylidène-2,2,5,5-tétraméthyl-dihydrofuran-3-one) :



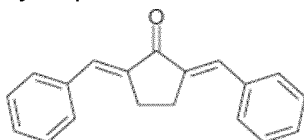
- les composés du type phénylène bis méthylidène quinuclidinone tels que ceux décrits dans la demande EP 0 714 880 comme la 1,4-phénylène-bis-{2-méthylidène-1-aza-bicyclo [2.2.2]octan-3-one} :



5

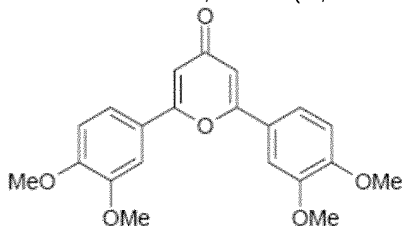
A titre de composés de formule (XI), on peut mentionner les familles suivantes :

- les composés du type bis benzylidène cycloalcanone tels que la 2,5-dibenzylidène-cyclopentanone :



10

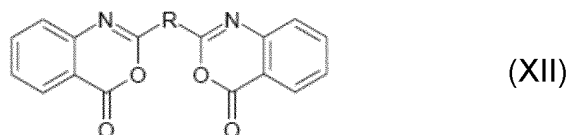
- les composés du type gamma pyrone tels que décrits dans le document JP 04 290 882 comme la 2,6-bis-(3,4-diméthoxy-phényl)-pyran-4-one :



15 Parmi ces composés organiques insolubles filtrant le rayonnement UV du type aryl vinylène cétone, on préfère tout particulièrement les composés de formule (X) dans laquelle $n'=2$.

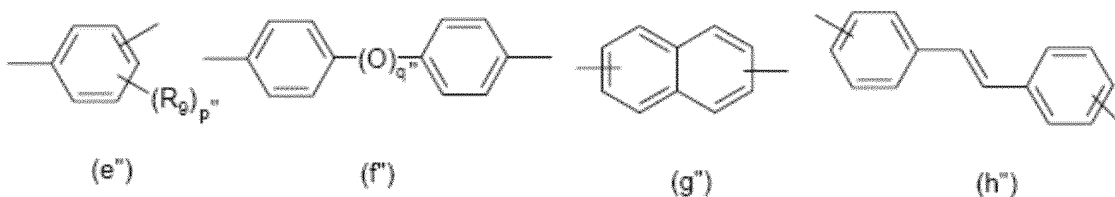
20 H/ Phénylène bis-benzoxazinones

Parmi les filtres organiques insolubles du type phénylène bis-benzoxazinone, on peut citer ceux répondant à la formule (XII) suivante :



avec R représentant un reste aromatique divalent choisi parmi les formules (e) à (h) suivantes :

25

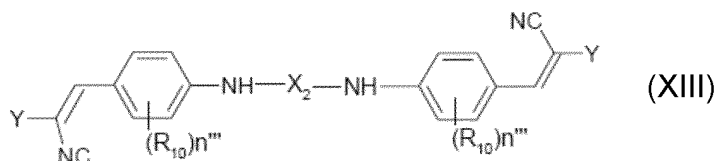


dans lesquelles :

- chacun des symboles R_9 représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_{1-6} , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxy en C_{1-6} , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxycarbonyle en C_{1-5} , linéaire ou ramifié, ou un groupe alkylsulfonamide en C_{1-6} , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium ou une fonction aminoacide, p'' représente un nombre entier compris entre 0 et 4 inclus, q'' représente 0 ou 1,
- 10 A titre d'exemples de composés de formule (XII), insolubles, filtrant le rayonnement UV, ayant une taille moyenne de particules comprise entre 10 nm et 5 μ m, on peut mentionner les dérivés suivants :
- le 2,2'-p-phénylène bis(3,1-benzoxazin-4-one), produit commercial CYASORB UV-3638® de la société CYTEC,
 - 15 - le 2,2'-(4,4'-biphénylène) bis (3,1-benzoxazin-4-one),
 - le 2,2'-(2,6-naphthylène) bis (3,1-benzoxazin-4-one).

I/ Dérivés amide, sulfonamide ou carbamate d'acrylonitrile

- 20 Parmi les filtres organiques insolubles du type dérivé amide, sulfonamide ou carbamate d'acrylonitrile, on peut citer ceux répondant à la formule (XIII) suivante :



dans laquelle :

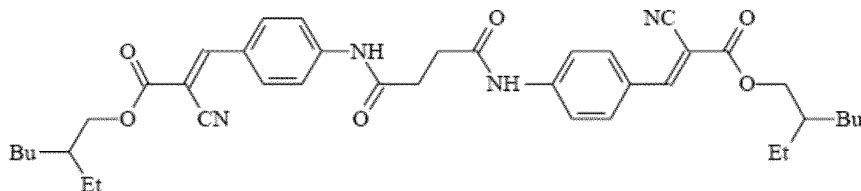
- R_{10} représente un groupe alkyle en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié,
- 25 n''' vaut 0, 1 ou 2,
- X_2 représente un radical divalent de formule $-(C=O)-R_{11}-(C=O)-$, $-SO_2-R_{11}-SO_2-$ ou $-(C=O)-O-R_{11}-O-(C=O)-$,
- Y représente un radical $-(C=O)-R_{12}$ ou $-SO_2R_{13}$,
- R_{11} représente une simple liaison ou un radical divalent alkylène en C_1-C_{30} ou alcénylène en C_3-C_{30} , linéaire ou ramifié, pouvant porter un ou plusieurs substituants hydroxyle et pouvant contenir, dans la chaîne carbonée, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de silicium,
- 30 R_{12} représente un radical $-OR_{14}$ ou $-NHR_{14}$,
- R_{13} représente un radical alkyle en C_1-C_{30} , linéaire ou ramifié, ou un noyau phényle non substitué ou substitué par des radicaux alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 ,
- 35 R_{14} représente un radical alkyle en C_1-C_{30} ou alcénylène en C_3-C_{30} , linéaire ou ramifié, pouvant porter un ou plusieurs substituants hydroxyle et pouvant contenir, dans la chaîne carbonée, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de silicium.

40

Bien que dans la formule (XIII) ci-dessus, seuls soient représentés les isomères dans lesquelles le substituant cyano est en position *cis* par rapport au substituant para-amino-phényle, cette formule doit être comprise comme englobant également les isomères *trans* correspondants; pour chacune des deux double liaisons et de

façon indépendante, les substituants cyano et para-amino-phényle peuvent être en configuration *cis* ou *trans* l'un par rapport à l'autre.

- 5 A titre d'exemple, on peut citer le dimère de 2-cyano-3-[4-(acétylamino)phényl]-acrylate de 2-éthylhexyle de formule :

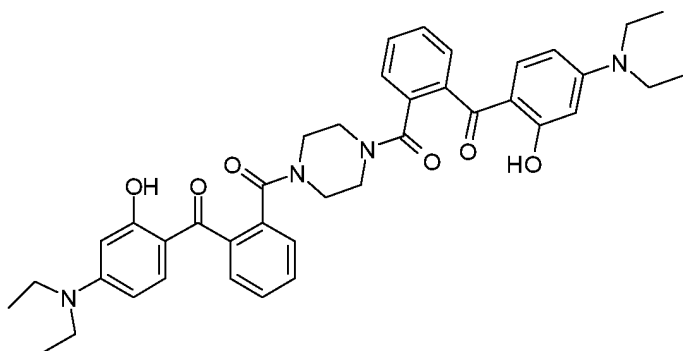


J/ Métaux polyvalents

- 10 Une autre famille particulière de filtres organiques insolubles conformes à l'invention sont les sels de métaux polyvalents (par exemple Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} ou Zr^{4+}) de filtres organiques sulfoniques ou carboxyliques tels que les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzylidène camphre tels que ceux décrits dans la demande FR-A 2 639 347 ; les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés
- 15 de benzimidazole tels que ceux décrits dans la demande EP-A-893119 ; les sels de métaux 5 polyvalents de dérivés d'acide cinnamique tels que ceux décrits dans la demande JP-87 166 517.

- On peut également citer les complexes de métaux ou d'ammonium ou d'ammonium substitué de filtres organiques UV-A et/ou UV-B tels que décrits dans les demandes de brevet WO93/10753, WO93/11095 et WO95/05150.
- 20

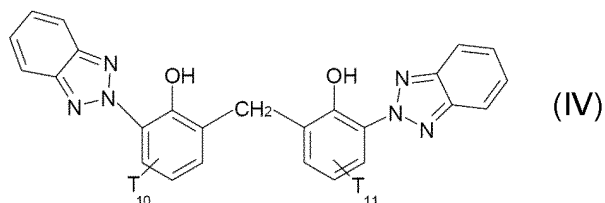
- Parmi les filtres UV organiques insolubles, on peut citer également le composé 1,1'-(1,4-piperazinediyl)bis[1-[2-[4-(diéthylamino)-2-hydroxybenzoyl]phényl]-methanone
- 25 (CAS 919803-06-8) de structure suivante :



- tel que décrit dans la demande WO2007/071584 ; ce composé étant
- 30 avantageusement utilisé sous forme micronisée (taille moyenne de 0,02 à 2 μm) pouvant être obtenue par exemple selon le procédé de micronisation décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 et notamment sous forme de dispersion aqueuse.

Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, on utilisera les filtres UV organiques insolubles choisis parmi

- (i) les filtres triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles décrits dans le brevet US6,225,467, la demande WO2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symetrical Triazine Derivatives » IP.COM IPCOM000031257 Journal, INC WEST HENRIETTA, NY, US (20 septembre 2004) notamment la 2,4,6-tris(di-phenyl)-triazine et la 2,4,6-tris(ter-phenyl)-triazine qui est repris dans les demandes de brevet WO06/035000, WO06/034982, WO06/034991, WO06/035007, WO2006/034992, WO2006/034985, ces composés étant utilisés avantageusement sous forme micronisée (taille moyenne de particule de 0,02 à 3 µm) pouvant être obtenue par exemple selon le procédé de micronisation décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 et notamment sous forme de dispersion aqueuse;
- (ii) les composés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (IV) suivante :



dans laquelle les radicaux T_{10} et T_{11} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1 - C_4 , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou un reste aryle ;

(iii) et leurs mélanges.

Selon une particulièrement préférée de l'invention, les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (IV) sont sous forme de dispersion aqueuse de particules ayant une taille moyenne des particules qui varie de 0,01 à 5 µm et plus préférentiellement de 0,01 à 2 µm et plus particulièrement de 0,020 à 2 µm avec au moins un tensioactif de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité $(C_6H_{10}O_5)$ et varie de 1,4 à 1,6 tel que défini précédemment. Ledit tensio-actif est utilisé de préférence à une concentration de allant de 1 à 50% en poids et plus préférentiellement de 5 à 40% en poids par rapport au filtre benzotriazole et la quantité de filtre benzotriazole de formule (I) dans la dispersion aqueuse varie de préférence de 10 à 50% en poids et plus préférentiellement de 30 à 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

Le diamètre moyen des particules étant mesuré par un analyseur de distribution de taille de particules du type Culter N4 PLUS® fabriqué par Bechman Coulter INC.

Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (IV) peuvent être sous forme de dispersion aqueuse de particules ayant une taille moyenne des particules qui varie de 0,02 à 2 µm et plus préférentiellement de 0,01 à 1,5 µm et plus particulièrement de 0,02 à 1 µm en présence d'au moins un mono- $(C_8$ - $C_{20})$ alkyl-ester de polyglycérol ayant un degré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 telles que les dispersions aqueuses décrites dans la demande WO2009/063392.

Comme exemple de tensioactifs mono-(C₈-C₂₀)alkylesters de polyglycérol, on peut citer le caprate de décaglycéryle, le laurate de décaglycéryle, le myristate de décaglycéryle, l'oléate de décaglycéryle, le stéarate de décaglycéryle, l'isostéarate de décaglycéryle, le caprate d'hexaglycéryle, le laurate d'hexaglycéryle, le myristate d'hexaglycéryle, l'oléate d'hexaglycéryle, le stéarate d'hexaglycéryle, l'isostéarate d'hexaglycéryle, le caprate de pentaglycéryle, le laurate de pentaglycéryle, le myristate de pentaglycéryle, l'oléate de pentaglycéryle, le stéarate de pentaglycéryle, l'isostéarate de pentaglycéryle.

10 On utilisera plus en particulier

- le caprate de décaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT Q10Y®, SUNSOFT Q10S®, SUNSOFT Q12Y®, SUNSOFT Q12S®, SUNSOFT M12J® par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd., NIKKOL Decaglyn 1-L par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, RYOTO-Polyglycerylester L-10D® et L-7D® par la société Mitsubishi-Kagaku Co. Ltd.,
- le laurate de de décaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT Q14Y®, SUNSOFT Q14S®, SUNSOFT Q12Y®, SUNSOFT Q12S®, SUNSOFT M12J® par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd., NIKKOL Decaglyn 1-M® par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, RYOTO-Polyglycerylester M-10D et M-7D par la société Mitsubishi-Kagaku Co. Ltd.,
- le stéarate de décaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT Q18Y®, SUNSOFT Q18S®, SUNSOFT Q12Y®, SUNSOFT Q12S®, SUNSOFT M12J® par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd., NIKKOL Decaglyn 1-SV par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, RYOTO-Polyglycerylester S-15D® par la société Mitsubishi-Kagaku Co. Ltd.,
- le caprate d'hexaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants NIKKOL Hexaglyn 1-L® par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, GLYSURF 6ML par la société Aoki Oil Industrial Co. Ltd., UNIGLY GL-106® par la société Nippon Oil & Fats Co. Ltd.,
- le myristate d'hexaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants NIKKOL Hexaglyn 1-M®, NIKKOL Hexaglyn 1-OV® par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, GLYSURF 6ML® par la société Aoki Oil Industrial Co. Ltd., UNIGLY GL-106 par la société Nippon Oil & Fats Co. Ltd.,
- le stéarate d'hexaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants NIKKOL Hexaglyn 1-M®, NIKKOL Hexaglyn 1-SV® par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, EMALXMSG-6K® par la société Nihon-Emulsion Co. Ltd., UNIGLY GL-106 par la société Nippon Oil & Fats Co. Ltd.,
- l'isostéarate d'hexaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants MATSUMATE MI-610® par la société Matsumoto Fine Chemical Co. Ltd,
- le caprate de pentaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT A10E®, par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- le laurate de pentaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT A12E®, SUNSOFT A121E®, par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd.,

- le myristate de pentaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT A14E®, SUNSOFT A141E®, par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- l'oléate de pentaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT A17E®, SUNSOFT A171E®, par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- le stéarate de pentaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT A18E®, SUNSOFT A181E®, par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd.,

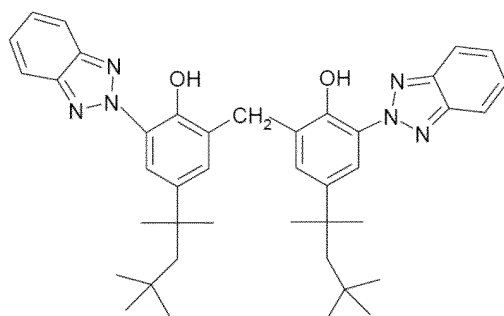
10

Parmi ces tensioactifs, on préfère utiliser ceux ayant un HLB supérieur ou égal à 14,5 et plus préférentiellement supérieur ou égal à 15. Comme exemples de tensioactifs mono-(C₈-C₂₀)alkylesters de polyglycérol ayant un degré de polymérisation ayant un degré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 ayant un HLB supérieur ou égal à 14,5, on peut citer le caprate de décaglycéryle, le laurate de décaglycéryle, le myristate de décaglycéryle, l'oléate de décaglycéryle, le stéarate de décaglycéryle, l'isostéarate de décaglycéryle, le laurate d'hexaglycéryle, le caprate de pentaglycéryle, le laurate de pentaglycéryle, le myristate de pentaglycéryle, l'oléate de pentaglycéryle, le stéarate de pentaglycéryle. Comme exemples de tensioactifs mono-(C₈-C₂₀)alkylesters de polyglycérol ayant un degré de polymérisation ayant un degré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 ayant un HLB supérieur ou égal à 15, on peut citer le caprate de décaglycéryle, le laurate de décaglycéryle.

La quantité de composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (IV) dans la dispersion aqueuse varie de préférence de 10 à 50% en poids et plus préférentiellement de 30 à 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

De façon préférentielle, le rapport en poids composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) / mono-(C₈-C₂₀)alkylester de polyglycérol varie de 0,05 à 0,5 et plus préférentiellement de 0,1 à 0,3.

On utilisera plus préférentiellement dans ces dispersions aqueuses, comme composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (IV), le composé 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] de structure :



composé (a)

tel que le produit commercial vendu sous le nom TINOSORB M® par BASF qui est une dispersion aqueuse comprenant du decylglucoside, de la gomme de xanthane et du propylèneglycol (Nom INCI : Methylene Bis-Benzotriazolyl

Tetramethylbutylphenol (and) Aqua (and) Decyl Glucoside (and) Propylene Glycol (and) Xanthan Gum).

- 5 Le ou les filtres UV organiques insolubles de l'invention sont présents à une concentration en matière active allant de préférence de 0,1 et 20 % en poids environ, et plus particulièrement de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

10

FILTRES UV ADDITIONNELS

- Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir également des filtres UV organiques solubles actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B et/ou des filtres inorganiques. Ils sont choisis notamment parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole, les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes de brevet EP0967200 et DE19755649 ainsi que leurs mélanges.

- Comme exemples de filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

30

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- 35 - 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,

40

Dérivés salicyliques :

- Homosalate vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,
- 45 - Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
- TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés du dibenzoylméthane :

- Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Dibenzoylmethane,

5 Dérivés cinnamiques :

- Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Methoxy cinnamate,
- Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN
- 10 E 1000 » par HAARMANN et REIMER,
- Cinoxate,
- DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyl Methylcinnamate,
- Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

15

Dérivés de β,β' -diphénylacrylate :

- Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,
- Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par
- 20 BASF,

Dérivés de la benzophénone :

- Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
- Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF,
- 25 - Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,
- Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,
- Benzophenone-5,
- Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « HELISORB 11 » par
- 30 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,
- Benzophenone-12,

35

Dérivé du benzylidène camphre :

- 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,
- 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par
- 40 MERCK,
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,
- Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL
- 45 SX » par CHIMEX,
- Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés du phenyl benzimidazole :

- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,
- Benzimidazilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés de la triazine :

- Anisotriazine vendu sous le nom commercial «TINOSORB S » par CIBA SPECIALITY CHEMICALS,
- 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,

Dérivés du phenyl benzotriazole :

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

Dérivés anthraniliques :

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

Dérivés d'imidazolines :

- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmalonate :

- Polyorganosiloxane à fonction benzalmalonate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE et leurs mélanges.

- 30 Les filtres UV organiques solubles plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :

- Ethylhexyl Salicylate,
 - Butyl Methoxydibenzoylmethane,
 - Ethylhexyl Methoxycinnamate,
 - Octocrylene,
 - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
 - Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,.
 - Benzophenone-3,
 - Benzophenone-4,
 - Benzophenone-5,
 - 4-Methylbenzylidene camphor,
 - Benzimidazilate,
 - Anisotriazine,
 - Ethylhexyl triazone,
 - Diethylhexyl Butamido Triazone,
 - Drometrizole Trisiloxane,
- et leurs mélanges.

Le ou les filtres UV solubles complémentaires sont généralement présent dans des concentrations allant de 0,1 à 40 % en poids environ, et de préférence de 0,2 à 20 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

- 5 Les filtres UV inorganiques utilisés conformément à la présente invention sont des pigments d'oxyde métallique. Plus préférentiellement, les filtres UV inorganiques de l'invention sont des particules d'oxyde métallique ayant une taille moyenne de particule élémentaire inférieure ou égale à 0,5 μm , plus préférentiellement comprise entre 0,005 et 0,5 μm et encore plus préférentiellement comprise entre 0,01 et 0,2 μm , encore mieux entre 0,01 et 0,1 μm , et plus particulièrement préférentiellement entre 0,015 et 0,05 μm .

Ils peuvent être notamment choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium ou leurs mélanges.

- 15 De tels pigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés sont en particulier décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 518 773. A titre de pigments commerciaux on peut mentionner les produits vendus les sociétés SACHTLEBEN PIGMENTS, TAYCA, MERCK ET DEGUSSA.

- 20 Les pigments d'oxydes métalliques peuvent être enrobés ou non enrobés.

- Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

- Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés :
- de silice tels que le produit "SUNVEIL" de la société IKEDA,
 - de silice et d'oxyde de fer tels que le produit "SUNVEIL F" de la société IKEDA,
 - 35 - de silice et d'alumine tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA" et "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA" de la société TAYCA, "TIOVEIL" de la société TIOXIDE,
 - d'alumine tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (B)" et "TIPAQUE TTO-55 (A)" de la société ISHIHARA, et "UVT 14/4" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS,
 - 40 - d'alumine et de stéarate d'aluminium tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T, MT 100 TX, MT 100 Z, MT-01" de la société TAYCA, les produits "Solaveil CT-10 W" et "Solaveil CT 100" de la société UNIQEMA et le produit "Eusolex T-AVO" de la société MERCK,
 - de silice, d'alumine et d'acide alginique tel que le produit "MT-100 AQ" de la
 - 45 société TAYCA,
 - d'alumine et de laurate d'aluminium tel que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S" de la société TAYCA,
 - d'oxyde de fer et de stéarate de fer tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F" de la société TAYCA,

- d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc tels que le produit "BR 351" de la société TAYCA,
 - de silice et d'alumine et traités par une silicone tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS", "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS" de la société TAYCA,
 - de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traités par une silicone tels que le produit "STT-30-DS" de la société TITAN KOGYO,
 - de silice et traité par une silicone tel que le produit "UV-TITAN X 195" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS,
 - 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 SACHTLEBEN PIGMENTS,
 - de triéthanolamine tels que le produit "STT-65-S" de la société TITAN KOGYO,
 - d'acide stéarique tels que le produit "TIPAQUE TTO-55 (C)" de la société ISHIHARA,
 - d'hexamétaphosphate de sodium tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W" de la société TAYCA.
 - le TiO_2 traité par l'octyl triméthyl silane vendu sous la dénomination commerciale "T 805" par la société DEGUSSA SILICES,
 - le TiO_2 traité par un polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination commerciale "70250 Cardre UF TiO_2Si_3 " par la société CARDRE,
 - le TiO_2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale "MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC" par la société COLOR TECHNIQUES.
- On peut également citer les pigments de TiO_2 dopés par au moins un métal de transition tel que le fer, le zinc, le manganèse et plus particulièrement le manganèse. De préférence lesdits pigments dopés sont sous forme de dispersion huileuse. L'huile présente dans la dispersion huileuse est de préférence choisie parmi les triglycérides dont ceux des acides capriques/capryliques. La dispersion huileuse de particules d'oxyde de titane peut comporter en plus un ou plusieurs agents dispersants comme par exemple un ester de sorbitan comme l'isostéarate de sorbitan, un ester d'acide gras et de glycérol polyoxyalkyléné comme le TRI-PPG3 MYRISTYLETHER CITRATE et le POLYGLYCERYL-3 POLYRICINOLEATE. De préférence, la dispersion huileuse de particules d'oxyde de titane comporte au moins un agent dispersant choisi parmi les esters d'acide gras et de glycérol polyoxyalkyléné. On peut citer plus particulièrement la dispersion huileuse de particules de TiO_2 dopées au manganèse dans le triglycéride d'acide caprique/caprylique en présence de TRI-PPG-3 MYRISTYLETHER CITRATE et le POLYGLYCERYL-3-POLYRICINOLEATE et SORBITAN ISOSTERATE de nom INCI : TITANIUM DIOXIDE (and) TRI-PPG-3 MYRISTYLETHER CITRATE (and) POLYGLYCERYL-3 RICINOLEATE (and) SORBITAN ISOSTEARATE comme le produit vendu sous le nom commercial OPTISOL TD50 par la société CRODA.
- Les pigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B", par la société DEGUSSA sous la dénomination "P 25", par la société WACKHER sous la dénomination "Oxyde de titane transparent PW", par la société MIYOSHI KASEI sous la

dénomination "UFTR", par la société TOMEN sous la dénomination "ITS" et par la société TIOXIDE sous la dénomination "TIOVEIL AQ".

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

5

- ceux commercialisés sous la dénomination "Z-cote" par la société Sunsmart ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Nanox" par la société Elementis ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Nanogard WCD 2025" par la société Nanophase Technologies ;

10

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

- ceux commercialisés sous la dénomination "Oxide zinc CS-5" par la société Toshiba (ZnO enrobé par 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 "DAITOPERSION Zn-50" par la société Daito (dispersions dans cyclopolyméthylsiloxane / polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30% ou 50% d'oxydes de zinc enrobés par la silice et le polyméthylhydrogènesiloxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "NFD Ultrafine ZnO" par la société Daikin (ZnO enrobé par phosphate de perfluoroalkyle et copolymère à base de perfluoroalkyléthyle en dispersion dans du cyclopentasiloxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "SPD-Z1" par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Escalol Z100" par la société ISP (ZnO traité alumine et dispersé dans le mélange methoxycinnamate d'ethylhexyle / copolymère PVP-hexadecene / methicone) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Fuji ZnO-SMS-10" par la société Fuji Pigment (ZnO enrobé silice et polyméthylsilésquioxane) ;
- 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).

35

Les pigments d'oxyde de cérium non enrobés peuvent être par exemple ceux vendus sous la dénomination "COLLOIDAL CERIUM OXIDE" par la société RHONE POULENC.

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

40

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".

45

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

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

Les filtres UV inorganiques sont de préférence présents dans les compositions selon l'invention à une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, plus particulièrement de 0,5 à 20 % en poids, et en particulier de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon l'invention, les compositions selon l'invention comprennent une phase aqueuses et/ou une phase huileuse.

20

PHASE HUILEUSE

Les compositions conformes à l'invention comprennent au moins une phase huileuse.

25

Au sens de l'invention on entend par « phase huileuse », une phase comprenant au moins une huile et l'ensemble des ingrédients liposolubles et lipophiles et des corps gras utilisés pour la formulation des compositions de l'invention.

On entend par huile, tout corps gras sous forme liquide à température ambiante (20 – 25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg).

Une huile convenant à l'invention peut être volatile ou non-volatile.

Une huile convenant à l'invention peut être choisie parmi des huiles hydrocarbonées, des huiles de silicone, des huiles fluorées et leurs mélanges.

Une huile hydrocarbonée convenant à l'invention peut être une huile hydrocarbonée animale, une huile hydrocarbonée végétale, une huile hydrocarbonée minérale, ou une huile hydrocarbonée synthétique.

40

Une huile convenant à l'invention peut avantageusement être choisie parmi des huiles hydrocarbonées minérales, des huiles hydrocarbonées végétales, des huiles hydrocarbonées synthétiques, des huiles de silicone, et leurs mélanges.

45

Au sens de la présente invention, on entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.

On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone.

On entend par « huile fluorée », une huile comprenant au moins un atome de fluor.

5

Une huile hydrocarbonée convenant à l'invention peut en outre éventuellement comprendre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, par exemple, sous la forme de groupes hydroxyle, amine, amide, ester, éther ou acide, et en particulier sous la forme de groupes hydroxyle, ester, éther ou acide.

10

La phase huileuse comprend en général outre le ou les filtres UV lipophiles au moins une huile hydrocarbonée volatile ou non-volatile et/ou une huile siliconée volatile et ou non-volatile.

15

Par " huile volatile", on entend au sens de l'invention une huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau ou de la fibre kératinique en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les huiles volatiles de l'invention sont des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

20

25

Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).

Huiles hydrocarbonées

30

Comme huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables selon l'invention, on peut notamment citer :

35

(i) les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triesters de glycérides qui sont en général des triesters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C_4 à C_{24} , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel,

45

(ii) les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;

(iii) les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges ;

5 (iv) les esters de synthèse comme les huiles de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que
 10 R + R' soit ≥ 10 , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcools en $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$ comme le produit vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN® » ou « Witconol TN® » par la société WITCO ou « TEGOSOFT TN® » par la société EVONIK GOLDSCHMIDT, le Benzoate de 2-éthylphényle comme le produit commercial vendu sous le nom « X-TEND 226® » par la société ISP, le lanolate
 15 d'isopropyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oléyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le sebacate de diisopropyle comme le produit vendu sous la dénomination de « Dub Dis » par la société Stearinerie Dubois, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de
 20 propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ; les citrates ou tartrates comme les tartrates de di-alkyle linéaire en $\text{C}_{12}\text{-C}_{13}$ tels que ceux vendus sous le nom COSMACOL ETI® par la Société ENICHEM AUGUSTA INDUSTRIALE ainsi que les tartrates de di-alkyle linéaire en $\text{C}_{14}\text{-C}_{15}$ tels que ceux vendus sous le nom
 25 COSMACOL ETL® par la même société ; les acétates.

(v) les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;
 30

(vi) les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ;
 (vii) les carbonates comme le dicaprylyl carbonate comme le produit vendu sous la
 35 dénomination « Cetiol CC® » par la société Cognis ;

(viii) les amides gras comme l'Isopropyl N-lauroyl sarcosinate comme le produit vendu sous le nom commercial Eldew SL205® de chez Ajinomoto et leurs mélanges.
 40

Parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables selon l'invention, on préférera plus particulièrement les triesters de glycéride et notamment les triglycérides des acides caprylique/caprique, les esters de synthèse et notamment l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oléyle, le benzoate d'alcools en $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$, le
 45 benzoate de 2-éthylphényle et les alcools gras notamment l'octyldodécanol.

Comme huiles hydrocarbonées volatiles utilisables selon l'invention, on peut notamment citer les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en $\text{C}_8\text{-C}_{16}$ comme les isoalcanes en $\text{C}_8\text{-C}_{16}$ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé
 50

2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane,, les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, les esters ramifiés en C₈-C₁₆, le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges.

- 5 On peut citer aussi les alcanes décrits dans les demandes de brevets de la société Cognis WO 2007/068371, ou WO2008/155059 (mélanges d'alcane distincts et différant d'au moins un carbone). Ces alcanes sont obtenus à partir d'alcools gras, eux-mêmes obtenus à partir d'huile de coprah ou de palme. on peut citer les mélanges de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃) obtenus aux exemples 1 et 10 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis. On peut également citer le n-dodécane (C₁₂) et le n-tétradécane (C₁₄) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97®, ainsi que leurs mélanges.

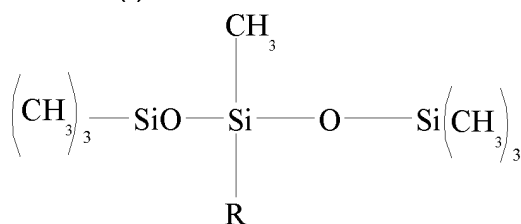
- 15 D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt® par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. Selon un mode de réalisation, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

20 b) Huiles siliconées

- Les huiles siliconées non volatiles peuvent être choisies notamment parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, 25 groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ;

- 30 Comme huiles volatiles siliconées, on peut citer par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans 35 l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

- 40 On peut également citer les huiles linéaires alkyltrisiloxanes volatiles de formule générale (I) :



où R représente un groupe alkyle comprenant de 2 à 4 atomes de carbone et dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un atome de fluor ou de chlore.

- 5 Parmi les huiles de formule générale (I), on peut citer :
 le 3-butyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane,
 le 3-propyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane, et
 le 3-éthyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane,
 correspondant aux huiles de formule (I) pour lesquelles R est respectivement un
 10 groupe butyle, un groupe propyle ou un groupe éthyle.

Huiles fluorées

- 15 On peut également utiliser des huiles volatiles fluorées, telles que le nonafluorométhoxybutane le nonafluorométhoxybutane, le décafluoropentane, le tétradécafluorohexane, le dodecafluoropentane et leurs mélanges.

Une phase huileuse selon l'invention peut comprendre en outre, mélangés à ou solubilisé dans l'huile, d'autres corps gras.

- 20 Un autre corps gras pouvant être présent dans la phase huileuse peut être, par exemple :
 - un acide gras choisi parmi les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ;
 25 - une cire choisi parmi les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ;
 30 - une gomme choisie parmi les gommes de silicone (diméthiconol),
 - un composé pâteux, comme les composés siliconés polymériques ou non, les esters d'un glycérol oligomère, le propionate d'arachidyle, les triglycérides d'acides gras et leurs dérivés,
 - et leurs mélanges.

- 35 De façon préférentielle, la phase huileuse globale, en incluant toutes les substances lipophiles de la composition susceptibles d'être solubilisés dans cette même phase, représente de 5 à 95% en poids, et préférentiellement de 10 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

40

PHASE AQUEUSE

Les compositions selon l'invention comprennent au moins une phase aqueuse.

- 45 La phase aqueuse contient de l'eau, et éventuellement d'autres solvants organiques solubles ou miscibles dans l'eau.

- Une phase aqueuse convenant à l'invention peut comprendre, par exemple, une eau choisie parmi une eau de source naturelle, telle que l'eau de La Roche-Posay,
 50 l'eau de Vittel, ou les eaux de Vichy, ou une eau florale.

Les solvants solubles ou miscibles dans l'eau convenant à l'invention comprennent les monoalcools à chaîne courte par exemple en C1-C4 comme l'éthanol, l'isopropanol ; les diols ou les polyols comme l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le pentylèneglycol, l'hexylèneglycol, le diéthylèneglycol, le dipropylène glycol, le 2-éthoxyéthanol, le diéthylène glycol monométhyléther, le triéthylène glycol monométhyléther, le glycérol, et le sorbitol, et leurs mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation, on pourra utiliser plus particulièrement l'éthanol, le propylèneglycol, la glycérine, et leurs mélanges.

Selon une forme particulière de l'invention, la phase aqueuse globale, en incluant toutes les substances hydrophiles de la composition susceptibles d'être solubilisés dans cette même phase, représente de 5 à 95% en poids, et préférentiellement de 10 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les agents photoprotecteurs, les polymères autres que ceux de l'invention, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires, de compositions de soin ou de maquillage en particulier sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les polyoléfinés, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier la rémanence à l'eau, la stabilité, attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

5 Ces compositions 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, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

10 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), FR2315991 et FR2416008).

15 La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, photoprotection quotidienne ou comme composition antisolaire, ou comme produit de maquillage.

20 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de poudre, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

25 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

35 Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, , comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

40 A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 40 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 60% en poids, de préférence de 10 à 40% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 10% en poids, de préférence de 2 à 5% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

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 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, 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.

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé cosmétique non-thérapeutique de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique consistant à appliquer sur la surface de ladite matière kératinique au moins une composition selon l'invention telle que définie ci-dessus.

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 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 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 4,850,517.

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

ENSEMBLE

Selon un autre aspect, l'invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant :

- i) un récipient délimitant un ou plusieurs compartiment(d), ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture et étant éventuellement non étanche; et
- ii) une composition de maquillage et/ou de soin conforme à l'invention disposée à l'intérieur du ou desdits compartiment(s).

Le récipient peut par exemple être sous forme d'un pot ou d'un boîtier.

L'élément de fermeture peut être sous forme d'un couvercle comprenant un capot monté déplaçable par translation ou par pivotement relativement au récipient logeant la ou lesdites compositions de maquillage et/ou de soin.

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 composition.

EXEMPLES :

Exemple de préparation du polymère 1:

Détermination du poids moléculaire par chromatographie par perméation de gel (GPC) :

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

L'échantillon préparé a été analysé en utilisant deux colonnes polypore 300 x 7,5 mm (fabriquées par Agilent Technologies, un système chromatographique Waters 2695, une phase mobile tétrahydrofurane et une détection par indice de réfraction. L'échantillon a été filtré sur filtre Nylon 0,45 µm avant d'être injecté dans le chromatographe liquide. Les standards utilisés pour l'étalonnage sont les standards Easi Vial narrow polystyrène (PS) de chez Agilent Technologies. Des standards de polystyrène allant de 2.520.000 à 162 Daltons ont été utilisés pour l'étalonnage.

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

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

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

Copolymère acrylate de béhényle / acrylate de 2-hydroxyéthyle (Polymère 1) : Dans un flacon à 4 cols équipé d'un agitateur à lame latérale, d'un thermomètre interne, deux entonnoirs, un condensateur à reflux, et une extension pour deux autres cols, 175 g acrylate de béhényle, 25 g d'acrylate de 2-hydroxyéthyle et 0,4 g de 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile (Akzo Nobel) ont été ajoutés pendant 60 minutes à 80 °C dans 40 g d'isopropanol sous agitation après avoir éliminé l'oxygène du système à l'aide d'une purge d'azote pendant 20 minutes. Le mélange a été agité à 80 °C pendant 3 heures. Puis le solvant a été éliminé par distillation sous vide, puis on a ajouté 1 g de peroxyde de dilauryle et la réaction a été

poursuivie pendant 60 minutes à 110 °C. L'étape a été répétée. Le mélange a ensuite été refroidi à 90 °C et un jet d'eau déminéralisée a été ajouté puis on a agité. L'eau a été éliminée par distillation sous vide.

Poids moléculaire : $M_n = 7300$ g/mol , $M_w = 21000$, $M_w/M_n = 2,8$

5 Point de fusion : 65 °C

Exemples de formulation

EXEMPLES 1 à 8

10

Pour chaque composition, on a étudié la stabilité dans le temps à différentes températures et/ou on a évalué l'aspect sensoriel pendant et après son application sur la peau.

15

Etude de la stabilité dans le temps à différentes températures

La stabilité est étudiée dans le temps en observant l'évolution de la composition en ce qui concerne son aspect macroscopique, son aspect microscopique, à différentes températures telles que la température ambiante (TA), 4 °C, 45 °C.

20

On a préparé les compositions suivantes

	Nom INCI	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5*	Ex 6*	Ex 7*	Ex 8*
A1	BEHENYL ALCOHOL (and) GLYCERYL STEARATE (and) DISODIUM ETHYLENE DICOCAMIDE PEG-15 DISULFATE (and) GLYCERYL STEARATE CITRATE	3	3	3	3	3	3	3	3
A1	CETYL ALCOHOL	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
A1	OCTOCRYLENE	5	5	5	5	5	5	5	5
A1	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	5	5	5	5	5	5	5	5
A1	ETHYLHEXYL SALICYLATE	5	5	5	5	5	5	5	5
A1	CAPRYLYL GLYCOL	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
A2	PHENOXYETHANOL	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
B	DISODIUM EDTA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C	AMMONIUM POLYACRYLOYLDIMETHYL TAURATE (HOSTACERIN AMPS®)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
C	XANTHAN GUM	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
A1	Copolymère acrylate de béhényle / acrylate de 2-hydroxyéthyle (Polymère 1) tel que synthétisé précédemment					2	2	2	2

A1	Polyacrylate de stéaryle (IPA-13-1)	2	2	2	2				
D	METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL (and) POLYGLYCERYL-10 LAURATE (concentration en matière active)	6	3	1		6	3	1	
D	METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL (and) DECYL GLUCOSIDE (TINOSORB M) (concentration en matière active)				6				6
B	EAU (qsp)	100%	100	100	100	100	100	100	100

MODE OPERATOIRE :

- 5 Solubiliser les matières premières de la phase grasse (A1) à 75/80°C.
Solubiliser les matières premières de la phase aqueuse (B) à TA.
Ajouter le phenoxyethanol (A2) dans A1 juste avant la mise en émulsion.
A 65°C, émulsionner B dans (A1 + A2), turbine (3000t/min) + pales pendant 10
- 10 min.
Ajouter les gélifiants (C), turbine (3000t/min) + pales pendant 10 min.
Ajouter le reste d'eau (D), turbine (3000t/min) + pales pendant 10 min en commençant à refroidir à TA.
Poursuive le refroidissement sous pâles.
- 15 A TA, ajouter le filtre insoluble (E) puis turbiner à 3000t/min . ensuite on agite sous pales pendant 5min.

Résultats

- 20 On a comparé les propriétés de glissant à l'application et de douceur après application pour chacune des compositions à concentration en filtre équivalente.

composition	Ex 1	Ex 5*
Glissant à l'application	1	2
Douceur après application	2	3

composition	Ex 2	Ex 6*
Glissant à l'application	1	2

Douceur après application	3	4
---------------------------	---	---

composition	Ex 3	Ex 7*
Glissant à l'application	2	3
Douceur après application	4	5

composition	Ex 4	Ex 8*
Glissant à l'application	1	2
Douceur après application	2	3

- 5 Les compositions comprenant un filtre insoluble et un polymère b) selon l'invention présentent des propriétés cosmétiques améliorées.

EXEMPLES 9 à 14

10

Nom INCI UE	Ex 9	Ex 10	Ex 11	Ex 12*	Ex 13*	Ex14*
HOMOSALATE	7	7	7	7	7	7
OCTOCRYLENE	5	5	5	5	5	5
BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	5	5	5	5	5	5
ETHYLHEXYL SALICYLATE	5	5	5	5	5	5
ETHYLHEXYL TRIAZONE	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
C12-15 ALKYL BENZOATE	4	4	4	4	4	4
CAPRYLYL GLYCOL	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
PHENOXYETHANOL	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
DISODIUM EDTA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ACRYLATES COPOLYMER	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
TRIETHANOLAMINE	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
AMMONIUM ACRYLOYLDIMETHYLTAAURATE/VP COPOLYMER	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Copolymère acrylate de b�������� / acrylate de 2-hydroxy��������				3	3	3

(Polymère 1) tel que synthétisé précédemment						
Polyacrylate de stéaryle (IPA-13-1)	3	3	3			
METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL (and) POLYGLYCERYL-10 LAURATE (concentration en matière active)	6	3	1	6	3	1
AQUA (qsp)	100	100	100	100	100	100

*Exemple selon l'invention

MODE OPERATOIRE

5

Solubiliser les MP de la phase grasse (A1) à 75/80°C.

Solubiliser les matières premières de la phase aqueuse (B) à TA à 65°C

Ajouter le phenoxyethanol (A2) dans A1 juste avant la mise en émulsion.

A 65°C, émulsionner (A1+A2) dans B, turbine (3000t/min) + pales pendant 10

10 min.

Ajouter le gélifiant (C), turbine (3000t/min) + pales pendant 10 min.

Lancer le refroidissement à TA en laissant la turbine (2000t/min) et les pâles jusqu'à T<40°C.

A TA, ajouter le filtre insoluble (D), turbine (3000t/min) + pales pendant 5min.

15

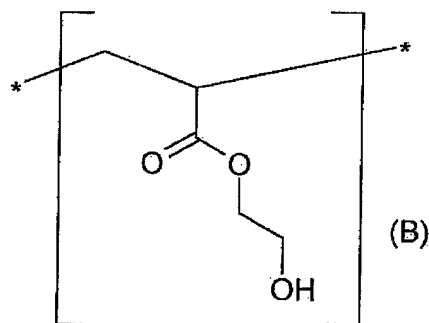
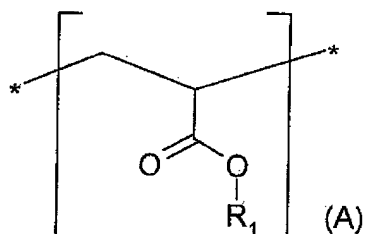
RESULTATS

	Ex 9	Ex 10	Ex 11	Ex 12*	Ex 13*	Ex 14*
Aspect macroscopique 24H	Granuleux	Granuleux	Granuleux	Crème lisse	Crème lisse	Crème lisse
Aspect microscopique 24H	Emulsion cassée	Emulsion cassée	Emulsion cassée	Emulsion fine et homogène	Emulsion fine et homogène	Emulsion fine et homogène
Evolution à 2 mois TA et 45°	Emulsion cassée	Emulsion cassée	Emulsion cassée	Emulsion fine et homogène	Emulsion fine et homogène	Emulsion fine et homogène

Les compositions selon l'invention sont stables contrairement aux compositions ne contenant le polymère b) selon l'invention.

REVENDECATIONS

1. Composition notamment cosmétique, comportant au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV comprenant au moins un filtre UV organique insoluble a), caractérisée par le fait qu'elle comprend en plus au moins un polymère b) comprenant des unités monomériques de formules (A) et (B) :



dans lesquelles :

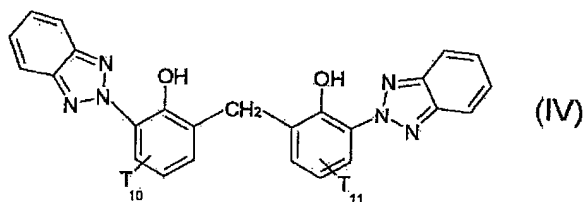
- R1 , indépendamment l'un de l'autre, est choisi parmi les radicaux alkyle ou alkylène,
- et
- au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle, le pourcentage en poids se rapportant à la somme de tous les groupes R1 présents dans le polymère,
- et
- le ratio pondéral de la somme de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

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que dans le polymère b) R1 consiste en des radicaux alkyle, de préférence en des radicaux alkyle en C16-C22, et plus préférentiellement en des radicaux béhényle (en C22).

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisée en ce que dans le polymère b) au moins 70 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle, préférentiellement au moins 80 % en poids, et plus préférentiellement au moins 90 % en poids.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que dans le polymère b) tous les groupes R1 sont des radicaux béhényle.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que dans le polymère b) le ratio pondéral de la somme de toutes les unités acrylate d'hydroxyéthyle sur la somme de toutes les unités acrylates portant le groupe R1 va de 1:15 à 1:1, préférentiellement va de 1:10 à 1:4.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle les unités polymériques présentes dans le polymère b) consistent en les unités (A) et (B) décrites dans l'une quelconque des revendications 1 à 5.
7. Composition, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le polymère b) a un poids moléculaire moyen en nombre M_n allant de 5 000 à 9000 g/mol.
8. Composition, selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le polymère b) a une température de fusion allant de 60 °C à 69 °C, et préférentiellement allant de 63 °C à 67 °C.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le ou les polymères b) peuvent être présents dans la composition en une quantité de matière active allant de 0,1 % à 10 % en poids, de préférence de 0,2 à 4 % en poids par rapport au poids total de la composition.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le filtre UV organique insoluble est sous forme de particules de taille moyenne allant de 0,01 à 5 μm et plus préférentiellement de 0,01 à 2 μm et plus particulièrement de 0,020 à 2 μm .
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le filtre UV organique insoluble est choisi parmi les filtres UV organiques du type oxalanilide, du type triazine, du type benzotriazole ; du type amide vinylique ; du type cinnamide ; du type comportant un ou plusieurs groupements benzazole et/ou benzofuranne, benzothiophène ou du type indole ; du type aryl vinylène cétone ; du type dérivé de phénylène bis-benzoxazinone, du type dérivé amide, sulfonamide ou carbamate d'acrylonitrile ou leurs mélanges.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le filtre UV organique insoluble est choisi parmi :
- (i) les triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles en particulier la 2,4,6-tris(di-phenyl)-triazine et/ou la 2,4,6-tris(ter-phenyl)-triazine ;
- (ii) les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (IV) suivante :



dans laquelle les radicaux T_{10} et T_{11} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1 - C_4 , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou un reste aryle ;
(iii) et leurs mélanges.

5

13. Composition selon la revendications 12, caractérisée en ce que le composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (IV) est sous forme de dispersion aqueuse de particules de taille moyenne des particules qui varie de 0,01 à 5 μ m, et plus préférentiellement de 0,01 à 2 μ m, et plus particulièrement de 0,020 à 2 μ m, en présence d'au moins un tensioactif de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité ($C_6H_{10}O_5$) et varie de 1,4 à 1,6.

10

14. Composition selon la revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que le composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (IV) est sous forme de dispersion aqueuse de particules de taille moyenne allant de 0,02 à 2 μ m, et plus préférentiellement de 0,01 à 1,5 μ m, et plus particulièrement de 0,02 à 1 μ m en présence d'au moins un mono-(C_8 - C_{20})alkyl-ester de polyglycérol ayant un degré de polymérisation de glycérol d'au moins 5.

20

15. Composition selon la revendications 14, caractérisée en ce que le mono-(C_8 - C_{20})alkyl-ester de polyglycérol est choisi parmi le caprate de décaglycéryle, le laurate de décaglycéryle, le myristate de décaglycéryle, l'oléate de décaglycéryle, le stéarate de décaglycéryle, l'isostéarate de décaglycéryle, le caprate d'hexaglycéryle, le laurate d'hexaglycéryle, le myristate d'hexaglycéryle, l'oléate d'hexaglycéryle, le stéarate d'hexaglycéryle, l'isostéarate d'hexaglycéryle, le caprate de pentaglycéryle, le laurate de pentaglycéryle, le myristate de pentaglycéryle, l'oléate de pentaglycéryle, le stéarate de pentaglycéryle, l'isostéarate de pentaglycéryle et plus particulièrement parmi le caprate de décaglycéryle et le laurate de décaglycéryle.

30

16. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que la quantité de composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (IV) dans la dispersion aqueuse varie de 10 à 60% en poids, et plus préférentiellement de 30 à 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

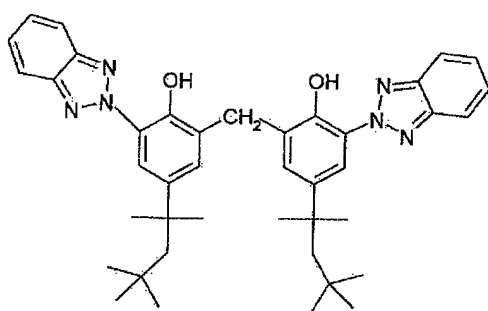
35

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisée en ce que le rapport en poids composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole)/mono-(C_8 - C_{20})alkylester de polyglycérol varie de 0,05 à 0,5, et plus préférentiellement de 0,1 à 0,3.

40

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisée en ce que le composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (IV) sous forme de dispersion aqueuse est le composé 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] de structure suivante :

45



composé (a)

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que le ou les filtres UV organiques insolubles de l'invention sont présents à une concentration en matière active allant de 0,1 et 15 % en poids; et plus particulièrement de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un filtre UV organique soluble actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B et/ou un filtre UV inorganique.
21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les filtres UV organiques solubles sont choisis notamment parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène ; les 4,4-diarylbutadiènes et leurs mélanges.
22. Composition selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisée en ce que les filtres UV organiques solubles sont choisis parmi :
- Ethylhexyl Salicylate,
 - Butyl Methoxydibenzoylmethane,
 - Ethylhexyl Methoxycinnamate,
 - Octocrylene,
 - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
 - Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,.
 - Benzophenone-3,
 - Benzophenone-4,
 - Benzophenone-5,
 - 4-Methylbenzylidene camphor,
 - Benzimidazilate,
 - Anisotriazine,
 - Ethylhexyl triazone,
 - Diethylhexyl Butamido Triazone,
 - Drometrisole Trisiloxane,
- et leurs mélanges.
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédente, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi

- les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les agents photoprotecteurs, les polymères autres que ceux de l'invention, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.
- 5
- 10 24. Procédé cosmétique non-thérapeutique de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique comprenant l'application sur la surface de ladite matière kératinique d'au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.
- 15 25. Procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant l'application sur la surface de la peau d'au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 23.
- 20 26. Procédé cosmétique non-thérapeutique pour prévenir et/ou traiter les signes du vieillissement d'une matière kératinique l'application sur la surface de la matière kératinique d'au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 23.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2007/264204 A1 (LEMMA S; LIMA S; NOOR M; NOUR M) 15 novembre 2007 (2007-11-15)

EP 3 235 839 A1 (SHISEIDO CO LTD [JP]; GOO CHEMICAL CO LTD [JP]) 25 octobre 2017 (2017-10-25)

US 4 128 635 A (HASE BRIGITTE ET AL) 5 décembre 1978 (1978-12-05)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT