

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 939 651

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

②1 N° d'enregistrement national :

08 58568

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : A 61 K 8/44 (2006.01), A 61 Q 17/04, A 61 K 31/216,  
A 61 P 17/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.12.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 18.06.10 Bulletin 10/24.

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 :

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

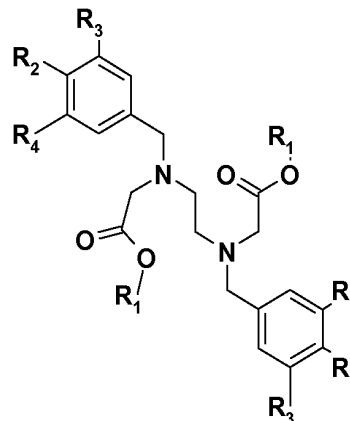
⑦2 Inventeur(s) : KERMORVAN CECILE, CHEVALIER  
VERONIQUE et CAPLAIN DOMINIQUE.

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

⑦4 Mandataire(s) : NONY & ASSOCIES.

⑤4 COMPOSITION COSMETIQUE ASSOCIANT UN ESTER DE L'ACIDE N,N'-DIARYLMETHYLENE  
ETHYLENEDIAMINEDIACETIQUE A UN EMULSIONNANT.

⑤7 La présente invention concerne des compositions  
cosmétiques et/ou dermatologiques sous la forme d'une  
émulsion huile-dans-eau ou d'une émulsion eau-dans-hui-  
le-dans-eau contenant, dans sa phase huileuse,  
(c) au moins un composé de formule générale (Ia):



(d) une quantité efficace d'au moins un polymère amphi-  
phile comportant au moins un motif acide acrylamido 2-mé-  
thylpropane sulfonique.

FR 2 939 651 - A1



La présente invention concerne des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques comprenant au moins un ester de l'acide N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétique et au moins un polymère émulsionnant particulier.

Les compositions selon l'invention sont en particulier destinées au soin et/ou  
5 au maquillage des matières kératiniques, et notamment de la peau.

Des esters de l'acide N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétique sont décrits dans le document WO 94/11338 comme chélateurs du fer et piègeurs contre la formation de radicaux libres hydroxyle, les rendant intéressants pour protéger les matières  
10 kératiniques, et notamment la peau, contre le stress oxydant provoqué notamment par les rayons ultraviolets. Ces dérivés sont donc utiles dans la prévention du photo-vieillessement cutané.

Ces composés présentent toutefois la particularité d'être solides à température ambiante et de n'être que peu ou pas solubles dans les matières premières liquides utilisées  
15 de façon usuelle en cosmétique et/ou en dermatologie. En particulier, ces composés ne sont pas solubles dans l'eau, et sont peu solubles dans les polyols tels que la glycérine, le propylène glycol, et également peu solubles dans les huiles apolaires comme l'isododécane, le polyisobutène hydrogéné (Parleam de chez NOF Corporation), le cyclopentasiloxane.

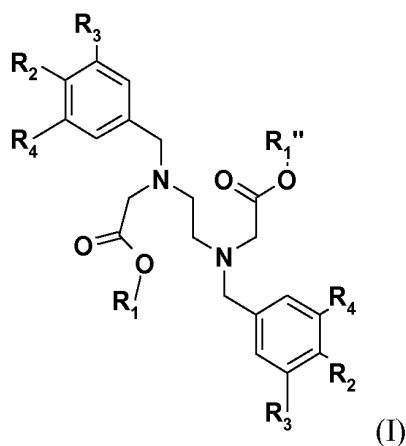
Or, il est nécessaire que ces composés soient formulés sous une forme  
20 solubilisée ou dispersée afin de tirer au mieux profit de leur activité et il est également préférable que cet état soit maintenu au cours du temps pour éviter tout phénomène de recristallisation lors du stockage des compositions comportant de tels composés.

La présente invention vise pour sa part à formuler des esters de l'acide  
25 N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétique dans la phase huileuse d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile-dans-eau.

Les inventeurs ont en effet découvert, de façon inattendue, que l'association de certains esters de l'acide N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétique avec au moins un polymère émulsionnant particulier permet d'introduire ces composés esters dans la  
30 phase huileuse de ce type d'émulsion en évitant leur recristallisation, notamment après un stockage de deux mois à la température ambiante (25 °C).

L'invention concerne ainsi, selon un de ses aspects, une composition cosmétique et/ou dermatologique sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou d'une émulsion eau-dans-huile-dans-eau contenant, dans sa phase huileuse,

(a) au moins un composé de formule générale (I) :



5

dans laquelle :

- chaque groupement  $R_1$  et  $R''_1$  représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle saturé linéaire comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical alkyle saturé ramifié comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, sous réserve que
- 10 les deux groupements  $R_1$  et  $R''_1$  ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,
- $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical  $-OR_5$ , et

- $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle saturé linéaire comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ou un radical alkyle saturé ramifié comprenant de
- 15 3 à 5 atomes de carbone,
- ou leurs sels, et

(b) une quantité efficace d'au moins un polymère amphiphile comportant au moins un motif acide acrylamido 2-méthylpropane sulfonique (AMPS).

20 Comme il ressort des exemples ci-après, la présence d'un polymère amphiphile conforme à l'invention permet d'assurer efficacement la présence du composé de formule générale (I) au sein de la phase huileuse de l'émulsion.

La mise en œuvre à cet effet d'un tel polymère amphiphile permet ainsi avantageusement de s'affranchir de l'utilisation de solvants solubilisants, rendant plus simple la formulation des émulsions contenant les composés esters.

Les compositions conformes à l'invention sont avantageusement mises en œuvre pour le soin et/ou le maquillage des matières kératiniques, et notamment de la peau.

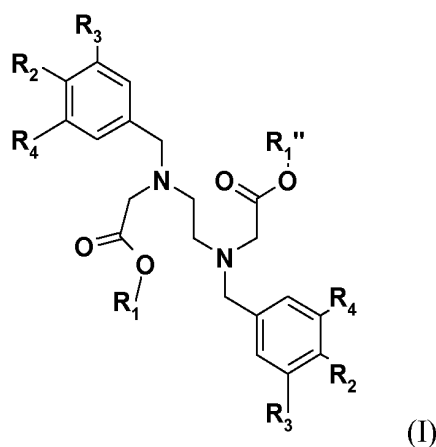
L'association d'un ester de l'acide N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétique conforme à l'invention avec un tel polymère amphiphile permet d'obtenir des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques remarquablement efficaces pour les applications mentionnées précédemment.

Les compositions conformes à l'invention peuvent notamment être destinées à traiter et/ou protéger les matières kératiniques d'êtres humains, en particulier la peau, contre le vieillissement engendré notamment par l'exposition au soleil (rayons ultraviolets).

Ainsi, selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé de traitement non thérapeutique de soin et/ou de maquillage des matières kératiniques, notamment de la peau, comprenant au moins l'étape d'appliquer sur lesdites matières kératiniques, et notamment sur la peau, au moins une composition telle que définie précédemment.

### ESTER DE L'ACIDE N,N'-DIARYLMETHYLENE ETHYLENE DIAMINEDIACETIQUE

Les esters de l'acide N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétique considérés selon l'invention sont des composés de formule générale (I) :



dans laquelle :

- chaque groupement  $R_1$  et  $R_1''$  représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle saturé linéaire comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ou

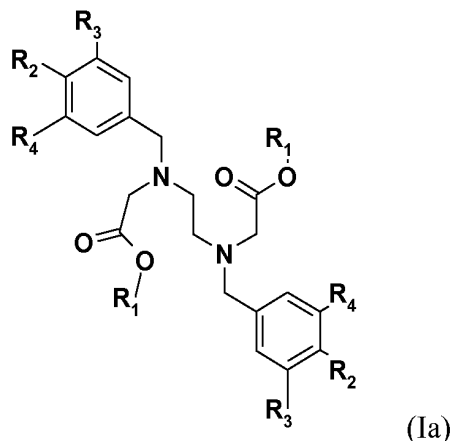
un radical alkyle saturé ramifié comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, sous réserve que les deux groupements  $R_1$  et  $R''_1$  ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

-  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical  $-OR_5$ , et

- 5 -  $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle saturé linéaire comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ou un radical alkyle saturé ramifié comprenant de 3 à 5 atomes de carbone.

Ces composés peuvent être obtenus par toute méthode connue de l'homme du métier et, par exemple, suivant les procédés de préparation décrits dans le document  
10 WO 94/11338.

Selon un premier mode de réalisation, il s'agit plus particulièrement d'esters de l'acide N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétique de formule générale (Ia) :



dans laquelle :

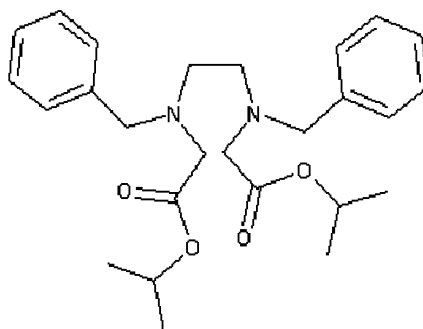
- 15 -  $R_1$  représente un radical alkyle saturé linéaire comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical alkyle saturé ramifié comprenant de 3 à 6 atomes de carbone,
- $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical  $-OR_5$ , et
- $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle saturé linéaire  
20 comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ou un radical alkyle saturé ramifié comprenant de 3 à 5 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un atome d'hydrogène.

Selon un autre mode de réalisation,  $R_1$  désigne un radical isopropyle.

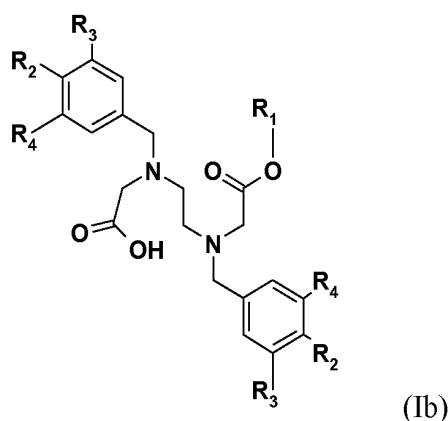
- Il peut notamment s'agir du composé de formule générale (Ia) dans laquelle  $R_2$ ,  
25  $R_3$  et  $R_4$  représentent un atome d'hydrogène et  $R_1$  désigne un radical isopropyle, c'est-à-

dire de l'ester diisopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N'-diacétique de formule :



Ce composé est plus particulièrement décrit dans l'exemple 16 du document  
5 WO 94/11338.

Selon un deuxième mode de réalisation, il peut également s'agir d'esters de l'acide N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétique de formule générale (Ib) :



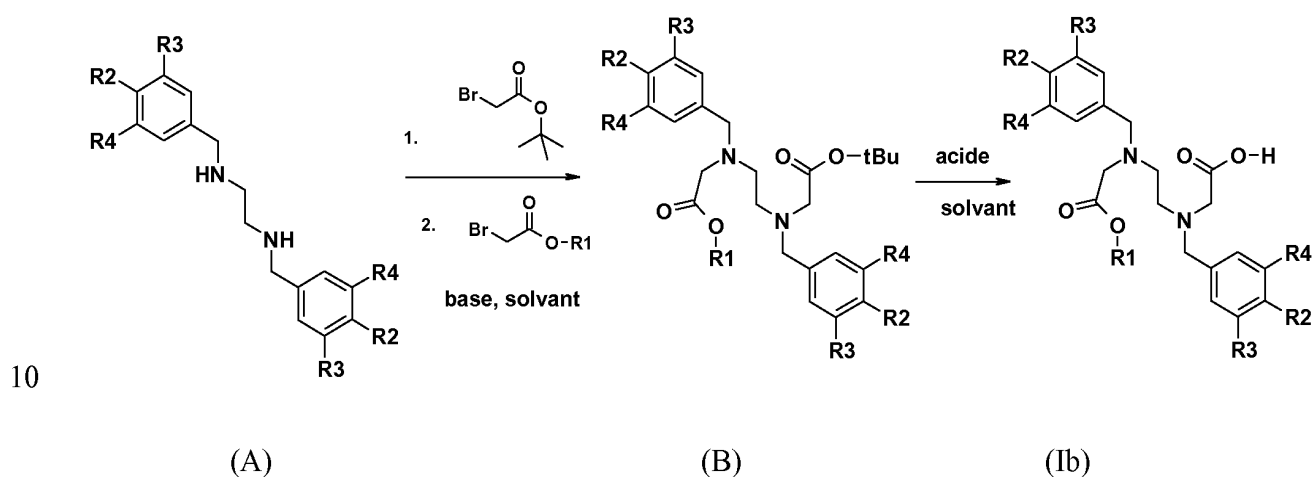
dans laquelle :

- 10 - R<sub>1</sub> représente un radical alkyle saturé linéaire comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical alkyle saturé ramifié comprenant de 3 à 6 atomes de carbone,
- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical -OR<sub>5</sub>, et
- R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle saturé linéaire  
15 comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ou un radical alkyle saturé ramifié comprenant de 3 à 5 atomes de carbone.

Les composés de formule (Ib) sont des composés nouveaux non décrits dans l'art antérieur. L'invention concerne également de tels composés.

20 Comme composé de formule (Ib), on peut citer le monoester isopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N'-diacétique.

Les composés de formule (Ib) peuvent être obtenus selon le schéma I de synthèse en faisant réagir une éthylènediamine dibenzylée (A) avec un équivalent molaire de bromoacétate de tertio-butyle en présence d'une base telle que par exemple le carbonate de potassium dans un solvant polaire tel que par exemple le diméthylformamide, puis en faisant réagir un équivalent molaire du bromoacétate dérivé de l'alcool R<sub>1</sub>OH. Le diester intermédiaire (B) obtenu est ensuite hydrolysé sélectivement en sa partie tertibutylique en milieu acide (par exemple, acide chlorhydrique ou trifluoroacétique) pour conduire à l'hémiester de formule (Ib).



### Schéma I

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

20

25

Les sels préférés sont ceux obtenus à partir des acides chlorhydrique, sulfurique, acétique, trifluoroacétique, tartrique, citrique.

La quantité d'esters de l'acide N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétique à mettre en œuvre dans une composition selon l'invention 5 dépend de l'effet cosmétique recherché et peut donc varier dans une large mesure.

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

Les compositions conformes à l'invention peuvent notamment comprendre de 10 0,2 à 10 % en poids, de préférence de 0,5 à 5 % en poids, notamment de 0,8 à 3 % en poids, et par exemple au moins 1 % en poids de composé de formule générale (I), (Ia) ou (Ib), en particulier de formule (Ia), par rapport au poids total de ladite composition.

### **POLYMERES EMULSIONNANTS**

15 Par « polymère émulsionnant » ou « polymère amphiphile », on entend désigner, au sens de l'invention, un polymère possédant des propriétés amphiphiles, c'est-à-dire doté d'au moins une partie hydrophile et d'au moins une partie hydrophobe. Les groupements hydrophiles et les groupements hydrophobes sont bien connus de l'homme du métier.

20 Au sens de la présente invention, on entend désigner par « polymère » un composé comprenant au moins deux motifs de répétition, en particulier, au moins cinq motifs de répétition.

Les polymères amphiphiles considérés selon l'invention sont des polymères amphiphiles comportant au moins un motif acide acrylamido 2-méthylpropane sulfonique 25 (AMPS).

Les polymères amphiphiles comportant au moins un motif acide acrylamido 2-méthylpropane sulfonique (AMPS) utilisables dans la présente invention, également appelés plus simplement « polymères d'AMPS amphiphiles » dans la suite, comportent à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe comportant au moins une chaîne 30 grasse.

La chaîne grasse présente dans lesdits polymères d'AMPS amphiphiles selon l'invention peut comporter de préférence de 7 à 30 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 7 à 22 atomes de carbone.

5 Les polymères d'AMPS amphiphiles selon l'invention sont notamment choisis parmi les polymères amphiphiles d'au moins un monomère acrylamido 2- méthylpropane sulfonique (AMPS) et d'au moins un co-monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 7 à 30 atomes de carbone, en particulier de 7 à 22 atomes de carbone, voire de 12 à 22 atomes de carbone.

10 Les polymères d'AMPS amphiphiles selon l'invention ont en général un poids moléculaire en poids allant de 50 000 à 10 000 000 g/mol, en particulier de 100 000 à 8 000 000 g/mol et encore plus particulièrement de 100 000 à 7 000 000 g/mol.

Ils peuvent être réticulés ou non réticulés.

15 Lorsque les polymères d'AMPS amphiphiles selon l'invention sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

On peut citer par exemple comme agents de réticulation, le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le 20 triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le di(méth)acrylate d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, la triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétra-allyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools 25 de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

Les agents de réticulation peuvent être notamment choisis parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA).

30 Le taux de réticulation peut varier par exemple de 0,01 à 10 % en moles et de préférence de 0,2 à 2 % en moles par rapport au polymère.

Les polymères d'AMPS amphiphiles selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polymères amphiphiles statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO 00/31154.

5 Un polymère amphiphile convenant à l'invention peut comprendre au moins un co-monomère hydrophile à insaturation éthylénique choisi par exemple parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou leurs dérivés alkyl substitués ou leurs esters obtenus avec des mono- ou poly-alkylèneglycols, l'acrylamide, le méthacrylamide, la vinylpyrrolidone, le vinylformamide, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide  
10 maléique ou leurs mélanges.

Un polymère amphiphile selon l'invention peut comprendre au moins un co-monomère hydrophobe à insaturation éthylénique.

Un polymère amphiphile convenant à l'invention peut comprendre au moins une partie hydrophobe choisie parmi les radicaux alkyles linéaires, saturés ou insaturés,  
15 comme par exemple le n-octyle, le n-décyle, le n-hexadécyle, le n-dodécyle, l'oléyle, ramifiés comme par exemple l'isostéarique ou cycliques comme par exemple le cyclododécane ou l'adamantane.

Un polymère d'AMPS amphiphile peut contenir en outre au moins un co-monomère hydrophobe à insaturation éthylénique, comprenant par exemple :

- 20 - un radical fluoré ou alkylfluoré en C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> (par exemple le groupement de formule  $-(CH_2)_2-(CF_2)_9-CF_3$ ),
- un radical cholestéryle ou un radical dérivé de cholestérol (par exemple l'hexanoate de cholestéryle),
- un groupe polycyclique aromatique comme le naphthalène ou le pyrène,  
25 - un radical siliconé ou alkylsiliconé ou encore alkylfluorosiliconé.

Ces copolymères sont notamment décrits dans le document EP-A-0 750 899, le brevet US-A-5,089,578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

- « *Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures* », Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N° 40, (2000), 323-336 ;  
30 - « *Micelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in*

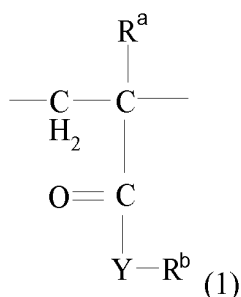
*water as studied by fluorescence and dynamic light scattering* », *Macromolecules* 2000, Vol. 33, N° 10 -3694-3704 ;

- « *Solution properties of micelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte: salt effects on rheological behavior* », *Langmuir*, 5 2000, Vol. 16, N° 12, 5324-5332;

- « *Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers* », *Polym. Preprint, Div. Polym. Chem.* 1999, 40(2), 220-221.

Ils sont également décrits dans les documents EP 1 069 142, WO 02/44224, 10 WO 02/44225, WO 02/44227, WO 02/44229, WO 02/44230, WO 02/44231, WO 02/44267, WO 02/44268, WO 02/44269, WO 02/44270, WO 02/44271, WO 02/43677, WO 02/43686, WO 02/43687, WO 02/43688, WO 02/43689, au nom de CLARIANT.

15 Un co-monomère hydrophobe à insaturation éthylénique de l'invention peut être choisi de préférence parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (1) suivante :



dans laquelle :

- R<sup>a</sup> désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en 20 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence méthyle ;

- Y désigne O ou NH ;

- R<sup>b</sup> désigne un radical hydrophobe comportant une chaîne grasse ayant de 7 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 7 à 22, et plus particulièrement de 12 à 22 atomes de carbone.

25 Le radical hydrophobe R<sup>b</sup> est choisi parmi les radicaux alkyles linéaires en C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>, saturés ou insaturés (par exemple n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle, oléyle), ramifiés (par exemple isostéarique) ou cycliques (par exemple cyclododécane ou adamantane) ; les radicaux alkylperfluorés en C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> (par exemple le groupement de

formule  $-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_9-\text{CF}_3$  ; le radical cholestéryle ou un ester de cholestérol comme l'hexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène.

5 Parmi ces radicaux, les radicaux alkyles linéaires et ramifiés sont plus particulièrement préférés.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le radical hydrophobe  $R^b$  peut comporter en plus au moins un motif oxyde d'alkylène et de préférence une chaîne polyoxyalkylénée.

10 La chaîne polyoxyalkylénée peut être de façon préférentielle constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène et encore plus particulièrement constituée uniquement de motifs oxyde d'éthylène.

Le nombre de moles de motifs oxyalkylénés peut varier en général de 1 à 30 moles et plus préférentiellement de 1 à 25 moles et encore plus préférentiellement de 3 à 20 moles.

15 Parmi ces polymères, on peut citer :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60 % en poids de motifs AMPS et de 40 à 85 % en poids de motifs  $(\text{C}_{8-16})$ alkyl(méth)acrylamide ou de motifs  $(\text{C}_8-\text{C}_{16})$ alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0 750 899 ;

20 - les terpolymères comportant de 10 à 90 % en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10 % en mole de motifs AMPS et de 5 à 80 % en mole de motifs  $n-(\text{C}_6-\text{C}_{18})$ alkylacrylamide, par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans le brevet US-A-5,089,578 ;

25 - les copolymères non réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de méthacrylate de n-dodécyle, de n-hexadécyle ou de n-octadécyle, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus ;

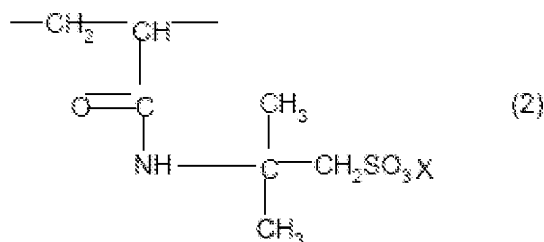
- les copolymères réticulés ou non réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de n-dodécylméthacrylamide, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

30 Comme polymères d'AMPS amphiphiles, on peut également citer les copolymères d'AMPS totalement neutralisé et de méthacrylate de n-dodécyle, de

n-hexadécyle et/ou de n-octadécyle, ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide, non réticulés et réticulés.

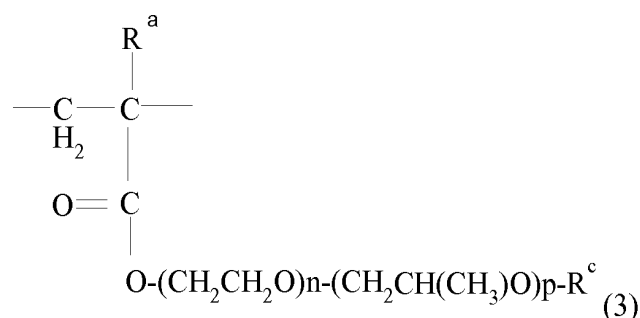
On citera plus particulièrement les copolymères d'AMPS amphiphiles réticulés ou non réticulés constitués :

- 5 (a) de motifs acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique (AMPS) de formule (2) suivante :



dans laquelle X est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium ;

- 10 (b) et de motifs de formule (3) suivante :



- 15 dans laquelle n et p, indépendamment l'un de l'autre désignent un nombre de moles et varient de 0 à 30, de préférence de 1 à 25 et plus préférentiellement de 3 à 20 sous réserve que n + p soit inférieur ou égal à 30, de préférence inférieur à 25 et encore mieux inférieur à 20 ; R<sup>a</sup> désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence méthyle et R<sup>c</sup> désigne un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 7 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.

Dans la formule (2), le cation X désigne plus particulièrement le sodium ou l'ammonium.

- 20 Parmi les monomères de formule (3) on peut citer :

- les esters d'acide (méth)acrylique et d'alcool gras en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> polyoxéthylénés à 8 OE comme le produit GENAPOL C-080<sup>®</sup> vendu par la Société CLARIANT,

- les esters d'acide (méth)acrylique et d'oxoalcool gras en C<sub>11</sub> polyoxyéthyléné à 8 OE comme le produit GENAPOL UD-080<sup>®</sup> vendu par la Société CLARIANT,
- les esters d'acide (méth)acrylique et d'alcool gras polyoxyéthyléné en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> à 7 OE comme le produit GENAPOL LA-070<sup>®</sup> vendu par la Société CLARIANT,
- les esters d'acide (méth)acrylique et d'alcool gras polyoxyéthyléné en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> à 11 OE comme le produit GENAPOL LA-110<sup>®</sup> vendu par la Société CLARIANT,
- les esters d'acide (méth)acrylique et d'alcool gras polyoxyéthyléné en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> à 8 OE comme le produit GENAPOL T-080<sup>®</sup> vendu par la Société CLARIANT,
- les esters d'acide (méth)acrylique et d'alcool gras polyoxyéthyléné en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> à 15 OE comme le produit GENAPOL T-150<sup>®</sup> vendu par la Société CLARIANT,
- les esters d'acide (méth)acrylique et d'alcool gras polyoxyéthyléné en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> à 11 OE comme le produit GENAPOL T-110<sup>®</sup> vendu par la Société CLARIANT,
- les esters d'acide (méth)acrylique et d'alcool gras polyoxyéthyléné en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> à 20 OE comme le produit GENAPOL T-200<sup>®</sup> vendu par la Société CLARIANT,
- les esters d'acide (méth)acrylique et d'alcool gras polyoxyéthyléné en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> à 25 OE comme le produit GENAPOL T-250<sup>®</sup> vendu par la Société CLARIANT,
- les esters d'acide (méth)acrylique et d'alcool gras polyoxyéthyléné en C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> à 25 OE et/ ou d'isoalcool gras polyoxyéthyléné en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> à 25 OE .

On choisira plus particulièrement :

- i. ceux non réticulés pour lesquels  $p = 0$ ,  $n = 7$  ou  $25$ , R<sup>a</sup> désigne un méthyle et R<sup>c</sup> représente un mélange d'alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> ou en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>,
- ii. ceux réticulés pour lesquels  $p = 0$ ,  $n = 8$  ou  $25$ , R<sup>a</sup> désigne un méthyle et R<sup>c</sup> représente un mélange d'alkyle en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>.

Ces polymères sont décrits et synthétisés dans la demande EP 1 069 142.

Ces polymères d'AMPS amphiphiles particuliers peuvent être obtenus selon les procédés classiques de polymérisation radicalaire en présence d'un ou plusieurs initiateurs tels que par exemple, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), l'azobisdiméthylvaléronitrile, le chlorhydrate de 2,2-azobis-[2-amidinopropane] (ABAH = 2,2-Azo-Bis-[2-Amidinopropane] Hydrochloride), les peroxydes organiques tels que le peroxyde de dilauryle, le peroxyde de benzoyle, l'hydropéroxyde de tert-butyle, des composés

peroxydés minéraux tels que le persulfate de potassium ou d'ammonium, ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> éventuellement en présence de réducteurs.

Ces polymères d'AMPS amphiphiles peuvent être notamment obtenus par polymérisation radicalaire en milieu tert-butanol dans lequel ils précipitent. En utilisant la polymérisation par précipitation dans le tert-butanol, il est possible d'obtenir une distribution de la taille des particules du polymère particulièrement favorable pour ses utilisations.

La réaction peut être conduite à une température comprise entre 0 et 150 °C, de préférence entre 10 et 100 °C, soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite.

Elle peut aussi être réalisée sous atmosphère inerte, et de préférence sous azote.

Les polymères d'AMPS amphiphiles selon l'invention peuvent de préférence être neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale telle la soude, la potasse, l'ammoniaque ou une base organique telle que la mono-, di- ou tri-éthanolamine, un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et les mélanges de ces composés. Ils peuvent notamment être totalement ou pratiquement totalement neutralisés, c'est-à-dire neutralisés à au moins 80 %.

La concentration molaire en % des motifs de formule (2) et des motifs de formule (3) dans les polymères d'AMPS amphiphiles selon l'invention peut varier en fonction de l'application cosmétique souhaitée, par exemple de la nature de l'émulsion (huile-dans-eau ou eau-dans-huile) et des propriétés rhéologiques de la formulation recherchées. Elle peut par exemple varier entre 0,1 et 99,9 % en moles.

La distribution des monomères dans les polymères d'AMPS amphiphiles selon l'invention peut être, par exemple, alternée, bloc (y compris multibloc) ou quelconque.

A titre indicatif et sans que cela soit limitatif, on peut citer notamment le copolymère d'AMPS et de méthacrylate d'alcool en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> éthoxylé (copolymère non réticulé obtenu à partir de Genapol LA-070 et d'AMPS) (nom CTFA : Ammonium Acryloyldiméthyltaurate/Laureth-7 méthacrylate copolymer) commercialisé sous la dénomination ARTISTOFLEX LNC par la société Clariant, le copolymère d'AMPS et de méthacrylate de stéaryle éthoxylé (25 EO) (copolymère réticulé par le triméthylolpropane triacrylate, obtenu à partir de Genapol T-250 et d'AMPS) (nom CTFA : Ammonium Acryloyldiméthyltaurate/Stearth-25 Methacrylate Crosspolymer) commercialisé sous la dénomination ARISTOFLEX HMS par la société Clariant, l'ARISTOFLEX SNC

(copolymère AMPS/méthacrylate d'alcool C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> éthoxylés (8 moles EP 80/20 ; nom CTFA : Ammonium acryloyldiméthyltaurate/stéareth-8 méthacrylate copolymer) et l'Aristoflex HMB (copolymère AMPS/méthacrylate de béhényl éthoxyle (25 OE), réticulé par le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA).

5

Dans le cadre de la présente invention, il est entendu par quantité efficace de polymère d'AMPS amphiphile conforme à l'invention une quantité suffisante de ce polymère pour formuler l'ester de l'acide N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétatique de formule (I), (Ia) ou (Ib) dans la phase huileuse de l'émulsion sous une forme durable dans le temps et donc prévenir tout phénomène de recristallisation, notamment au cours du stockage.

Pour des raisons évidentes, la quantité de polymère d'AMPS amphiphile conforme à l'invention suffisante pour formuler l'ester de l'acide N,N' diarylméthylène éthylènediaminediacétatique dans la phase huileuse de l'émulsion est susceptible de varier dans une large mesure en fonction notamment de la nature chimique et/ou de la quantité dudit ester de l'acide N,N'-diarylméthylène éthylènediaminediacétatique à formuler et de la structure du polymère utilisé. L'ajustement de la quantité de polymère d'AMPS amphiphile conforme à l'invention fait partie des compétences de l'homme du métier.

A titre illustratif, le polymère d'AMPS amphiphile selon l'invention peut être présent en une quantité en matière active allant de 0,05 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids, et plus particulièrement encore de 0,5 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, le polymère d'AMPS amphiphile conforme à l'invention et le composé de formule générale (I), (Ia) ou (Ib), peuvent être présents en un rapport massique [polymère d'AMPS amphiphile/composé de formule générale (I), (Ia) ou (Ib)] allant de 0,1 à 3, notamment de 0,5 à 2, et par exemple de 0,5 à 1,5, voire égal à 1.

Selon un mode de réalisation, le polymère d'AMPS amphiphile conforme à l'invention et le composé de formule générale (Ia), peuvent être présents en un rapport massique [polymère d'AMPS amphiphile/composé de formule générale (Ia)] allant de 0,1 à 3, notamment de 0,5 à 2, et par exemple de 0,5 à 1,5, voire égal à 1.

### MILIEU PHYSIOLOGIQUEMENT ACCEPTABLE

Les compositions utilisées selon l'invention contiennent un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les tissus cutanés tels que la peau et le cuir chevelu.

5 Ce milieu physiologiquement acceptable comprend au moins une phase huileuse et au moins une phase aqueuse.

Comme huiles utilisables dans la phase huileuse de la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- 10 - les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia,
- 15 d'arara, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations « Miglyol 810 », « 812 » et « 818 » par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité;
- les esters et les éthers de synthèse, notamment les esters d'acides gras,
- 20 comme les huiles de formules  $R_1COOR_2$  et  $R_1OR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les
- 25 esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéaryl-malate, le citrate de triisocétyle ; les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisonanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de
- 30 pentaérythrityle ;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de parléam ;

5 - les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique ;

10 - les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl-siloxanes, les diphényl-  
15 diméthicones, les diphénylméthylidiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthylsiloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;

- leurs mélanges.

20 On entend par « huile hydrocarbonée » dans la liste des huiles citées ci-dessus, toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des groupements ester, éther, acide carboxylique et/ou alcool.

25 La phase huileuse de la composition selon l'invention peut également comprendre des corps solides à la température ambiante (25 °C) comme par exemple les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ; les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch.

30 Ces corps gras peuvent être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés, par exemple de consistance ou de texture, souhaitées.

La composition selon l'invention comprend au moins une phase aqueuse qui peut comprendre de l'eau et éventuellement un solvant organique physiologiquement acceptable choisi par exemple parmi les alcools inférieurs comportant de 1 à 8 atomes de carbone et en particulier de 1 à 6 atomes de carbone, comme l'éthanol, l'isopropanol, le propanol, le butanol ; les polyéthylène glycols ayant de 6 à 80 unités oxyde d'éthylène et les polyols comme le propylène glycol, l'isoprène glycol, le butylène glycol, la glycérine et le sorbitol.

Comme indiqué précédemment, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau (H/E) ou d'une émulsion triple eau-dans-huile-dans-eau (E/H/E). Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

En outre, les compositions selon l'invention peuvent être plus ou moins fluides et avoir l'aspect d'une crème blanche ou colorée, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une pâte ou d'une mousse. Elles peuvent être éventuellement appliquées sur la peau sous forme d'aérosol. Elles peuvent aussi se présenter sous forme solide, et par exemple sous forme de stick.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la composition selon l'invention est une émulsion huile-dans-eau (H/E).

La proportion de la phase huileuse de l'émulsion peut aller de 5 à 80 % en poids, et de préférence de 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Outre le polymère d'AMPS amphiphile conforme à l'invention, les émulsions peuvent contenir au moins un autre émulsionnant (émulsionnant additionnel) 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/E ou H/E). L'émulsionnant additionnel est généralement présent dans la composition, en une proportion allant de 0,3 à 30 % en poids, et de préférence de 0,5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Pour les émulsions E/H/E, on peut citer par exemple comme émulsionnants les diméthicone copolyols tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination « DC 5225 C » par la société Dow Corning, et les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Laurylméthicone copolyol vendu sous la dénomination

« Dow Corning 5200 Formulation Aid » par la société Dow Corning et le Cétyle diméthicone copolyol vendu sous la dénomination « Abil EM 90<sup>®</sup> » par la société Goldschmidt. On peut aussi utiliser comme tensioactif d'émulsions E/H/E, un organopolysiloxane solide élastomère réticulé comportant au moins un groupement oxyalkyléné, tel que ceux obtenus selon le mode opératoire des exemples 3, 4 et 8 du document US-A-5,412,004 et des exemples du document US-A-5,811,487, notamment le produit de l'exemple 3 (exemple de synthèse) du brevet US-A-5,412,004 et tel que celui commercialisé sous la référence KSG 21 par la société Shin Etsu.

Pour les émulsions H/E, on peut citer par exemple comme émulsionnants, les émulsionnants non ioniques tels que les esters d'acides gras et de glycérol oxyalkylénés (plus particulièrement polyoxyéthylénés); les esters d'acides gras et de sorbitan oxyalkylénés; les esters d'acides gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés); les éthers d'alcools gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés); les esters de sucres comme le stéarate de sucrose; et leurs mélanges tels que le mélange de stéarate de glycéryle et de stéarate de PEG-40.

De façon connue, la composition cosmétique et/ou dermatologique de l'invention peut contenir également des adjuvants habituels dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique tels que les gélifiants, les polymères filmogènes, les conservateurs, les parfums, les charges, les filtres UV, les bactéricides, les absorbeurs d'odeur, les matières colorantes, les extraits végétaux, les actifs cosmétiques et dermatologiques, et les sels. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase grasse et/ou dans la phase aqueuse.

La composition selon l'invention peut comprendre, en outre, au moins un agent photoprotecteur organique et/ou au moins un agent photoprotecteur inorganique actif dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs) pouvant être hydrosolubles ou liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

De préférence, on utilisera un système filtrant à la fois les radiations UVA et les radiations UVB.

Les filtres solaires sont des molécules qui absorbent les rayonnements UV et permettent ainsi d'éviter que ceux-ci n'arrivent au niveau des cellules de la peau. Ils

peuvent absorber soit principalement les UVB, soit principalement les UVA, en fonction de leur nature. Il existe deux grandes catégories de filtres solaires, soit organiques, soit minéraux (oxydes de zinc ou de titane). En les utilisant dans des compositions cosmétiques en association et en quantité suffisante, ils permettent d'arrêter une grande partie du rayonnement UV.

Cependant, il est couramment admis que pour être efficaces ces formules doivent être utilisées dans de bonnes conditions d'application (quantité suffisante, renouvellement fréquent, étalement homogène). Ces conditions d'application ne sont pas toujours respectées par l'utilisateur, ce qui augmente le risque qu'une quantité non négligeable de rayonnements UV atteigne les cellules de la peau, et donc engendre les effets biologiques cités plus haut. De plus, pour obtenir une absorption vis-à-vis de l'ensemble des longueurs d'onde du spectre UV solaire UVB + UVA il faut associer plusieurs molécules absorbant dans des domaines de longueurs d'onde complémentaires.

Les filtres organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ; les dérivés de triazine ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate notamment ceux cités dans le brevet US 5,624,663 ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP 0 669 323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US 5,237,071, US 5,166,355, GB 2303549, DE 197 26 184 et EP 893 119 ; les dérivés de benzoxazole tels que décrits dans les demandes de brevet EP 0 832 642, EP 1 027 883, EP 1 300 137 et DE 10 16 2844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO 93/04665 ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE 19 85 5649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP 0 967 200, DE 19 746654, DE 19 755649, EP-A-1 008 586, EP 1 133 980 et EP 1 133 981 ; les dérivés de mérocyanines tels que ceux décrits dans les demandes WO 04/006878, WO 05/058269 et WO 06/032741, et leurs mélanges.

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

Dérivés cinnamiques :

- Ethylhexyl Méthoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial
- 5 PARSOL MCX par DSM Nutritional Products, Inc,
- Isopropyl Méthoxycinnamate,
- Isoamyl Méthoxycinnamate vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN
- E 1000 par SYMRISE,
- DEA Méthoxycinnamate,
- 10 Diisopropyl Méthylcinnamate,
- Glycéryl Ethylhexanoate Diméthoxycinnamate,

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- PABA,
- 15 Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 »
- par ISP,
- Glycéryl PABA,
- 20 PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

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

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

- 30 Octocrylène vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 »
- par BASF,

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

Dérivés de la benzophénone :

5 Benzophénone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,  
Benzophénone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF,  
Benzophénone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL  
M40 » par BASF,

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

Benzophénone-5,

Benzophénone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay,

Benzophénone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par  
American Cyanamid,

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

Benzophénone-12,

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

20

Dérivés du benzylidène camphre :

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

25 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par  
MERCK,

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

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

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

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

Dérivés du phényl benzimidazole :

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

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

10 Dérivés du phényl benzotriazole :

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

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

Dérivés de triazine :

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

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

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

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

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

- la 2,4bis (4'-aminobenzoate de n-butyle)-6-(aminopropyltrisiloxane)-s-triazine,

30 - la 2,4bis (4'-aminobenzalmalonate de dinéopentyle)-6-(4'-aminobenzoate de n-butyle)-s-triazine,

- les filtres triazines symétriques décrits dans le brevet US 6,225,467, la demande WO 2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symetrical Triazine

Derivatives » IP.COM Journal, IP.COM INC WEST HENRIETTA, NY, US (20 septembre 2004) notamment les 2,4,6-tris-(biphényl)-1,3,5-triazines (en particulier la 2,4,6-tris(biphenyl-4-yl-1,3,5-triazine et la 2,4,6-tris(terphényl)-1,3,5-triazine qui est repris dans les demandes de brevet WO 06/035000, WO 06/034982, WO 06/034991,  
 5 WO 06/035007, WO 2006/034992, WO 2006/034985,

Dérivés anthraniliques :

Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial  
 « NEO HELIOPAN MA » par Haarmann et REIMER,  
 10

Dérivés d'imidazolines :

Ethylhexyl Diméthoxybenzylidène Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmalonate :

15 Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate comme le Polysilicone-15  
 vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par DSM Nutritional  
 Products, Inc,

Dérivés de 4,4-diarylbutadiène :

20 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène,

Dérivés de benzoxazole :

2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazine vendu sous le nom d'Uvasorb K2A par Sigma 3V,  
 25

Dérivés de mérocyanine :

Octyl-5-N,N-diéthylamino-2-phénysulfonyl-2,4-pentadiénoate,  
 et leurs mélanges,

30 Les filtres organiques préférentiels sont choisis parmi  
 Ethylhexyl Méthoxycinnamate,  
 Ethylhexyl Salicylate,

- Homosalate,  
 Octocrylène,  
 Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,  
 Benzophenone-3,  
 5 Benzophenone-4,  
 Benzophenone-5,  
 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle,  
 4-Methylbenzylidene camphor,  
 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,  
 10 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,  
 Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol,  
 Bis-Ethylhexyloxyphenol Méthoxyphenyl Triazine,  
 Ethylhexyl triazone,  
 Diethylhexyl Butamido Triazone,  
 15 la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-s-triazine,  
 la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine,  
 la 2,4bis (4'-aminobenzoate de n-butyle)-6-(aminopropyltrisiloxane)-s-triazine,  
 la 2,4bis (4'-aminobenzalmalonate de dinéopentyle)-6-(4'-aminobenzoate de  
 n-butyle)-s-triazine,  
 20 la 2,4,6-tris(biphenyl-4-yl-1,3,5-triazine,  
 la 2,4,6-tris(terphenyl)-1,3,5-triazine,  
 Drometrizole Trisiloxane,  
 Polysilicone-15,  
 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène,  
 25 2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-  
 ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazine,  
 Octyl-5-N,N-diethylamino-2-phenylsulfonyl-2,4-pentadiénoate,  
 et leurs mélanges.
- 30 Les filtres organiques conformes à l'invention peuvent représenter de 0,1 à  
 30 %, de préférence de 1 à 25 %, du poids total de la composition.

Les filtres UV inorganiques complémentaires 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 500 nm, plus  
 5 préférentiellement comprise entre 5 nm et 500 nm, et encore plus préférentiellement comprise entre 10 nm et 100 nm, et préférentiellement entre 15 et 50 nm.

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

De tels pigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés sont en  
 10 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 Kemira, Tayca, Merck et Degussa.

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

15 Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que 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),  
 20 du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés :

- de silice, tels que le produit "SUNVEIL" de la société IKEDA,
- 25 - de silice et d'oxyde de fer, tels que le produit « SUNVEIL F » de la société IKEDA,
- de silice et d'alumine, tels que les produits « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA » et « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA » de la société TAYCA, « TIOVEIL » de la société TIOXIDE,
- 30 - d'alumine, tels que les produits « TIPAQUE TTO-55 (B) » et « TIPAQUE TTO-55 (A) » de la société ISHIHARA, et « UVT 14/4 » de la société KEMIRA,

- d'alumine et de stéarate d'aluminium, tels que les produits « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T, MT 100 TX, MT 100 Z, MT-01 » de la société TAYCA, les produits « Solaveil CT-10 W » et « Solaveil CT 100 » de la société UNIQEMA et le produit « Eusolex T-AVO » de la société MERCK,
- 5 - de silice, d'alumine et d'acide alginique tel que le produit « MT-100 AQ » de la société TAYCA,
- d'alumine et de laurate d'aluminium tel que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S » de la société TAYCA,
- d'oxyde de fer et de stéarate de fer tels que le produit « MICROTITANIUM
- 10 DIOXIDE MT 100 F » de la société TAYCA,
- d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc tels que le produit « BR 351 » de la société TAYCA,
- de silice et d'alumine et traités par une silicone tels que les produits « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS », « MICROTITANIUM DIOXIDE MT
- 15 500 SAS » ou « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS » de la société TAYCA,
- de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traités par une silicone tels que le produit « STT-30-DS » de la société TITAN KOGYO,
- de silice et traité par une silicone tel que le produit « UV-TITAN X 195 » de la société KEMIRA,
- 20 - d'alumine et traités par une silicone tels que les produits « TIPAQUE TTO-55 (S) » de la société ISHIHARA, ou « UV TITAN M 262 » de la société KEMIRA,
- de triéthanolamine tels que le produit « STT-65-S » de la société TITAN KOGYO,
- d'acide stéarique tels que le produit « TIPAQUE TTO-55 (C) » de la société
- 25 ISHIHARA,
- d'hexamétaphosphate de sodium tel que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W » de la société TAYCA,
- le  $TiO_2$  traité par l'octyl triméthyl silane vendu sous la dénomination commerciale « T 805 » par la société DEGUSSA SILICES,
- 30 - le  $TiO_2$  traité par un polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination commerciale « 70250 Cardre UF  $TiO_2Si_3$  » par la société CARDRE,

- le  $\text{TiO}_2$  anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale « MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC » par la société COLOR TECHNIQUES.

5 Les pigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B » ou « MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B », par la société DEGUSSA sous la dénomination « P 25 », par la société WACKHER sous la dénomination « Oxyde de titane transparent PW », par la société MIYOSHI KASEI sous la dénomination  
10 « UFTR », par la société TOMEN sous la dénomination « ITS » et par la société TIOXIDE sous la dénomination « TIOVEIL AQ ».

Les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, sont par exemple ceux commercialisés sous la dénomination « Z-cote » par la société Sunsmart.

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

- ceux commercialisés sous la dénomination « Oxide zinc CS-5 » par la société Toshiba (ZnO enrobé par polyméthylhydrogénosiloxane) ;

- ceux commercialisés sous la dénomination « DAITOPERSION ZN-30 » et « DAITOPERSION Zn-50 » par la société Daito (dispersions dans  
20 cyclopolyméthylsiloxane /polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30 % ou 50 % d'oxydes de zinc ultrafins enrobés par la silice et le polyméthylhydrogénosiloxane) ;

- ceux commercialisés sous la dénomination « NFD Ultrafine ZnO » par la société Daikin (ZnO enrobé par phosphate de perfluoroalkyle et copolymère à base de perfluoroalkyléthyle en dispersion dans du cyclopentasiloxane) ;

25 - ceux commercialisés sous la dénomination « SPD-Z1 » par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane) ;

- ceux commercialisés sous la dénomination « Escalol Z100 » par la société ISP (ZnO traité alumine et dispersé dans le mélange méthoxycinnamate  
30 d'éthylhexyle/copolymère PVP-hexadécène/méthicone) ;

- ceux commercialisés sous la dénomination « Fuji ZnO-SMS-10 » par la société Fuji Pigment (ZnO enrobé silice et polyméthylsiloxane).

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

5 Les pigments d'oxyde de fer non enrobés sont par exemple vendus par la société MITSUBISHI sous la dénomination « TY-220 ».

Les pigments d'oxyde de fer enrobés sont par exemple vendus par la société BASF sous la dénomination « OXYDE DE FER TRANSPARENT ».

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

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

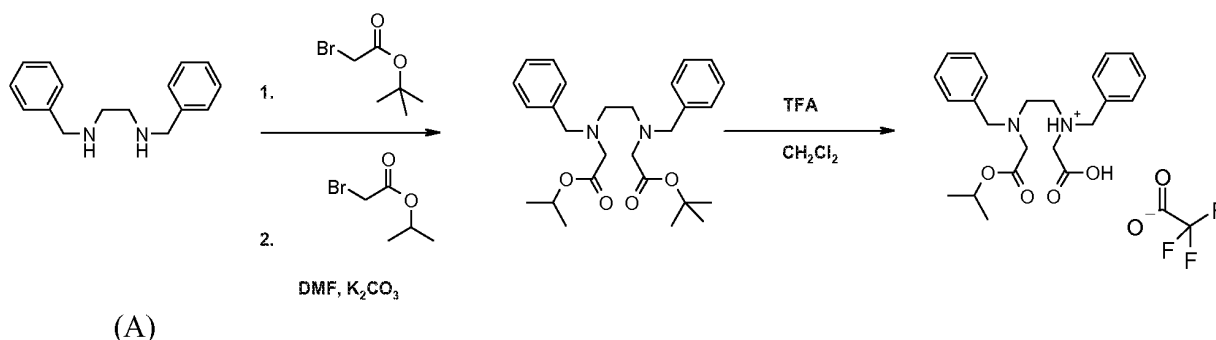
Les filtres inorganiques conformes à l'invention peuvent représenter de 0,5 à 40 %, de préférence de 1 à 30 %, du poids total de la composition.

20 Les exemples ci-après sont donnés à titre d'illustration de l'invention et ne doivent pas être interprétés comme limitant sa portée.

### **EXEMPLES :**

**Exemple 1 :** Préparation du sel d'acide trifluoroacétique du monoester isopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N'-diacétique

25



Dans un réacteur de 2 litres équipé d'une agitation mécanique, on a introduit de la benzathine (A) (36,19 g ; 150 mmol) dans 300 ml de diméthylformamide ainsi que du carbonate de potassium (20,81 g ; 150 mmol). On a maintenu le milieu réactionnel à une température de 0 °C puis on a ajouté au goutte à goutte en 5 heures du tert-butylbromoacétate (27,26 g ; 150 mmol), dilué préalablement dans 500 ml de diméthylformamide. On a agité trente minutes puis on a introduit dans sa totalité de l'isopropylbromoacétate (29,37g ; 150 mmol). Le milieu réactionnel a été ramené à température ambiante et l'agitation a été maintenue pendant 17 heures. Après filtration, on a concentré le filtrat issu de la réaction. Le produit obtenu a été repris dans 150 ml de dichlorométhane. On a filtré les sels formés et on a concentré sous pression réduite le filtrat.

On a solubilisé cet intermédiaire dans 50 ml de dichlorométhane et on a ajouté une solution d'acide trifluoroacétique à 75 % dans le dichlorométhane. Après 6 heures lorsque la totalité du di-ester mixte a disparu (suivi masse), on a concentré le milieu réactionnel sous pression réduite et on a co-évacué deux fois avec du toluène.

On a purifié ce produit brut sur fritté de silice avec un système d'éluant dichlorométhane – méthanol. Le pourcentage de méthanol varie de 0 % à 8 %. Dans un premier temps les fractions les plus propres ont été regroupées, séchées. On a obtenu une huile brune collante qui a été reprise dans de l'heptane pendant toute une nuit puis on a filtré le solide obtenu. On a recristallisé ce solide dans un minimum d'eau : on a obtenu une première fraction (lot 1) de 3,1 g d'une poudre blanche.

Dans un second temps, on a regroupé les autres fractions. On a obtenu une huile jaune-orangée que l'on a recristallisée dans de l'éther isopropylique et quelques millilitres d'heptane. On a filtré le précipité pour obtenir une poudre blanche que l'on a lavée dans de l'eau. On a obtenu une seconde fraction (lot 2) de 3 g d'une poudre blanche. Le rendement global est de 10 %. Le produit est obtenu sous la forme de sel d'acide trifluoroacétique (mono-sel).

#### **Analyses élémentaires :**

*Calculé* : C : 58.6 % ; H : 6.1 % ; N : 5.5 % ; O : 18.7 % ; F : 11.1 %

30 *Mesuré (lot 1)* : C : 58.32 % ; H : 6.10 % ; N : 5.39 % ; F : 10.94 %

*Mesuré (lot 2)* : C : 58.42 % ; H : 6.12 % ; N : 5.45 % ; F : 11.09 %

**Exemple 2 :** Emulsion huile-dans-eau (H/E) stabilisée avec un polymère d'AMPS amphiphile conforme à l'invention.

*Phase A :*

	- Glycérine	5 %
5	- Copolymère (AMPS/méthacrylate d'alcool C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> éthoxylé) (8 moles OE) (80/20) (Aristoflex LNC <sup>®</sup> de chez CLARIANT)	1 %
	- Triéthanolamine	0,0060 %
	- Conservateurs	1 %
	- Ester diisopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N' diacétique	1 %
10	- Eau	qsp 100,00

*Phase B :*

	- Tétra hydroxycinnamate de dibutyl pentaerithrityle (Tinogard TT de chez Ciba)	0,20 %
	- Isoparaffine hydrogénée (Parleam de chez NOF Corporation)	7 %
15	- Cyclopentasiloxane	8 %
	- Monoisostéarate de glycéryle	0,50 %

La phase A est portée à 60 °C et agitée à l'aide d'une défloculeuse à 450 tours par minute pendant 1 heure. La phase B est portée à 60 °C afin que les constituants solides soient solubilisés. On verse alors la phase B dans la phase A à environ 60 °C.

L'émulsion obtenue est un lait hydratant dont l'application sur le visage permet de protéger la peau contre le stress oxydant engendré par les rayons ultraviolets.

Après conservation de cette composition pendant 2 mois à 4 °C, à la température ambiante et à 45 °C, on a effectué une observation au microscope à l'aide d'un microscope optique du type Leica DMLB muni d'une caméra CCD-IRIS Sony avec un grossissement en \*10 et en lumière polarisée.

Il n'y a pas eu de recristallisation constatée de l'ester diisopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N'-diacétique dans cette composition.

Ainsi, la présence d'une quantité efficace d'un polymère d'AMPS conforme à l'invention permet une bonne introduction maintenue dans le temps de l'ester diisopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N' diacétique dans la phase huileuse de l'émulsion.

**Exemple 3 (comparatif) :** Emulsion huile-dans-eau (H/E) stabilisée avec un polymère émulsionnant de type polymère réticulé acrylates/acrylate d'alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>.

*Phase A :*

	- Glycérine	5 %
5	- Polymère réticulé acrylates/ acrylate d'alkyle en C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> (Carbopol <sup>®</sup> Ultrez 20 Polymer de chez Noveon)	1 %
	- Triéthanolamine	0,98 %
	- Conservateurs	1 %
	- Ester diisopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N'-diacétique	1 %
10	- Eau	qsp 100,00

*Phase B :*

	- Tétra hydroxycinnamate de dibutyl pentaerithrityle (Tinogard TT de chez Ciba)	0,20 %
	- Isoparaffine hydrogénée (Parleam de chez NOF Corporation)	7 %
15	- Cyclopentasiloxane	8 %
	- Monoisostéarate de glycéryle	0,50 %

Cette composition a été obtenue en suivant le même protocole expérimental que celui indiqué pour l'exemple 1.

20 Au bout de seulement 24 heures, une recristallisation de l'ester diisopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N'-diacétique est constatée.

**Exemple 4 (comparatif) :** Emulsion huile-dans-eau (H/E) stabilisée avec un polymère émulsionnant de type cellulose modifiée hydrophobe.

25

*Phase A :*

	- Glycérine	5 %
	- Cetyl Hydroxy éthyl cellulose (Natrosol <sup>®</sup> Plus CS 330 de chez Hercules)	1 %
	- Conservateurs	1 %
30	- Ester diisopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N'-diacétique	1 %
	- Eau	qsp 100,00

*Phase B :*

	- Tétra hydroxycinnamate de dibutyl pentaerithrityle (Tinogard TT de chez Ciba)	0,20 %
	- Isoparaffine hydrogénée (Parleam de chez NOF Corporation)	7 %

- Cyclopentasiloxane	8 %
- Monoisostéarate de glycéryle	0,50 %

5 Cette composition a été obtenue en suivant le même protocole expérimental que celui indiqué pour l'exemple 1.

Au bout de seulement 24 heures, une recristallisation de l'ester diisopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N'-diacétique est constatée.

10 **Exemple 5** : Emulsion solaire huile-dans-eau (H/E) stabilisée avec un polymère d'AMPS amphiphile conforme à l'invention

*Phase A :*

- Glycérine	5 %
- Copolymère (AMPS/méthacrylate d'alcool C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> éthoxylé) (8 moles OE) (80/20) (Aristoflex LNC <sup>®</sup> de chez CLARIANT)	1 %
15 - Triéthanolamine	0,006 %
- Conservateurs	1%
- Ester diisopropylique de l'acide N,N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N'-diacétique	1%
- Eau	qsp 100,00

20 *Phase B :*

- Tétra hydroxycinnamate de dibutyl pentaerithrityle (Tinogard TT de chez Ciba)	0,20 %
- Cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthyl hexyle	3 %
- Polyisobutyène hydrogéné (Parleam de chez NOF Corporation)	7 %
- Cyclopentasiloxane	8 %
25 - Monoisostéarate de glycéryle	0,50 %

Cette composition a été obtenue en suivant le même protocole expérimental que celui indiqué pour l'exemple 1.

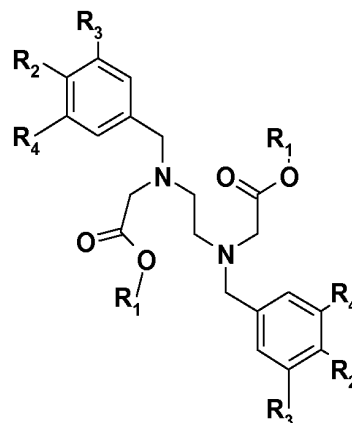
30 Il n'y a pas eu de recristallisation constatée de l'ester diisopropylique de l'acide N-N'bis-(benzyl) éthylène diamine-N-N'-diacétique dans cette composition.

La composition appliquée sur le visage permet de protéger la peau contre les rayons UV.

### REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique et/ou dermatologique sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou d'une émulsion eau-dans-huile-dans-eau contenant, dans sa phase huileuse,

5 (a) au moins un composé de formule générale (Ia) :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente un radical alkyle saturé linéaire comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical alkyle saturé ramifié comprenant de 3 à 6 atomes de carbone,

- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical -OR<sub>5</sub>, et

- R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle saturé linéaire comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ou un radical alkyle saturé ramifié comprenant de 3 à 5 atomes de carbone,

ou leurs sels, et

(b) une quantité efficace d'au moins un polymère amphiphile comportant au moins un motif acide acrylamido 2-méthylpropane sulfonique.

2. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un atome d'hydrogène.

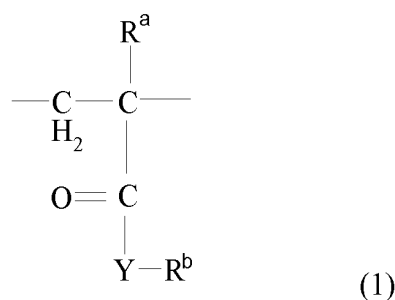
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R<sub>1</sub> désigne un radical isopropyle.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé de formule générale (Ia) est l'ester diisopropylique de l'acide N, N'-bis-(benzyl)éthylènediamine-N-N'-diacétique.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 0,2 à 10 % en poids, de préférence de 0,5 à 5 % en poids, notamment de 0,8 à 3 % en poids, et par exemple au moins 1 % en poids de composé de formule générale (Ia) par rapport au poids total de ladite composition.

5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère amphiphile est un polymère amphiphile d'au moins un monomère acide acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'au moins un co-monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 7 à 30 atomes de carbone, en particulier de 7 à 22 atomes de carbone, voire de 12 à 22 atomes de  
10 carbone.

7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle ledit co-monomère hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (1) suivante :



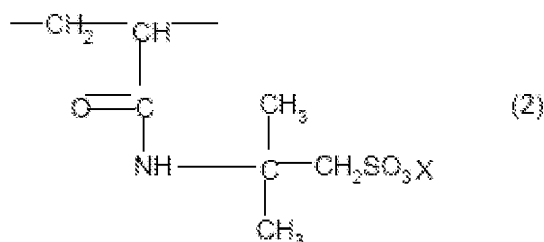
15 dans laquelle :

- R<sup>a</sup> désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence méthyle ;
- Y désigne O ou NH ;
- R<sup>b</sup> désigne un radical hydrophobe comportant une chaîne grasse ayant de 7  
20 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 7 à 22, et plus particulièrement de 12 à 22 atomes de carbone.

8. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle R<sup>b</sup> est choisi parmi les radicaux alkyles linéaires en C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>, saturés ou insaturés, par exemple n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle, oléyle, ramifiés, par exemple isostérique, ou  
25 cycliques, par exemple cyclododécane ou adamantane; les radicaux alkylperfluorés en C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, par exemple le groupement de formule -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CF<sub>3</sub> ; le radical cholestéryle ou un ester de cholestérol comme l'hexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène.

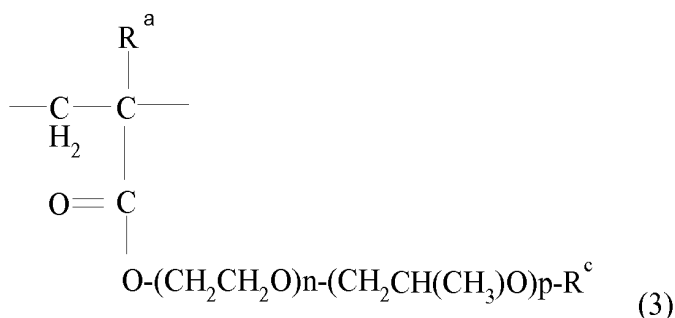
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère amphiphile est choisi parmi les copolymères d'AMPS amphiphiles réticulés ou non réticulés constitués :

- 5 i. de motifs acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique de formule (2) suivante :



dans laquelle X est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium, et de préférence le sodium ou l'ammonium, et

- ii. de motifs de formule (3) suivante :



10

dans laquelle n et p, indépendamment l'un de l'autre désignent un nombre de moles et varient de 0 à 30, de préférence de 1 à 25 et plus préférentiellement de 3 à 20 sous réserve que n + p soit inférieur ou égal à 30, de préférence inférieur à 25 et encore mieux inférieur à 20, R<sup>a</sup> désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence méthyle, et R<sup>c</sup> désigne un alkyle linéaire ou ramifié comportant de 7 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.

15

10. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle le polymère amphiphile est non réticulé, et est choisi parmi les copolymères pour lesquels p = 0, n = 7 ou 25, R<sup>a</sup> désigne un méthyle et R<sup>c</sup> représente un mélange d'alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> ou en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>.

20

11. Composition selon la revendication 9, dans laquelle le polymère amphiphile est réticulé, et est choisi parmi les copolymères pour lesquels p = 0, n = 8 ou 25, R<sup>a</sup> désigne un méthyle et R<sup>c</sup> représente un mélange d'alkyle en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polymère amphiphile est présent en une quantité en matière active allant de 0,05 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids, et plus particulièrement encore de 0,5 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit polymère amphiphile et ledit composé de formule générale (Ia) sont présents en un rapport massique [polymère amphiphile/composé de formule générale (Ia)] allant de 0,1 à 3, notamment de 0,5 à 2, et par exemple de 0,5 à 1,5.

10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre au moins un agent protecteur organique et/ou au moins un agent photoprotecteur inorganique actif dans l'UVA et/ou l'UVB.

15 15. Procédé de traitement non thérapeutique de soin et/ou de maquillage des matières kératiniques, notamment de la peau, comprenant au moins l'étape d'appliquer sur lesdites matières kératiniques, et notamment sur la peau, au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 14.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 718032  
FR 0858568

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		
A	WO 01/87253 A1 (OREAL [FR]; CATROUX PHILIPPE [FR]; COTOVIO JOSE [FR]; DUCHE DANIEL [FR] 22 novembre 2001 (2001-11-22) * page 8, ligne 27; revendications; exemples *	1-15	A61K8/44 A61Q17/04 A61K31/216 A61P17/00
A,D	WO 94/11338 A1 (OREAL [FR]; GALEY JEAN BAPTISTE [FR]; DUMATS JACQUELINE [FR]) 26 mai 1994 (1994-05-26) * revendications; exemple 16 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  A61K A61Q
A	FR 2 850 578 A1 (OREAL [FR]) 6 août 2004 (2004-08-06) * revendications *	1,15	
A,D	WO 00/31154 A1 (SOFITECH NV [BE]; SCHLUMBERGER CA LTD [CA]; SCHLUMBERGER CIE DOWELL [F] 2 juin 2000 (2000-06-02) * revendications; exemples *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juillet 2009		Boeker, Ruth	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un                      autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure                      à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date                      de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0858568 FA 718032**

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 **10-07-2009**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0187253	A1	22-11-2001	AT 277591 T	15-10-2004
			AU 6041901 A	26-11-2001
			DE 60106014 D1	04-11-2004
			DE 60106014 T2	06-10-2005
			EP 1282394 A1	12-02-2003
			ES 2223849 T3	01-03-2005
			FR 2809002 A1	23-11-2001
			JP 2003533458 T	11-11-2003
			US 2004039059 A1	26-02-2004
-----				
WO 9411338	A1	26-05-1994	AT 185548 T	15-10-1999
			CA 2149431 A1	26-05-1994
			DE 69326776 D1	18-11-1999
			DE 69326776 T2	02-03-2000
			EP 0668854 A1	30-08-1995
			ES 2136723 T3	01-12-1999
			JP 3510627 B2	29-03-2004
			JP 8506090 T	02-07-1996
			US 5703095 A	30-12-1997
US 5629436 A	13-05-1997			
-----				
FR 2850578	A1	06-08-2004	JP 2004307469 A	04-11-2004
			US 2004228889 A1	18-11-2004
-----				
WO 0031154	A1	02-06-2000	AT 310025 T	15-12-2005
			AU 1245999 A	13-06-2000
			CA 2352104 A1	02-06-2000
			DE 69832422 D1	22-12-2005
			DE 69832422 T2	10-08-2006
			EP 1133526 A1	19-09-2001
			NO 20012539 A	20-07-2001
			US 6822039 B1	23-11-2004
-----				