(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 142 897***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 13131**

(51) Int Cl[8] : ***A 61 K 8/73*** *(2023.01), A 61 K 8/362, 8/55, 8/49, 8/46, 8/29, 8/06, A 61 Q 17/04*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 09.12.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 14.06.24 Bulletin 24/24.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

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

(72) **Inventeur(s) :** MARTIN Caroline, PORTE Thibaud et MICHEL Chloé.

(73) **Titulaire(s) :** L'OREAL SA.

(74) **Mandataire(s) :**

(54) **Composition comprenant un filtre organique hydrodispersible et au moins un complexe polyionique contenant un polysaccharide cationique et un acide non polymérique ayant au moins 3 valeurs de pKa et/ou l'un de ses sels.**

(57) TITRE : Composition comprenant un filtre organique hydrodispersible et au moins un complexe polyionique contenant un polysaccharide cationique et un acide non polymérique ayant au moins 3 valeurs de pKa et/ou l'un de ses sels

La présente invention concerne une composition, et en particulier une composition cosmétique ou dermatologique, comprenant au moins un filtre UV organique hydrodispersible et au moins un complexe polyionique contenant au moins un polysaccharide cationique et au moins un acide non polymérique ayant au moins trois valeurs de pKa et/ou l'un de ses sels.

FR 3 142 897 - A1

Description

Titre de l'invention : Composition comprenant un filtre organique hydrodispersible et au moins un complexe polyionique contenant un polysaccharide cationique et un acide non polymérique ayant au moins 3 valeurs de pKa et/ou l'un de ses sels

[0001] La présente invention concerne une composition, et en particulier une composition cosmétique ou dermatologique, comprenant au moins un filtre UV organique hydrodispersible et au moins un complexe polyionique contenant au moins un polysaccharide cationique et au moins un acide non polymérique ayant au moins trois valeurs de pKa et/ou l'un de ses sels.

Domaine technique

[0002] 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.

[0003] 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 (taches brunes, hétérogénéité du teint).

[0004] 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.

[0005] De nombreuses compositions photo-protectrices ont été proposées à ce jour pour remédier aux effets induits par les rayonnements UVA et/ou UVB. Elles contiennent généralement des filtres UV organiques et/ou des filtres UV inorganiques qui fonctionnent selon leur propre nature chimique et selon leurs propres propriétés par absorption, réflexion, ou diffusion des rayonnements UV. Elles contiennent généralement des mélanges de filtres organiques liposolubles et/ou de filtres UV hydrosolubles associés à des pigments d'oxyde métallique comme le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc.

[0006] De nombreuses compositions cosmétiques destinées à limiter l'assombrissement de

la peau, améliorer la couleur et l'homogénéité du teint ont été proposées à ce jour. Il est bien connu dans le domaine des produits solaires, que de telles compositions peuvent être obtenues en utilisant des filtres UV, et en particulier des filtres UVB. Certaines compositions peuvent également contenir des filtres UVA. Ce système filtrant doit couvrir la protection UVB dans le but de limiter et contrôler la néo-synthèse de mélanine favorisant la pigmentation globale, mais doit aussi couvrir la protection UVA afin de limiter et contrôler l'oxydation de la mélanine déjà existante conduisant à l'assombrissement de la couleur de la peau.

[0007] Par ailleurs, l'utilisation d'un film réalisé à partir d'un complexe polyionique à des fins cosmétiques est proposée dans, par exemple, WO 2013/153678 et JP-A-2014-227389. Le film divulgué dans WO 2013/153678 et JP-A-2014-227389 peut fournir certains effets cosmétiques.

[0008] Cependant, une dispersion comprenant un complexe polyionique n'est pas toujours stable. En particulier, une dispersion comprenant un complexe polyionique a tendance à être instable à une température élevée telle que 45 °C ou plus. Si la dispersion est instable, le complexe polyionique a tendance à précipiter et, par conséquent, la dispersion peut provoquer une séparation de phase.

[0009] Afin d'améliorer la stabilité d'une dispersion comprenant un complexe polyionique, il a été montré que l'utilisation d'au moins un polysaccharide cationique est efficace. Par exemple, en tant que polymère cationique, un polysaccharide cationique peut être utilisé. En variante, un polysaccharide cationique peut être ajouté à une combinaison d'un polymère anionique et d'un polymère cationique.

[0010] À la suite de recherches supplémentaires, il a été découvert qu'un polysaccharide cationique peut être utilisé seul avec au moins un agent de réticulation choisi parmi les acides non polymériques ayant trois groupes acides ou plus et leurs sels pour former un gel qui est un gel réticulé dynamiquement et ioniquement, qui est abrégé en gel DIC. Le gel DIC qui est de préférence sous forme de particules peut également former des films insolubles résistant à l'eau.

[0011] Par ailleurs, les nombreuses formulations photoprotectrices développées à ce jour peuvent posséder une structure fluide ou une structure solide.

[0012] En particulier, il est connu des compositions photoprotectrices possédant une texture particulièrement fluide, qui peuvent se présenter sous forme d'émulsion, par exemple sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile ou d'une émulsion multiple.

[0013] Ce type de compositions est particulièrement apprécié au regard des sensations de fraîcheur et de légèreté qu'il procure à l'application.

[0014] Toutefois, ces compositions à texture très fluide peuvent poser problème en terme de stabilité. Elles peuvent avoir tendance à déphaser rapidement (séparation de la phase aqueuse et de la phase grasse). On peut également observer une décantation des

particules solides contenues dans la composition et un relargage huileux. On connaît de la demande FR A 2686510 l'utilisation de tensioactifs de type alkyl dimethicone copolyols pour stabiliser des émulsions eau-dans-huile fluides. D'autres compositions à texture fluides peuvent nécessiter une agitation avant emploi afin notamment de ré-homogénéiser l'émulsion ou disperser à nouveau la phase pulvérulente qu'elles contiennent. Ainsi, ces compositions fluides présentent en général à l'application un « play-time » relativement court.

[0015] Au sens de l'invention, on entend par « play-time » la période plus ou moins longue durant laquelle une composition peut être apte à être appliquée facilement et efficacement, avec un dépôt homogène n'impactant pas l'efficacité du produit.

[0016] Comme précisé précédemment, l'utilisation de ce type de composition implique dans un premier temps que l'utilisatrice recrée, par agitation, une homogénéité dans la composition avant l'utilisation. La composition est ensuite généralement appliquée et étalée avec les doigts. L'application d'une composition dont la structure macroscopique et microscopique ne serait pas suffisamment homogène peut laisser sur la peau une sensation de gras, particulièrement inconfortable pour l'utilisateur, et en outre, ne permet généralement pas de conduire à une protection de la peau à l'encontre des rayonnements UV qui soit satisfaisante, notamment en terme d'homogénéité.

[0017] Ainsi, il subsiste le besoin d'obtenir un temps d'application ou « play-time » plus important pour ce type de formulation, et ainsi une stabilité améliorée dans le temps.

Exposé de l'invention

[0018] La Demanderesse a découvert qu'une composition comprenant au moins un filtre UV organique hydrodispersible et un complexe polyionique contenant au moins un polysaccharide cationique et au moins un agent de réticulation choisi parmi les acides non polymériques ayant au moins trois valeurs de pKa et leurs sels présente une stabilité améliorée, une bonne efficacité de filtration solaire, une bonne cosméticité et de bonnes propriétés filmogènes.

[0019] Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé une composition, notamment cosmétique ou dermatologique, comprenant au moins un filtre UV organique hydrodispersible et au moins un complexe polyionique contenant au moins un polysaccharide cationique et au moins un agent de réticulation choisi parmi les acides non polymériques ayant au moins trois valeurs de pKa et leurs sels.

[0020] Cette composition permet notamment d'obtenir un produit solaire qui présente de bonnes propriétés filmogènes tout en présentant une stabilité améliorée et en conduisant à une bonne protection contre le rayonnement ultra-violet.

[0021] Par ailleurs, la composition conforme à l'invention présente une bonne cosméticité,

celle-ci étant notamment non grasse et non collante.

[0022] La présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un filtre UV organique hydrodispersible pour stabiliser une composition comprenant au moins un complexe polyionique contenant au moins un polysaccharide cationique et au moins un agent de réticulation choisi parmi les acides non polymériques ayant au moins trois valeurs de pKa et leurs sels.

[0023] La présente invention concerne également 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.

[0024] 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 d'au moins une composition telle que définie précédemment.

[0025] 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.

[0026] La composition conforme à l'invention présente une bonne stabilité. Cette stabilité peut être évaluée macroscopiquement et/ou microscopiquement, après stockage durant une semaine, un mois, ou deux mois, à température ambiante (25 °C), à 4 °C, à 45 °C, ou à 55 °C. Dans le cadre de l'invention, une composition stable conserve généralement son agrément et sa signature sensorielle lors de l'application au cours du temps. Plus précisément, la stabilité d'une composition peut s'évaluer qualitativement par exemple par l'absence de phénomène de déphasage ou d'apparition de cristaux, ou quantitativement à travers le suivi de l'évolution de paramètres tels que la viscosité ou le pH. En particulier, lorsque la composition est fluide, la stabilité s'apprécie également par la mesure du « play-time » qui doit être suffisamment long pour ce type de galénique, notamment un temps au moins égal à 5 minutes, pour permettre l'application de la composition sous sa forme homogène.

[0027] Au sens de la présente invention, on entend par « *SPF* » (Sun Protection Factor en langue anglaise) : le facteur de protection solaire, qui mesure le niveau de protection contre les UVB. La valeur du SPF correspond au rapport entre la durée minimale qu'il faut pour obtenir un coup de soleil avec une composition antisolaire et celle sans produit. Plus précisément, le terme « *SPF* » est défini dans l'article *A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum*, J. Soc. Cosmet. Chem., 40, 127-133 (Mai/Juin 1989).

[0028] L'évaluation du SPF (Sun Protection Factor) peut être réalisée in vitro au spectro-

photomètre Labsphere®. La plaque est le matériel sur lequel est appliquée la composition anti-solaire. Pour ce protocole, les plaques de polyméthylméthacrylate (PMMA) se sont avérées idéales.

[0029] L'évaluation du facteur de protection Sun Protection Factor (SPF) des compositions peut également être effectuée in-vivo selon le protocole ISO/EN 24444 « Cosmetics-Sun protection test methodes-In-vivo determination of the sun protection factor (SPF) (2010) ».

[0030] Au sens de la présente invention, on entend par « *PPD* » (Persistent Pigment Darkening en langue anglaise) : l'indice caractérisant la protection vis à vis des UVA. En particulier, le « *PPD* » mesure la couleur de la peau observée 2 à 4 heures après une exposition aux UVA. Cette méthode est adoptée depuis 1996 par la *Japanese Cosmetic Industry Association* (JCIA) en tant que procédure officielle de test pour l'étiquetage UVA des produits et est fréquemment utilisée par les laboratoires de tests en Europe et aux Etats-Unis ; (Japan Cosmetic Industry Association Technical Bulletin. Measurement Standards for UVA protection efficacy. Issued November 21, 1995 and effective of January 1, 1996).

[0031] D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

[0032] La composition selon l'invention est destinée à une application topique et contient donc un milieu physiologiquement acceptable. On entend ici par « milieu physiologiquement acceptable » un milieu compatible avec les matières kératiniques.

[0033] Dans le cadre de la présente invention, on entend notamment par « matière kératinique » la peau, le cuir chevelu, les fibres kératiniques telles que les cils, les sourcils, les cheveux, et les poils, les ongles, les muqueuses telles que les lèvres, et plus particulièrement la peau et les muqueuses (corps, visage, contour des yeux, paupières, lèvres, de préférence corps, visage et lèvres).

[0034] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de … à … ».

[0035] Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».

[0036] 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.

[0037] Par « filtre organique UVA » on entend toute molécule chimique organique capable d'absorber au moins les rayonnements UVA dans la gamme des longueurs d'onde comprise entre 320 et 400 nm ; ladite molécule pouvant également absorber en plus les

rayonnements UVB dans la gamme des longueurs d'onde comprise entre 280 et 320 nm.

[0038] Par « filtre organique UVB », on entend toute molécule chimique organique capable d'absorber exclusivement les rayonnements UVB dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm.

Description détaillée de l'invention

Filtres UV organiques hydrodispersibles

[0039] La composition conforme à l'invention comprend au moins un filtre UV organique hydrodispersible.

[0040] Par « filtre organique hydrodispersible », on entend tout filtre organique capable de former dans une phase aqueuse liquide une suspension homogène de particules de taille moyenne en volume inférieure à 100 microns. La taille moyenne en volume est déterminée par granulométrie à diffraction laser.

[0041] Parmi les filtres organiques hydrodispersibles, on peut citer les filtres suivants.

[0042] Composés benzophénone :

1,1'-(1,4-piperazinediyl)bis[1-[2-[4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl]phenyl]-methanone (CAS 919803-06-8) tel que décrit dans la demande WO2007/071584 ; ce composé étant avantageusement utilisé sous forme micronisée (taille moyenne en volume 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,

[0043] Composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) :

Methylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol

sous forme d'une dispersion aqueuse de particules micronisées ayant une taille moyenne en volume 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 alkylpolyglycoside de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité ($C_6H_{10}O_5$) et varie de 1,4 à 1,6 telle que les dispersions aqueuses décrites dans le brevet GB-A-2 303 549, notamment le produit vendu sous le nom commercial « TINOSORB® M » par la société BASF, ou

sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules micronisées ayant une taille moyenne en volume 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 dégré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 telle que les dispersions aqueuses décrites dans la demande WO2009/063392, notamment le produit commercialisé sous la dénomination Tinosorb WPGL par la société BASF,

[0044] Composés triazine :

- Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine sous sa forme hydrodispersible de nom INCI Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (and) Acrylates/ C12-22 Alkyl Methacrylate Copolymer, sous le nom commercial TINOSORB® S LiteAqua par la société BASF,

- les filtres triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles utilisés 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 dispersion aqueuse, notamment la 2,4,6-tris(bi-phenyl)-triazine et la 2,4,6-tris(ter-phenyl)-triazine commercialisée sous la dénomination TINOSORB® A2B par la société BASF et qui est reprise dans les demandes de brevet WO06/035000, WO06/034982, WO06/034991, WO06/035007, WO2006/034992, WO2006/034985,

[0045] Composés benzoxazole :

Le 2-[4-(1,3-benzoxazol-2-yl)phényl]-1,3-benzoxazole, de numéro cas 904-39-2.

[0046] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité en matière active de filtres UV organiques hydrodispersibles présents dans la composition est comprise entre 0,01 % et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 % et 5 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 0,5 % et 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Filtres UV additionnels

[0047] La composition conforme à l'invention peut comprendre au moins un filtre UV additionnel différent des filtres UV organiques hydrodispersibles.

[0048] Le ou les filtres UV additionnels peuvent être choisis parmi les filtres UV organiques lipophiles, les filtres UV organiques hydrosolubles et les filtres UV inorganiques.

Filtres UV organiques lipophiles

[0049] Par "filtre organique lipophile" on entend tout composé organique cosmétique ou dermatologique filtrant les radiations UV susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire dans une phase grasse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase grasse liquide.

[0050] Les filtres organiques lipophiles sont notamment choisis parmi les composés cinnamiques ; les composés anthranilates ; les composés salicyliques, les composés dibenzoylméthane, les composés benzylidène camphre ; les composés benzophénone ; les composés β,β-diphénylacrylate ; les composés triazine ; les composés benzotriazole ; les composés benzalmalonate notamment ceux cités dans le brevet US5624663 ; les dérivés de benzimidazole ; les composés imidazolines ; les composés bis-benzoazolyle

tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US5,237,071, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les composés benzoxazole tels que décrits dans les demandes de brevet EP0832642, EP1027883, EP1300137 et DE10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d'α-alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les composés 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 et leurs mélanges.

[0051] De préférence, le ou les filtres organiques lipophiles sont choisis parmi les composés salicyliques, les composés dibenzoylméthane, les composés benzylidène camphre ; les composés benzophénone ; les composés triazine ; les composés benzotriazole ; et leurs mélanges.

[0052] Comme exemples d'agents photoprotecteurs organiques lipophiles, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI et/ou leur nom chimique.

[0053] Composés cinnamiques :

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial PARSOL® MCX par la société DSM Nutritional Products ;

Isoamyl p-Methoxycinnamate vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN E 1000 ® par la société Symrise,

Composés dibenzoylméthane :

[0054] Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial PARSOL® 1789 par la société DSM Nutritional Products,

[0055] Composés salicyliques :

Homosalate vendu sous le nom « Parsol® HMS » par la société DSM Nutritional Products,

Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN® OS » par la société Symrise,

[0056] Composés β,β-diphénylacrylate :

Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL® N 539 T » par la société BASF,

[0057] Composés benzophénone :

Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL® M 40 » par la société BASF,

Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate vendu sous le nom commercial « UVINUL® A Plus » ou en mélange avec l'ethylhexyl methoxycinnamate sous le nom commercial « UVINUL® A Plus B » par la société BASF,

[0058] Composés benzylidène camphre :

4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX® 6300 » par la société MERCK,

[0059] Composés phenyl benzotriazole :

Drometrizole Trisiloxane fabriqué sous le nom « MEXORYL® XL » par la société NOVEAL,

[0060] Composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) :

Methylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol notamment sous forme solide comme le produit vendu sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 ® » par la société FAIRMOUNT CHEMICAL,

[0061] Composés triazine :

- le 3,3'-(1,4-Phénylène)bis(5,6-diphényl-1,2,4-triazine), de nom INCI Phenylene Bis-Diphenyl triazine,
- Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine vendu sous le nom commercial «TINOSORB® S » par la société BASF,
- Ethylhexyl Triazone vendu notamment sous le nom commercial «UVINUL® T 150 » par la société BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB® HEB » par la société 3V SIGMA,
- 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),

[0062] Composés anthraniliques :

Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN® MA » par la société Symrise,

[0063] Composés benzalmalonate :

Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate comme le Polysilicone-15 vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX ®» par la société HOFFMANN LA ROCHE.

Filtres UV organiques hydrosolubles

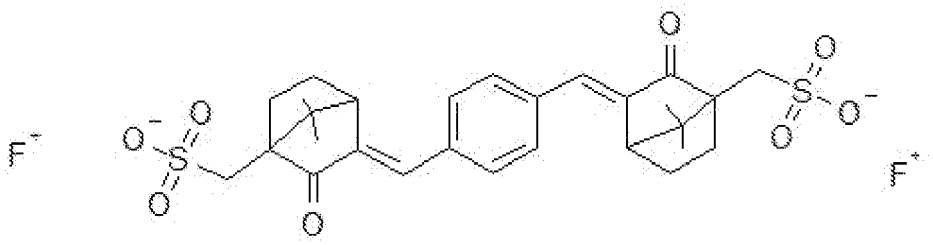
[0064] Par « filtre organique hydrosoluble », on entend tout filtre organique capable d'être totalement dissous sous forme moléculaire dans une phase aqueuse liquide, ou d'être dissous sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase aqueuse liquide.

[0065] Parmi les filtres UVA organiques hydrosolubles utilisables selon la présente invention, on peut citer l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) et ses différents sels, décrits

notamment dans les demandes de brevets FR-A-2528420 et FR-A-2639347. On peut notamment citer l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) tel que celui qui est fabriqué sous le nom « MEXORYL® SX » par la société NOVEAL,

[0066] Ces filtres répondent à la formule générale (I) suivante :

[Chem 1]



(I)

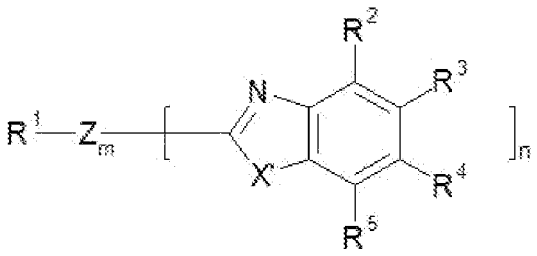
dans laquelle, F désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou encore un radical $NH(R_1)_3^+$ dans lequel les radicaux R_1, qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1 à C_4, ou encore un groupement Mn+, Mn+ désignant un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4, Mn+ désignant de préférence un cation métallique choisi parmi Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+} et Zr^{4+}. Il est bien entendu que les composés de formule (I) ci-dessus peuvent donner lieu à l'isomère "cis-trans" autour d'une ou plusieurs double(s) liaison(s) et que tous les isomères rentrent dans le cadre de la présente invention.

[0067] Parmi les filtres UVA organiques hydrosolubles utilisables selon la présente invention, on peut également citer les composés comportant au moins deux groupes benzoazolyle à groupes sulfoniques tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0669323.

[0068] Ils sont décrits et préparés selon les synthèses indiquées dans le brevet US 2,463,264 ainsi que dans la demande de brevet EP-A-0669323.

[0069] Les composés comportant au moins deux groupes benzoazolyle conformes à l'invention répondent à la formule générale (II) suivante :

[Chem 2]



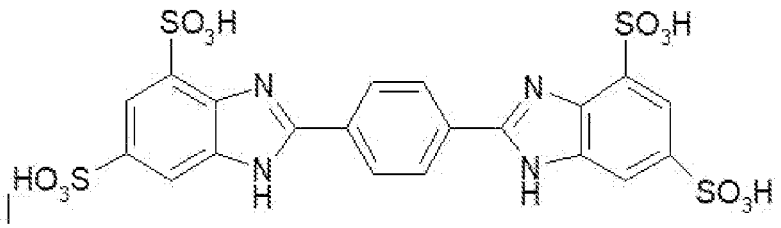
(II)

dans laquelle,

- Z représente un reste organique de valence (l + n) comportant une ou plusieurs doubles liaisons placées de telle sorte que qu'elle complète le système de doubles liaisons d'au moins deux groupes benzoazolyle tels que définis à l'intérieur des crochets pour former un ensemble totalement conjugué ;
- X' désigne S, O ou NR^6 ;
- R^1 désigne un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_{18}, un alcoxy en C_1 à C_4, un aryle en C_5 à C_{15}, un acyloxy en C_2 à C_{18}, un groupe SO_3Y ou COOY ;
- les radicaux R^2, R^3, R^4 et R^5, identiques ou différents, désignent un groupe nitro ou un radical R^1 ;
- R^6 désigne un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_4 ou un hydroxyalkyle en C_1 à C_4 ;
- Y désigne un atome d'hydrogène, Li, Na, K, NH_4, 1/2Ca, 1/2Mg, 1/3Al ou un cation résultant de la neutralisation d'un groupe acide libre par une base azotée organique ;
- m est 0 ou 1 ;
- n est un nombre de 2 à 6 ;
- l est un nombre de 1 à 4 ;
- sous réserve que l + n ne dépasse pas la valeur 6.

[0070] Parmi ces composés on préfèrera tout particulièrement l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phènylèn-3,3',5,5'-tétrasulfonique (nom INCI : Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate) ou l'un de ses sels de structure suivante vendu notamment sous la dénomination de « NEO HELIOPAN® AP » par la société Symrise :

[Chem 3]



[0071] De préférence, le filtre hydrosoluble capable d'absorber les UVA est l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) tel que celui qui est fabriqué sous le nom "MEXORYL SX" par NOVEAL.

[0072] Les filtres UVB organiques hydrosolubles utilisables selon la présente invention sont notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques hydrosolubles comme l'acide férulique ou acide 3-méthoxy-4-hydroxycinnamique ; les composés benzylidène camphre hydrosolubles ; les composés phenylbenzimidazole hydrosolubles ; les composés p-aminobenzoïques (PABA) hydrosolubles ; les composés salicyliques hy-

drosolubles, et leurs mélanges.

[0073] Comme exemples de filtres UVB organiques hydrosolubles, on peut citer les composés phényl benzimidazoles, tels que l'acide 2-phényl-1H-benzimidazole-5-sulfonique (nom INCI : phenylbenzimidazole sulfonic acid) vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232® » par MERCK.

[0074] La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un filtre hydrosoluble mixte capable d'absorber les UVA et les UVB.

[0075] Lorsque le filtre UV hydrosoluble est de type acide sulfonique, il est de préférence associé à une base organique, telle qu'une alcanolamine.

[0076] Par « alcanolamine », on entend un composé en C_2-C_{10} comprenant au moins une fonction amine, primaire, secondaire ou tertiaire, et au moins une fonction alcool, généralement primaire. A titre d'alcanolamine appropriée, on peut citer le 2-amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol (nom INCI : TROMETHAMINE) et la triéthanolamine.

Filtres UV inorganiques

[0077] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les compositions comprennent au moins un filtre UV inorganique.

[0078] Les filtres UV inorganiques pouvant être 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 entre 0,015 et 0,05 µm. Ils sont notamment décrits dans l'annexe VI mise à jour le 22/09/2021 du règlement européen des produits cosmétiques numéro 1223/2009, mais ne se limitent pas à cette liste.

[0079] Ils peuvent être notamment choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium ou leurs mélanges.

[0080] 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 CRODA, TAYCA, et MERCK.

[0081] Les pigments d'oxydes métalliques peuvent être enrobés ou non enrobés.

[0082] Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécanochimique 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.

[0083] Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés :

- de silice hydratée tels que le produit « MT-100WP » de la société TAYCA,
- de silice et d'oxyde de fer tels que le produit "SUNVEIL F®" de la société IKEDA,
- de silice et d'alumine tels que les produits " MT-500SA®" et " MT-100SA®" de la société TAYCA, "TIOVEIL™ AQ-N" de la société CRODA,
- d'alumine tels que les produits "TTO-55 (A)®" de la société ISHIHARA,
- d'alumine et de stéarate d'aluminium tels que les produits " MT-100TV®, MT-100Z®, MT-01®" de la société TAYCA, le produit "Solaveil™ CT100" de la société CRODA et le produit "Eusolex T-AVO®" de la société MERCK,
- de silice, d'alumine et d'acide alginique tel que le produit "MT-100AQ®" de la société TAYCA,
- d'alumine et de laurate d'aluminium,
- d'oxyde de fer et de stéarate de fer,
- d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc,
- de silice et d'alumine et traités par une silicone tels que les produits " MTY-500SAS®" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT-100SAS®" de la société TAYCA,
- de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traités par une silicone,
- de silice et traité par une silicone,
- d'alumine et traités par une silicone tels que les produits "TTO-55(S)®" de la société ISHIHARA,
- de triéthanolamine,
- d'acide stéarique tels que le produit "TTO-55 (C)®" de la société ISHIHARA,
- d'hexamétaphosphate de sodium,
- le TiO2 traité par l'octyl triméthyl silane,
- le TiO2 traité par un polydiméthylsiloxane,
- le TiO2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane,
- le TiO2 enrobé de triethylhexanoin, de stéarate d'aluminium, d'alumine vendu sous la dénomination commerciale « Solaveil™ CT-200 » de CRODA,
- le TiO2 enrobé de stearate d'aluminium, d'alumine et de silicone vendu sous la dénomination commerciale « Solaveil™ CT-12W » de CRODA,
- le TiO2 enrobé de lauroyl lysine,
- le TiO2 enrobé de C9-C15 fluoroalcohol phosphate et d'hydroxyde d'aluminium.

[0084] On peut également citer les pigments de TiO2 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 TiO2 dopées au manganèse dans le triglycéride d'acide caprique/caprylique en présence de TRI-PPG-3 MYRISTYLETHER CITRATE et de POLYGLYCERYL-3-POLYRICINOLEATE et de SORBITAN ISOSTERATE de nom INCI : TITANIUM DIOXIDE (and) TRI-PPG-3 MYRISTYLETHER CITRATE (and) POLYGLYCERYL-3 RICINOLEATE (and) SORBITAN ISOSTEARATE ou le produit vendu sous le nom commercial « OPTISOL™ OTP-1 » par la société CRODA.

[0085] Les pigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales " MT-500B" ou " MT-600B®", par la société Evonik sous la dénomination "DEGUSSA P 25".

[0086] Les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, sont par exemple :

- ceux commercialisés sous la dénomination "Z-COTE®" par la société BASF ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "NanoArc® Zinc Oxide" par la société Nanophase Technologies.

[0087] Les pigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple :

- ZnO enrobé par polymethylhydrogenesiloxane ;
- le « Solaveil™ CZ-100 » de CRODA dispersé dans C12-15 alkyl benzonate (INCI : Zinc Oxide (and) C12-15 Alkyl Benzoate (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Isostearic Acid) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination et "DAITOPERSION Zn-60VA®" par la société Daito Kasei (dispersions dans C9-12 alcane avec un agent dispersant) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "SPD-Z5®" par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane).

[0088] Les pigments d'oxyde de cérium non enrobés peuvent être par exemple ceux vendus sous la dénomination RHODIGARD® W185 par la société Solvay.

[0089] 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, ainsi que le mélange de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine.

[0090] Lorsque la composition conforme à l'invention comprend des filtres UV inor-

ganiques, les pigments d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés, sont particulièrement préférés.

[0091] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition est exempte de filtres inorganiques.

[0092] Par « exempte de filtres UV inorganiques », on entend, au sens de la présente invention, une quantité en filtres UV inorganiques inférieure 2 % en poids, de préférence inférieure à 1 % en poids, et encore plus préférentiellement inférieure à 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0093] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité totale en filtres UV dans la composition est comprise entre 0,5 % et 30 % en poids, de préférence entre 5 % et 25 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 10 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0094] Par « quantité totale en filtres UV » on entend au sens de la présente invention la somme des concentrations de chacun des filtres UV présents dans la composition, en particulier les filtres UV organiques hydrodispersibles, les filtres UV organiques lipophiles, les filtres UV organiques hydrosolubles, et les filtres UV inorganiques.

Complexes polyioniques

[0095] La composition conforme à l'invention comprend au moins un complexe polyionique contenant au moins un polysaccharide cationique et au moins un agent de réticulation choisi parmi les acides non polymériques ayant au moins trois valeurs de pKa et leurs sels.

[0096] La composition selon la présente invention comprend au moins un complexe polyionique. Deux types différents ou plus de complexes polyioniques peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de complexe polyionique ou une combinaison de différents types de complexes polyioniques peut être utilisé.

[0097] La quantité en complexes polyioniques dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence 0,05 % en poids ou plus, et plus préférentiellement 0,1 % en poids ou plus par rapport au poids total de la composition.

[0098] La quantité en complexes polyioniques dans la composition selon la présente invention peut être de 25 % en poids ou moins, de préférence 20 % en poids ou moins, et plus préférablement 15 % en poids ou moins par rapport au poids total de la composition.

[0099] La quantité en complexes polyioniques dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 25 % en poids, de préférence de 0,05 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement de 0,1 % à 15 %. en poids par rapport au poids total de la composition.

[0100] Ce qui précède signifierait que le complexe polyionique lui-même est amphiphile et

insoluble dans une matière grasse telle qu'une huile ou dans l'eau.

Polysaccharides cationiques

[0101] La composition selon la présente invention comprend au moins un polysaccharide cationique. Deux types différents ou plus de polysaccharides cationiques peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polysaccharide cationique ou une combinaison de différents types de polysaccharides cationiques peut être utilisé.

[0102] Le ou les polysaccharides cationiques ont une densité de charge positive. La densité de charge des polysaccharides cationiques peut être de 0,01 meq/g à 20 meq/g, de préférence de 0,05 à 15 méq/g, et plus préférablement de 0,1 à 10 meq/g.

[0103] Il peut être préférable que le poids moléculaire du ou des polysaccharides cationiques soit de 500 ou plus, de préférence de 1 000 ou plus, plus préférablement de 2 000 ou plus, et encore plus préférablement de 5 000 ou plus.

[0104] Sauf indication contraire dans la description, «poids moléculaire» signifie un poids moléculaire moyen en nombre.

[0105] Le ou les polysaccharides cationiques peuvent avoir au moins un groupement chargeable positivement et / ou chargé positivement choisi parmi les groupements amino primaires, secondaires ou tertiaires, les groupements ammonium quaternaires, un groupement guanidine, un groupement biguanide, un groupement imidazole, un groupe imino et un groupe pyridyle. Le terme «groupement amino» (primaire) désigne ici le groupe –NH2.

[0106] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins un polysaccharide cationique ayant au moins un groupement ammonium quaternaire.

[0107] Le ou les polysaccharides cationiques peuvent être des homopolymères ou des copolymères. Par «copolymères», on entend à la fois les copolymères obtenus à partir de deux types de monomères et ceux obtenus à partir de plus de deux types de monomères, tels que les terpolymères obtenus à partir de trois types de monomères.

[0108] Le ou les polysaccharides cationiques peuvent être choisis parmi les polysaccharides cationiques naturels et synthétiques.

[0109] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins un polymère cellulosique cationique. Des exemples non limitatifs de polymères cellulosiques cationiques sont les suivants.

[0110] (1) Les polymères cationiques de cellulose tels que les dérivés d'éther de cellulose comprenant un ou plusieurs groupements ammonium quaternaire décrits par exemple dans le brevet français n ° 1 492 597, tels que les polymères vendus sous les dénominations «JR» (JR 400, JR 125, JR 30M) ou «LR» (LR 400, LR 30M) par la société Dow Chemical. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammoniums quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un

époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

[0111] (2) Les polymères cellulosiques cationiques tels que les copolymères cellulosiques et les dérivés cellulosiques greffés avec au moins un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits par exemple dans le brevet US 4 131 576, comme les hydroxyalkylcelluloses, par exemple les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- et hydroxypropylcelluloses greffées notamment avec au moins un groupement choisi parmi le méthacryloyléthyltriméthylammonium, le méthacrylamidopropyltriméthylammonium, et le diméthyldiallylammonium. Les produits commerciaux correspondant à ces polymères comprennent par exemple les produits vendus sous les dénominations «Celquat® L 200» et «Celquat® H 100» par la société Akzo Novel.

[0112] (3) Les polymères de cellulose cationique ayant au moins un groupe ammonium quaternaire comprenant au moins une chaîne grasse, tel que des groupes alkyle, arylalkyle ou alkylaryle comprenant au moins 8 atomes de carbone. Il peut être préférable que les polymères cellulosiques cationiques soient des hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par au moins un groupement ammonium quaternaire comprenant au moins une chaîne grasse, tel que des groupements alkyle, arylalkyle ou alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou leurs mélanges. Les radicaux alkyles portés par le groupement ammonium quaternaire peuvent contenir de préférence de 8 à 30 atomes de carbone, notamment de 10 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence des groupes phényle, benzyle, naphtyle ou anthryle. Plus préférentiellement, le polymère de cellulose cationique peut comprendre au moins un groupe ammonium quaternaire comprenant au moins un groupe hydrocarboné en C8-C30. Comme exemples d'alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées à chaînes grasses en C8-C30, on peut citer les produits Quatrisoft LM 200, Quatrisoft LM-X 529-18-A, Quatrisoft LM-X 529-18B (alkyle en C12) et Quatrisoft LM-X 529-8 (Alkyle C18) ou Softcat Polymer SL100, Softcat SX-1300X, Softcat SX-1300H, Softcat SL-5, Softcat SL-30, Softcat SL-60, Softcat SK-MH, Softcat SX-400X, Softcat SX-400H, SoftCat SK-L, Softcat SK-M et Softcat SK-H, commercialisés par la société Dow Chemical, et les produits Crodacel QM, Crodacel, QL (alkyle en C12) et Crodacel QS (alkyle en C18) commercialisés par la société Croda.

[0113] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition comprend au moins un polysaccharide cationique choisi parmi le polyquaternium-4, le polyquaternium-10, le polyquaternium-24, le polyquaternium-67.

[0114] La quantité en polysaccharides cationiques dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence 0,05 % en poids ou plus, et plus préférablement 0,07 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.

[0115] La quantité en polysaccharides cationiques dans la composition selon la présente

invention peut être de 10 % en poids ou moins, de préférence 5 % en poids ou moins, et plus préférablement 1 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.

[0116] La quantité en polysaccharides cationiques dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,01 % à 5 % en poids, et plus préférentiellement de 0,05 % à 1% en poids, mieux de 0,07 % à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Agents de réticulation

[0117] La composition selon la présente invention comprend au moins un agent de réticulation choisi parmi les acides non polymériques ayant trois groupes acides ou plus et leurs sels. Deux types différents ou plus d'acides ayant trois groupes acides ou plus et/ou leurs sels peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'acide ayant trois groupes acides ou plus et/ou ses sels ou une combinaison de différents types d'acides ayant trois groupes acides ou plus et/ou leurs sels peut être utilisé. Au moins un des groupes acides de chacun de ces acides peut être sous la forme d'un sel. Tous les groupes acides de ces acides peuvent être sous forme de sels. Le terme «sel» dans la présente invention signifie un sel formé par addition d'une ou de plusieurs bases appropriées à l'acide ayant trois groupes acides ou plus, qui peut être obtenu à partir d'une réaction entre l'acide ayant trois ou plusieurs groupes acides avec la ou les bases selon les méthodes connues de l'homme du métier. Comme sel, on peut citer les sels métalliques, par exemple les sels de métal alcalin tel que Na et K, et les sels de métal alcalino-terreux tel que Mg et Ca, et les sels d'ammonium.

[0118] Le ou les agents de réticulation sont choisis parmi les acides non polymériques ayant trois groupes acides ou plus, de préférence parmi les acides organiques non polymériques ayant trois groupes acides ou plus. Le terme « non polymérique » signifie ici que l'agent de réticulation est une molécule de petite taille, ce qui inclut les oligomères constitués d'un petit nombre (généralement inférieur à dix) d'éléments identiques ou très semblables et les molécules qui ne sont pas obtenues par polymérisation de deux ou plusieurs monomères. Par conséquent, l'acide non polymérique, en particulier l'acide organique non polymérique, ne correspond pas à un acide obtenu par polymérisation d'un nombre supérieur ou égal à 10 monomères tel que l'acide polycarboxylique. De préférence, le poids moléculaire de l'acide non polymérique, en particulier de l'acide organique non polymérique, ayant trois groupes acides ou plus, est de 1000 ou moins, de préférence 800 ou moins, et plus préférablement 600 ou moins, mieux 400 ou moins.

[0119] Le ou les acides non polymériques ayant trois groupes acides ou plus, ou un sel de ceux-ci, peuvent être hydrophiles ou solubles dans l'eau.

[0120] Le ou les acides non polymériques ayant trois groupes acides ou plus peuvent avoir

trois groupes acides ou plus choisis parmi les groupes carboxylique, sulfurique, sulfonique, phosphonique, phosphorique, hydroxyle phénolique, et un mélange de ceux-ci. Le ou les acides non polymériques ayant trois groupes acides ou plus et leurs sels peuvent être choisis parmi les acides tricarboxyliques, les acides tétracarboxyliques, les acides pentacarboxyliques, les acides hexacarboxyliques, leurs sels et leurs mélanges.

[0121] Le ou les acides non polymériques ayant trois groupes acides ou plus et leurs sels peuvent être choisis parmi l'acide citrique, l'acide aconitique, l'acide phytique, l'EDTA, la glycyrrhizine, l'inositol triphosphate, l'inositol pentakisphosphate, le tripolyphosphate, l'adénosine triphosphate, et leurs sels. De préférence, le ou les acides non polymériques ayant trois groupes acide ou plus et leurs sels sont choisis parmi l'acide citrique, l'acide phytique, et leurs sels.

[0122] La quantité en acides non polymériques ayant trois groupes acides ou plus et leurs sels dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001 % en poids ou plus, de préférence 0,005 % en poids ou plus, et plus préférentiellement 0,01 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.

[0123] La quantité en acides non polymériques ayant trois groupes acides ou plus et leurs sels dans la composition selon la présente invention peut être de 10 % en poids ou moins, de préférence 5 % en poids ou moins, et plus préférentiellement 1 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.

[0124] La quantité en acides non polymériques ayant trois groupes acides et leurs sels dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001 % à 10 % en poids, de préférence de 0,005 % à 5 %. en poids, et plus préférentiellement de 0,01 % à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Phase grasse

[0125] La composition conforme à l'invention comprend au moins une phase grasse.

[0126] La phase grasse peut être constituée par tous les corps gras classiquement utilisés dans les domaines cosmétique ou dermatologique, elle comprend notamment la ou les cires définies précédemment et peut comprendre au moins une huile. La phase grasse comprend en outre le ou les filtres lipophiles, ainsi que le ou les alcools gras présents dans la composition selon l'invention.

[0127] On entend par huile, tout corps gras sous forme liquide à température ambiante (20 – 25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg). Ces huiles peuvent être volatile ou non volatile.

[0128] 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).

[0129] 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).

[0130] On entend par « huile hydrocarbonée » au sens de la présente invention toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes en particulier azote et oxygène. Ainsi ces huiles peuvent notamment contenir un ou plusieurs groupements ester, éther, fluoré, acide carboxylique et/ou alcool.

[0131] On entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.

[0132] Comme huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables selon l'invention, on peut notamment citer :

(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 ;

(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 ;

(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 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 C12-C15 comme le produit vendu sous la déno-

mination commerciale « Finsolv TN® » ou « Witconol TN® » par la société WITCO ou « TEGOSOFT TN ®» par la société EVONIK GOLDSCHMIDT , le Benzoate de 2-éthylphenyle comme le produit commercial vendu sous le nom « X-TEND 226®» par la société ISP, le lanolate d'isopropyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de dii-sopropyle, 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 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 C12-C13 tels que ceux vendus sous le nom COSMACOL ETI® par la Société ENICHEM AUGUSTA INDUSTRIALE ainsi que les tartrates de di-alkyle linéaire en C14-C15 tels que ceux vendus sous le nom COSMACOL ETL® par la même société ; les acétates ;

[0133] (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 ;

(vi) les acides gras supérieurs en C12-C22, tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ;

(vii) les carbonates comme le dicaprylyl carbonate comme le produit vendu sous la dénomination « Cetiol CC® » par la société Cognis ;

et leurs mélanges.

[0134] Parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables selon l'invention, on préfèrera plus particulièrement les triesters de glycéride et notamment les triglycérides des acides caprylique/caprique, les esters de synthèse et notamment le diisopropyl adipate, le diisopropyl sebacate, l'isopropyl palmitate, le dicaprylyl carbonate, l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oléyle, le benzoate d'alcools en C12-C15, le benzoate de 2-éthylphenyle et les alcools gras notamment l'octyldodécanol. De préférence, les huiles hydrocarbonées non volatiles sont choisies parmi le diisopropyl adipate, le diisopropyl sebacate, l'isopropyl palmitate, le dicaprylyl carbonate.

[0135] 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 C8-C16 comme les isoalcanes en C8-C16 d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 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.

[0136] On peut citer aussi les alcanes décrits dans les demandes de brevets de la société Cognis WO 2007/068371, ou WO2008/155059 (mélanges d'alcanes distincts et différent 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 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.

[0137] 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.

[0138] 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, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

[0139] Comme huiles volatiles siliconées, on peut citer par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité $\leq$ 8 centistokes ($8\ 10^{-6}\ m^2/s$), 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 l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

[0140] On peut également citer les huiles linéaires alkyltrisiloxanes volatiles telles que :
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.

[0141] On peut également utiliser des huiles volatiles fluorées, telles que le nonafluorométhoxybutane le nonafluorométhoxybutane, le décafluoropentane, le tétradécafluorohexane, le dodecafluoropentane et leurs mélanges.

[0142] La phase grasse selon l'invention peut comprendre en outre, mélangés à ou solubilisé dans l'huile, d'autres corps gras.

[0143] 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 différent des acides aminés à chaîne grasse tels que définis précédemment, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ;
- 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.

[0144] La phase grasse globale, en incluant toutes les substances lipophiles de la composition susceptibles d'être solubilisés dans cette même phase, y compris les filtres lipophiles, représente de 20 % à 70 % en poids, et préférentiellement de 30 % à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Phase aqueuse

[0145] La composition conforme à l'invention comprend au moins une phase aqueuse.

[0146] La phase aqueuse contient de l'eau, et éventuellement d'autres solvants organiques solubles ou miscibles dans l'eau.

[0147] 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, l'eau de Vittel, l'eau de Saint Gervais Mont Blanc, ou les eaux de Vichy, ou une eau florale.

[0148] Les solvants solubles ou miscibles dans l'eau convenant à l'invention comprennent, outre les alcools à chaîne courte tels que définis précédemment, les diols ou les polyols comme l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, 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.

[0149] 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 30 à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Ingrédients actifs cosmétiques

[0150] La composition de la présente invention peut comprendre au moins un actif cosmétique.

[0151] A titre d'exemples d'actifs cosmétiques, on peut citer les agents hydratants tels que les hydrolysats de protéines, la polyglycérine-3 ; les extraits naturels ; les vitamines telles que la vitamine A (rétinol), la vitamine E (tocophérol), la vitamine C (acide ascorbique), la vitamine B5 (panthénol), la vitamine B3 (niacinamide), et les dérivés

desdites vitamines (en particulier les esters) et leurs mélanges ; l'urée; la caféine; l'acide salicylique et ses dérivés ; les alpha-hydroxyacides tels que l'acide lactique ou l'acide glycolique et leurs dérivés ; les rétinoïdes tels que les caroténoïdes et les dérivés de la vitamine A ; les extraits d'algues, de champignons, de plantes, de levures et de bactéries ; les enzymes ; les agents de serrage; les agents agissant sur la microcirculation, et leurs mélanges.

[0152] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins un agent hydratant. De préférence, il s'agit de la polyglycérine-3.

[0153] Il est facile pour l'homme du métier d'ajuster la quantité de principe actif cosmétique en fonction de l'utilisation finale de la composition selon la présente invention.

Adjuvants ou additifs supplémentaires

[0154] La composition de la présente invention peut comprendre également contenir des adjuvants ou additifs cosmétiques conventionnels, par exemple des parfums, des agents chélatants (par exemple, le glutamate tétrasodique diacétate et l'EDTA disodique), des conservateurs (par exemple, la chlorphénésine et le phénoxy éthanol) et des bactéricides, des épaississants supplémentaires (tels que les polysaccharides), régulateurs de pH (par exemple triéthanolamine, acide citrique et hydroxyde de sodium), des charges (par exemple l'octénylsuccinate d'amidon d'aluminium et le polyméthiylsisesquioxane) et leurs mélanges.

[0155] L'homme du métier peut sélectionner la quantité d'adjuvants ou d'additifs supplémentaires de manière à ne pas nuire à l'utilisation finale de la composition selon la présente invention.

Formes galéniques

[0156] Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention est fluide.

[0157] Au sens de la présente invention, on entend par « fluide », une composition qui est capable de s'écouler sous son propre poids, et notamment de s'étaler lorsqu'elle est déposée sur une surface plane.

[0158] Avantageusement, une composition selon l'invention peut posséder une viscosité, après agitation et homogénéisation macroscopique et microscopique de sa structure, mesurée à 25 °C et sous pression atmosphérique, allant de 80 à 600 mPa.s, en particulier de 130 à 600 mPa.s, et plus particulièrement de 150 à 300 mPa.s.

[0159] La viscosité est mesurée avec un rhéomètre Rheomat RM180 ® de la société Maple Instruments, à une vitesse de cisaillement de 200 min^{-1} (200 tours par minute, soit une fréquence de 50 Hz) avec un mobile TV n° 2 après 10 minutes de rotation du mobile (temps au bout duquel on observe une stabilisation de la viscosité et de la vitesse de rotation du mobile). La valeur de la viscosité est obtenue en Pa.s.

[0160] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition se présente

sous la forme d'une émulsion.

[0161] Par « émulsion », on entend toute composition macroscopiquement homogène stable cinétiquement comprenant au moins deux phases non-miscibles entre elles ; l'une étant la phase continue dispersante et l'autre étant dispersée dans ladite phase continue sous forme de gouttelettes. Les deux phases sont généralement stabilisées cinétiquement par au moins un système émulsionnant comprenant en général au moins un tensioactif émulsionnant.

[0162] On distingue les émulsions de type huile-dans-eau dites « directes » constituées d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse des émulsions du type eau-dans-huile appelées inverses constituées d'une phase continue dispersante huileuse et d'une phase discontinue dispersée aqueuse. Il existe également des émulsions multiples comme les émulsions eau-dans-huile-dans-eau ou huile-dans-eau-dans-huile.

[0163] Les compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art. Elles peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait ou d'un gel crème.

[0164] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition se présente sous la forme d'une émulsion. Elle peut notamment se présenter sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau (émulsion directe) ou sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile (émulsion inverse). De préférence, la composition se présente sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile.

[0165] Dans le cas de compositions sous la forme d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans huile, les procédés d'émulsification pouvant être utilisés sont de type pâle ou hélice, rotor-stator et HHP.

[0166] Pour obtenir des émulsions stables avec un faible taux de polymère (ratio huile/ polymère >25), il est possible de faire la dispersion en phase concentrée puis de diluer la dispersion avec le reste de la phase aqueuse.

[0167] Il est également possible, par HHP (entre 50 et 800 bars), d'obtenir des dispersions stables avec des tailles de gouttes pouvant descendre jusqu'à 100 nm.

[0168] Les émulsions peuvent contenir généralement au moins un émulsionnant choisi parmi les émulsionnants amphotères, anioniques, cationiques ou non ioniques, utilisés seuls ou en mélange. Les émulsionnants sont choisis de manière appropriée suivant l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E).

[0169] Comme exemple de tensioactifs émulsionnants non ioniques E/H, on peut citer les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol, de polyol, de glycérol ou de sucres ; les tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination « DC 5225 C® »

par la société Dow Corning, et les alkyl-dimethicone copolyols tels que le Laurylmethicone copolyol vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning ; le Cetyl dimethicone copolyol tel que le produit vendu sous la dénomination Abil EM 90R® par la société Goldschmidt et le mélange de cétyl diméthicone copolyol, d'isostéarate de polyglycérole (4 moles) et de laurate d'hexyle vendu sous la dénomination ABIL WE O9® par la société Goldschmidt. On peut y ajouter aussi un ou plusieurs co-émulsionnants, qui, de manière avantageuse, peuvent être choisis dans le groupe comprenant les esters alkylés de polyol.

[0170] On peut citer également les tensioactifs émulsionnants non siliconés notamment les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol, de polyol ou de sucres.

[0171] Comme esters alkylés de polyol, on peut citer notamment les esters de polyéthylèneglycol comme le PEG-30 Dipolyhydroxystearate tel que le produit commercialisé sous le nom Arlacel P135® par la socité ICI.

[0172] Comme esters de glycérol et/ou de sorbitan, on peut citer par exemple l'isostéarate de polyglycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GI 34®par la société Goldschmidt ; l'isostéarate de sorbitan, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 987® par la société ICI ; l'isostéarate de sorbitan et le glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986® par la société ICI, et leurs mélanges.

[0173] Pour les émulsions H/E, on peut citer par exemple comme tensioactifs émulsionnants non ioniques les esters d'acides gras et de glycérol polyoxyalkylénés (plus particulièrement polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés) tels que l'ester de polyéthylène glycol et d'acide stearique de nom INCI PEG-100 STEARATE commercialisé sous la dénomination Myrj S100-PA-(SG) par la société CRODA ; les esters d'acides gras et de sorbitan oxyalkylénés ; les esters d'acides gras polyoxyalkylénés (en particulier polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés) éventuellement en association avec un ester d'acide gras et de glycérol comme le mélange PEG-100 Stearate / Glyceryl Stearate commercialisé par exemple par la société ICI sous la dénomination Arlacel 165 ; les éthers d'alcools gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) ; les esters de sucres comme le stéarate de sucrose ; les éthers d'alcool gras et de sucre, notamment les alkylpolyglucosides (APG) tels que le décylglucoside et le laurylglucoside commercialisés par exemple par la société Henkel sous les dénominations respectives Plantaren 2000® et Plantaren 1200®, le cétostéarylglucoside éventuellement en mélange avec l'alcool cétostéarylique, commercialisé par exemple sous la dénomination Montanov 68® par la société Seppic, sous la dénomination Tegocare CG90® par la société Goldschmidt et sous la dénomination Emulgade KE3302® par la société Henkel, ainsi que l'arachidyl glucoside, par exemple sous la forme du mélange d'alcools arachidique et béhénique et d'arachidylglucoside commercialisé sous la dé-

nomination Montanov 202® par la société Seppic. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le mélange de l'alkylpolyglucoside tel que défini ci-dessus avec l'alcool gras correspondant peut être sous forme d'une composition auto-émulsionnante, comme décrit par exemple dans le document WO-A-92/06778.

[0174] A titre de tensioactifs anioniques permettant de réaliser des émulsions H/E, on peut citer les tensioactifs choisis parmi les acides aminés modifiés par au moins une chaîne hydrocarbonée en C_8-C_{30}, de préférence en C_8-C_{24}, et leurs sels, en particulier les acides acyl glutamiques (nom INCI : acyl glutamic acid) ou l'un de leurs sels (acyl glutamates), tels que l'acide stearoyl glutamique ou l'un de ses sels, notamment le sodium stearoyl glutamate (nom INCI).

[0175] De tels composés sont commercialisés sous la dénomination AMISOFT par la société AJINOMOTO et notamment sous les références Amisoft CA, Amisoft LA, Amisoft HS 11 PF, Amisoft MK-11, Amisoft LK-11, Amisoft CK-11, ou encore sous la dénomination EUMULGIN SG par la société COGNIS.

[0176] A titre de tensioactifs anioniques permettant de réaliser des émulsions H/E, on peut également citer les polysaccharides modifiés hydrophobes, notamment les inulines modifiées par des chaines hydrophobes telles que des groupements alkylcarbamate, en particulier alkyl C8-C18 carbamate, et plus particulièrement laurylcarbamate.

[0177] A titre d'exemple de ces composés, on peut notamment citer le produit vendu sous la dénomination INUTEC SL1 par la société CREACHEM.

[0178] Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 et FR 2 416 008).

[0179] 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.

[0180] 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.

EXEMPLES

[0181] La présente invention va maintenant être décrite de manière plus spécifique par le biais d'exemples, qui ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention. Toutefois les exemples permettent de supporter des caractéristiques spécifiques, variantes, et modes de réalisation préférés de l'invention.

[0182] Dans ces exemples, les quantités des ingrédients présents dans les compositions sont données en % en poids de matières premières par rapport au poids total de la composition.

Etude de stabilité

[0183] La stabilité des compositions est évaluée macroscopiquement (Aspect, Couleur, Odeur, pH et viscosité) et microscopiquement à 24 heures à 25 °C, 1 semaine à 55 °C, et à 1 mois à 4 °C, 25 °C et 45 °C et à 2 mois à 4°C, 25°C, 45°C.

[0184] La stabilité macroscopique est évaluée à l'œil nu et la stabilité microscopique est évaluée à l'aide d'un microscope optique en lumière blanche.

[0185] Par ailleurs, la centrifugation permet de prédire la stabilité dans le temps des formules. Chaque formule est soumise à centrifugation pendant 60 minutes à la vitesse 2200 tours/min à température ambiante (25°C) et le relargage de la phase grasse est mesuré à l'aide de la graduation du tube de centrigugation. Lorsque ce relargage est inférieur à 3 mL, on considère que la formule est suffisamment stable pour que son « play-time » soit satisfaisant et permette une application homogène du produit.

Exemples 1 à 4

[0186] Les compositions 1 à 4 suivantes sont préparées.

[Table 1]

Phase	**Composition**	**1 (invention)**	**2 (invention)**
A1	ISOSTEARIC ACID	1	1
A1	DIISOPROPYL ADIPATE	2,1	2,1
A1	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE (PARSOL 1789 de DSM NUTRITIONAL PRODUCTS)	3	3
A1	ETHYLHEXYL TRIAZONE (UVINUL T150 de BASF)	4,5	4,5
A1	DICAPRYLYL ETHER	10	10
A1	CAPRYLYL GLYCOL	0,5	0,5
A1	DROMETRIZOLE TRISILOXANE (MEXORYL XL de NOVEAL)	4	4
A1	DIISOPROPYL SEBACATE	9	9
A1	POLY C10-30 ALKYL ACRYLATE (TEGO SP 13-1 de EVONIK)	0,2	0,2

A1	BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE (TINOSORB S de BASF)	3	3
A1	DICAPRYLYL CARBONATE	2,1	2,1
A1	C12-15 ALKYL BENZOATE	4,8	4,8
A1	MAGNESIUM STEARATE	0,3	0,3
A2	TITANIUM DIOXIDE (and) SILICA (EUSOLEX T-AVO de MERCK)	2,8	-
A3	TOCOPHEROL	0,1	0,1
A3	ISOHEXADECANE	3,28	3,28
A3	DIMETHICONE (and) DI-METHICONE/VINYL DI-METHICONE CROSSPOLYMER (KSG 16 de SHIN ETSU)	1	1
A3	DIMETHICONE (and) DI-METHICONE/POLYGLYCERIN-3 CROSSPOLYMER (KSG 710 de SHIN ETSU)	1	1
A4	DISTEARDIMONIUM HECTORITE (and) PROPYLENE CARBONATE (BENTONE GEL ISD V de ELEMENTIS)	3	3
A4	TRIMETHYLSILOXYSILICATE (SILSOFT 74 FLUID de MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS)	1	1
B1	AQUA	QS	QS
B1	VITREOSCILLA FERMENT	0,1	0,1
B2	POLYQUATERNIUM-67 (SOFTCAT POLYMER SL-100 de AMERCHOL)	0,09	0,09
B3	PHYTIC ACID	0,04	0,04
B3	TRISODIUM ETHYLENEDIAMINE DISUCCINATE	0,5	0,5
B4	HYDROXYPROPYL TETRAHYDRO-	0,3	0,3

	PYRANTRIOL (MEXORYL SBB de NOVEAL)		
B3	CELLULOSE (CELLULOBEADS D-10 de DAITO KASEI KOGYO)	6,1	6,1
C	PARFUM	0,3	0,3
C	CETYL PEG/PPG-10/1 DEI-METHICONE (ABIL EM 90 de EVONIK GOLDSCHMIDT)	1	1
C	PEG-10 DIMETHICONE (KF-6017 de SHIN ETSU)	0,5	0,5
C	POLYGLYCERYL-6 POLYRI-CINOLEATE (SY-GLYSTER CRS-75 de SAKAMOTO YAKUHIN)	1	1
D	SILICA	5,9	5,9
E	ALCOHOL DENAT.	5	5
E	PROPYLENE GLYCOL	3	3
E	PENTYLENE GLYCOL	3	3
E	METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAME-THYLBUTYLPHENOL (TINSORB M de BASF)	-	-
F	METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAME-THYLBUTYLPHENOL (and) POLY-GLYCERYL-10 LAURATE (TINOSORB WPGL de BASF)	2	4,8

[0187] [Tableaux2]

Phase	**Composition**	**3 (invention)**	**4 (comparatif)**
A1	ISOSTEARIC ACID	1	1
A1	DIISOPROPYL ADIPATE	2,1	2,1
A1	BUTYL METHOXYDIBEN-ZOYLMETHANE (PARSOL 1789 de DSM NU-TRITIONAL PRODUCTS)	3	3
A1	ETHYLHEXYL TRIAZONE (UVINUL T150 de BASF)	4,5	4,5
A1	DICAPRYLYL ETHER	10	10
A1	CAPRYLYL GLYCOL	0,5	0,5
A1	DROMETRIZOLE TRISILOXANE (MEXORYL XL de NOVEAL)	4	4
A1	DIISOPROPYL SEBACATE	9	9
A1	POLY C10-30 ALKYL ACRYLATE (TEGO SP 13-1 de EVONIK)	0,2	0,2
A1	BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE (TINOSORB S de BASF)	3	3
A1	DICAPRYLYL CARBONATE	2,1	2,1
A1	C12-15 ALKYL BENZOATE	4,8	4,8
A1	MAGNESIUM STEARATE	0,3	0,3
A2	TITANIUM DIOXIDE (and) SILICA (EUSOLEX T-AVO de MERCK)	-	4,8
A3	TOCOPHEROL	0,1	0,1
A3	ISOHEXADECANE	3,28	3,28
A3	DIMETHICONE (and) DI-METHICONE/VINYL DI-METHICONE CROSSPOLYMER (KSG 16 de SHIN ETSU)	1	1
A3	DIMETHICONE (and) DI-	1	1

	METHICONE/POLYGLYCERIN-3 CROSSPOLYMER (KSG 710 de SHIN ETSU)		
A4	DISTEARDIMONIUM HECTORITE (and) PROPYLENE CARBONATE (BENTONE GEL ISD V de ELEMENTIS)	3	3
A4	TRIMETHYLSILOXYSILICATE (SILSOFT 74 FLUID de MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS)	1	1
B1	AQUA	QS	QS
B1	VITREOSCILLA FERMENT	0,1	0,1
B2	POLYQUATERNIUM-67 (SOFTCAT POLYMER SL-100 de AMERCHOL)	0,09	0,09
B3	PHYTIC ACID	0,04	0,04
B3	TRISODIUM ETHYLENEDIAMINE DISUCCINATE	0,5	0,5
B4	HYDROXYPROPYL TETRAHYDRO-PYRANTRIOL (MEXORYL SBB de NOVEAL)	0,3	0,3
B3	CELLULOSE (CELLULOBEADS D-10 de DAITO KASEI KOGYO)	6,1	6,1
C	PARFUM	0,3	0,3
C	CETYL PEG/PPG-10/1 DEI-METHICONE (ABIL EM 90 de EVONIK GOLDSCHMIDT)	1	1
C	PEG-10 DIMETHICONE (KF-6017 de SHIN ETSU)	0,5	0,5
C	POLYGLYCERYL-6 POLYRI-CINOLEATE (SY-GLYSTER CRS-75 de SAKAMOTO YAKUHIN)	1	1

D	SILICA	5,9	5,9
E	ALCOHOL DENAT.	5	5
E	PROPYLENE GLYCOL	3	3
E	PENTYLENE GLYCOL	3	3
E	METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL (TINSORB M de BASF)	4,8	-
F	METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL (and) POLYGLYCERYL-10 LAURATE (TINOSORB WPGL de BASF)	-	-

Mode de préparation des compositions 1 à 4

[0188] Introduire les matières premières de la phase A1. Chauffer à 75 °C.

[0189] Disperser jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène et limpide, arrêter la chauffe et ajouter les phases A2 et A3.

[0190] Démarrer le refroidissement tout en homogénéisant le mélange obtenu.

[0191] Lorsque la température devient inférieure à 33 °C, ajouter la phase A4.

[0192] Préparer la phase B en mélangeant les phases B1 et B2 puis ajouter successivement les phases B3 et B4 sous agitation.

[0193] Aspirer sous agitation la phase B, homogénéisé 10 minutes avec pales et turbine.

[0194] Mélanger les matières premières de la phase C et l'introduire au mélange.

[0195] Homogénéiser sous pales et turbine pendant 5 minutes.

[0196] Introduire la phase D. Homogénéiser sous pales et turbine pendant 5 minutes.

[0197] Introduire la phase E. Homogénéiser sous pales et turbine pendant 5 minutes.

[0198] Introduire la phase F. Homogénéiser sous pales et turbine pendant 5 minutes.

[0199] Fin de fabrication.

Résultats obtenus

[0200] Les résultats de stabilité sont les suivants.

[Table 3]

Composition	**1 (invention)**	**2 (invention)**	**3 (invention)**	**4 (comparatif)**
Viscosité en mPa.s	186	210	170	146

Aspect macroscopique au bout de 24 heures à 25°C	Liquide, blanc cassé, parfumé	Liquide, blanc cassé, parfumé	Liquide, blanc cassé, parfumé	Liquide, blanc cassé, parfumé
Aspect microscopique au bout de 24 heures à 25°C	Emulsion fine, régulière, serrée, anisotropie	Emulsion fine, régulière, serrée, anisotropie	Emulsion fine, régulière, serrée, anisotropie	Emulsion moyenne, irrégulière, lâche au centre, anisotropie
Aspect microscopique au bout de 1 mois à 25°C	Emulsion fine, régulière, serrée, anisotropie	Emulsion fine, régulière, serrée, anisotropie	Emulsion fine, régulière, serrée, anisotropie	Emulsion moyenne, irrégulière, lâchage au centre, anisotropie
Centrifugation pendant 60 minutes à 2200 tours/min à 25°C	Léger relargage de la phase grasse, mesuré à 2 mL	Léger relargage de la phase grasse, mesuré à 2 mL	Léger relargage de la phase grasse, mesuré à 2,5 mL	Déphasage important de la composition, mesuré à 6,5 mL de phase grasse

[0201] Ces résultats montrent que les compositions 1 à 3 selon l'invention qui comprennent un filtre UV hydrodispersible, à savoir le METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL (TINSORB M de BASF) ou le METHYLENE BIS-BENZOTRIAZOLYL TETRAMETHYLBUTYLPHENOL (and) POLYGLYCERYL-10 LAURATE (TINOSORB WPGL de BASF), décantent moins vite et présentent donc un play time amélioré par rapport à la composition comparative 4 qui ne comprend pas de filtre UV hydrodispersible.

Revendications

[Revendication 1] Composition, notamment cosmétique ou dermatologique, comprenant au moins un filtre UV organique hydrodispersible et au moins un complexe polyionique contenant au moins un polysaccharide cationique et au moins un agent de réticulation choisi parmi les acides non polymériques ayant au moins trois valeurs de pKa et leurs sels.

[Revendication 2] Composition selon la revendication 1 comprenant au moins un polymère cellulosique cationique.

[Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 comprenant au moins un polysaccharide cationique contenant au moins un groupe ammonium quaternaire.

[Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 comprenant au moins un polysaccharide cationique choisi parmi le polyquaternium-4 ; le polyquaternium-10 ; le polyquaternium-24 ; et le polyquaternium-67, de préférence le polyquaternium-67.

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant au moins un agent de réticulation choisi parmi les acides non polymériques ayant trois ou plus groupes acides et leurs sels.

[Revendication 6] Composition selon l'une des revendications 1 à 5 dans laquelle le ou les acides non polymériques ayant trois groupes acides sont choisis parmi les acides tricarboxyliques, les acides tétracarboxyliques, les acides pentacarboxyliques, les acides hexacarboxyliques.

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle le ou les acides non polymériques ayant trois groupes acides ou plus sont choisis parmi l'acide citrique, l'acide aconitique, l'acide phytique, l'EDTA, la glycyrrhizine, l'inositol triphosphate, l'inositol pentakisphosphate, le tripolyphosphate, l'adénosine triphosphate, de préférence l'acide citrique, l'acide phytique, et encore plus préférentiellement l'acide phytique.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle le ou les filtres UV organiques hydrodispersibles sont choisis parmi le Methylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol sous forme de dispersion aqueuse de particules micronisées 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 alkylpolyglycoside de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen

de polymérisation de l'unité ($C_6H_{10}O_5$) et varie de 1,4 à 1,6 ; le Methylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules micronisées 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 dégré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 ; le Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine sous sa forme hydrodispersible de nom INCI Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (and) Acrylates/C12-22 Alkyl Methacrylate Copolymer ; les filtres triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles utilisés sous forme micronisée (taille moyenne de particule de 0,02 à 3 μm), et notamment sous forme dispersion aqueuse, notamment la 2,4,6-tris(bi-phenyl)-triazine et la 2,4,6-tris(ter-phenyl)-triazine.

[Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle la quantité en matière active de filtres UV organiques hydrodispersibles présents dans la composition est comprise entre 0,01 % et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 % et 5 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 0,5 % et 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comprenant au moins un filtre UV additionnel choisi parmi les filtres UV organiques lipophiles, les filtres UV organiques hydrosolubles, et les filtres UV inorganiques.

[Revendication 11] Composition selon la revendication 10 dans laquelle le ou les filtres UV organiques lipophiles sont choisis parmi les composés cinnamiques ; les composés anthranilates ; les composés salicyliques, les composés dibenzoylméthane, les composés benzylidène camphre ; les composés benzophénone ; les composés β,β-diphénylacrylate ; les composés triazine ; les composés benzotriazole ; les composés benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les composés imidazolines ; les composés bis-benzoazolyle ; les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les composés benzoxazole ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d'α-alkylstyrène ; les composés 4,4-diarylbutadiènes et leurs mélanges ; de préférence les composés salicyliques, les composés dibenzoylméthane, les composés benzylidène camphre ; les composés benzophénone ; les composés triazine ; les

composés benzotriazole ; et leurs mélanges.

[Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 11 dans laquelle le ou les filtres UV organiques hydrosolubles sont choisis parmi l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) ; l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) ; et leurs sels.

[Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 dans laquelle le ou les filtres UV inorganiques sont choisis parmi les pigments d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés.

[Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 présentant une viscosité, après agitation et homogénéisation macroscopique et microscopique de sa structure, à 25 °C et sous pression atmosphérique, allant de 80 à 600 mPa.s, en particulier de 130 à 600 mPa.s, et plus particulièrement de 150 à 300 mPa.s.

[Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 sous la forme d'une émulsion, de préférence sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile.

[Revendication 16] 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 1 à 15.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 913351
FR 2213131

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2009/041711 A1 (MOLENDA MICHAEL [DE] ET AL) 12 février 2009 (2009-02-12) * exemples 4,7,8 * -----	1-7, 9-11, 14-16	A61K8/73 A61K8/362 A61K8/55 A61K8/49 A61K8/46
X Y	US 2009/092642 A1 (WOLBER RAINER [DE] ET AL) 9 avril 2009 (2009-04-09) * alinéa [0264] - alinéa [0268]; exemple 14.3 * -----	1-7,9, 14,16 12	A61K8/29 A61K8/06 A61Q17/04
X Y	DE 10 2015 225398 A1 (BEIERSDORF AG [DE]) 23 juin 2016 (2016-06-23) * alinéa [0055]; exemple 5 * -----	1-8, 14-16 12	
X Y	US 6 669 933 B2 (REVLON CONSUMER PROD CORP [US]) 30 décembre 2003 (2003-12-30) * exemple 1 * -----	1-10, 13-16 12	
X Y	US 2005/266055 A1 (STILLER SABINE [DE] ET AL) 1 décembre 2005 (2005-12-01) * alinéas [0002], [0017] - [0047], [0215]; exemple 4 * * alinéa [0161] - alinéa [0165] * -----	1-11, 13-16 12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K
E	FR 3 125 707 A1 (OREAL [FR]) 3 février 2023 (2023-02-03) * exemples 1,2 * -----	1-11, 13-16	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
1 juin 2023	Loloiu, Teodora

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213131 FA 913351

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **01-06-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009041711 A1	12-02-2009	EP 2022481 A1	11-02-2009
		EP 2022482 A1	11-02-2009
		US 2009041711 A1	12-02-2009
		US 2012093754 A1	19-04-2012
US 2009092642 A1	09-04-2009	CH 697731 B1	30-01-2009
		DE 102004020714 A1	10-11-2005
		EP 1755546 A2	28-02-2007
		US 2009092642 A1	09-04-2009
		WO 2005102252 A2	03-11-2005
DE 102015225398 A1	23-06-2016	BR 112017013142 A2	02-01-2018
		DE 102015225398 A1	23-06-2016
		EP 3236920 A1	01-11-2017
		WO 2016102288 A1	30-06-2016
US 6669933 B2	30-12-2003	AU 2002308671 A1	18-11-2002
		MX PA03010171 A	16-03-2004
		US 2003028979 A1	13-02-2003
		WO 02089748 A2	14-11-2002
US 2005266055 A1	01-12-2005	AT 368490 T	15-08-2007
		DE 10238649 A1	11-03-2004
		EP 1534217 A1	01-06-2005
		US 2005266055 A1	01-12-2005
		WO 2004017930 A1	04-03-2004
FR 3125707 A1	03-02-2023	AUCUN	

EPO FORM P0465