



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</p> <p><b>A61K 7/42</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 91/11989</b></p> <p>(43) Date de publication internationale: 22 août 1991 (22.08.91)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00112</p> <p>(22) Date de dépôt international: 13 février 1991 (13.02.91)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 90/01761 14 février 1990 (14.02.90) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : DEFLANDRE, André [FR/FR]; Route de Manon, F-60560 Orry-la-Ville (FR). DUBOIS, Michel [FR/FR]; 19, rue des Cotteaux, Pommeuse, F-77120 Coulommiers (FR). FORESTIER, Serge [FR/FR]; 16, allée Ferdinand Buisson, F-77410 Claye-Souilly (FR). RICHARD, Hervé [FR/FR]; 48, rue de l'Ermitage, F-75020 Paris (FR).</p>		<p>(74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), BR, CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), HU, IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), SU, US.</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: LIGHT-RESISTANT FILTERING COSMETIC COMPOSITION CONTAINING A UV-A FILTER AND AN ALKYL <math>\beta</math>, <math>\beta</math>-DIPHENYLACRYLATE OR AN ALKYL <math>\alpha</math>-CYANO-<math>\beta</math>, <math>\beta</math>-DIPHENYLACRYLATE</p>		
<p>(54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE FILTRANTE PHOTOSTABLE CONTENANT UN FILTRE UV-A ET UN <math>\beta</math>,<math>\beta</math>-DIPHENYLACRYLATE OU <math>\alpha</math>-CYANO-<math>\beta</math>,<math>\beta</math>-DIPHENYLACRYLATE D'ALKYLE</p>		
<div style="text-align: center;"> <p>(I)</p> </div>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>A light-resistant filtering cosmetic composition for protecting human skin against UV rays having wavelengths between 280 and 380 nm, comprising, in an acceptable cosmetic carrier containing at least one fatty phase, 1-5 % by weight of a dibenzoylmethane derivative and at least 1 % by weight of an alkyl <math>\beta</math>-<math>\beta</math>-diphenyl-acrylate or an alkyl <math>\alpha</math>-cyano-<math>\beta</math>, <math>\beta</math>-diphenylacrylate of formula (I), wherein <math>R_1</math> and <math>R'_1</math>, are identical or different and represent H, <math>C_1</math>-<math>C_8</math> alkoxy or <math>C_1</math>-<math>C_4</math> alkyl, <math>R_1</math> and <math>R'_1</math> being para or meta; <math>R_2</math> represents <math>C_1</math>-<math>C_{12}</math> alkyl; and <math>R_3</math> represents H or CN, the mol ratio between compound (I) and the dibenzoylmethane derivative being equal to or greater than 0,8.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>L'invention concerne une composition cosmétique filtrante photostable pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable contenant au moins une phase grasse, 1 à 5 % en poids de dérivé de dibenzoylméthane et au moins 1 % en poids d'un <math>\beta</math>,<math>\beta</math>-diphénylacrylate ou <math>\alpha</math>-cyano-<math>\beta</math>,<math>\beta</math>-diphénylacrylate d'alkyle de formule (I) où <math>R_1</math> et <math>R'_1</math>, identiques ou différents, représentent H, alcoxy en <math>C_1</math>-<math>C_8</math> ou alkyle en <math>C_1</math>-<math>C_4</math>, <math>R_1</math> et <math>R'_1</math> étant en para ou méta, <math>R_2</math> représente alkyle en <math>C_1</math>-<math>C_{12}</math> et <math>R_3</math> représente H ou CN, le rapport molaire du composé (I) au dérivé de dibenzoylméthane étant supérieur ou égal à 0,8.</p>		

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

Composition cosmétique filtrante photostable contenant un filtre UV-A et un  $\beta, \beta$ -diphénylacrylate ou  $\alpha$ -cyano- $\beta, \beta$ -diphénylacrylate d'alkyle.

5           La présente invention est relative à une composition cosmétique photostable destinée à protéger la peau du rayonnement UV, contenant en association un filtre UV-A et un  $\beta, \beta$ -diphénylacrylate ou  $\alpha$ -cyano- $\beta, \beta$ -diphénylacrylate d'alkyle, à son utilisation pour la protection de la peau contre les rayons UV et à un procédé de  
10 stabilisation du filtre UV-A par un  $\beta, \beta$ -diphénylacrylate ou  $\alpha$ -cyano- $\beta, \beta$ -diphénylacrylate d'alkyle.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises  
15 entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

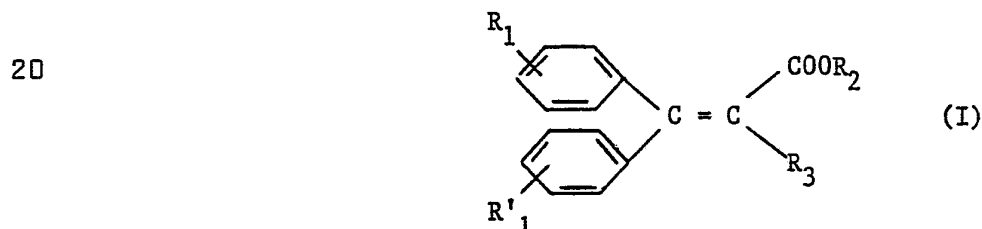
On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, provoquant le brunissement de la peau,  
20 sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la  
25 réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou

photoallergiques. Il est donc aussi souhaitable de filtrer le rayonnement UV-A.

Les brevets français n° 2 326 405 et n° 2 440 933 et le brevet européen n° 114607 décrivent des dérivés du dibenzoylméthane à titre  
 5 de filtres UV-A. Il est proposé dans ces brevets d'associer ces filtres UV-A à différents filtres UV-B dans le but d'absorber l'ensemble du rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm.

Malheureusement, lorsqu'ils sont utilisés en association avec  
 10 ces filtres UV-B, les dérivés de dibenzoylméthane décrits dans les brevets mentionnés ci-dessus, ne possèdent pas toujours une stabilité photochimique suffisante pour garantir une protection constante durant une exposition solaire prolongée, ce qui nécessite des applications répétées à intervalles réguliers et rapprochés si l'on  
 15 veut obtenir une protection efficace de la peau contre les rayons UV.

La demanderesse a découvert qu'en associant les dérivés de dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus à un  $\beta, \beta$ -diphénylacrylate ou  $\alpha$ -cyano- $\beta, \beta$ -diphénylacrylate d'alkyle de formule



dans des proportions et dans un rapport molaire bien définis, on  
 25 obtenait, de manière surprenante, une stabilité photochimique remarquable des dérivés de dibenzoylméthane. De plus, une telle association confère à la composition filtrante la contenant un fort indice de protection solaire ainsi qu'une bonne rémanence; on peut définir la rémanence comme étant la faible variation de l'indice de  
 30 protection après que le sujet, ayant reçu une application de la composition filtrante, se soit baigné.

Dans la formule générale (I), les substituants  $R_1$  à  $R_3$  peuvent prendre les significations suivantes :

- $R_1$  et  $R'_1$ , identiques ou différents, représentent un atome

d'hydrogène, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> à chaîne droite ou ramifiée ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> à chaîne droite ou ramifiée,

R<sub>1</sub> et R'<sub>1</sub> étant en position para ou méta;

5 - R<sub>2</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> à chaîne droite ou ramifiée;

- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène ou le radical CN.

Parmi les radicaux alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> à chaîne droite ou ramifiée, on peut citer par exemple les radicaux méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, tert.-butoxy, n-amylxy, isoamylxy, néopentylxy, n-hexylxy, n-heptylxy, n-octylxy et 2-éthylhexylxy.

10 Parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> à chaîne droite ou ramifiée, on peut citer plus particulièrement les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert.-butyle. Pour les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, on peut citer à titre d'exemple, en plus  
15 de ceux mentionnés ci-dessus, les radicaux n-amyle, isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, décyle et lauryle.

Parmi les composés de formule générale (I), on préfère plus particulièrement les composés suivants :

- 20 1 - 1'α-cyano-β,β-diphénylacrylate de 2-éthylhexyle,  
2 - 1'α-cyano-β,β-diphénylacrylate d'éthyle,  
3 - le β,β-diphénylacrylate de 2-éthylhexyle  
4 - le β,β-di(4'-méthoxyphényl)acrylate d'éthyle.

25 Parmi les dérivés de dibenzoylméthane mentionnés dans les brevets ci-dessus, on peut citer en particulier :

- le 2-méthylidibenzoylméthane  
- le 4-méthylidibenzoylméthane  
- le 4-isopropyldibenzoylméthane  
- le 4-tert.-butyldibenzoylméthane  
30 - le 2,4-diméthylidibenzoylméthane  
- le 2,5-diméthylidibenzoylméthane  
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane  
- le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane  
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane

- le 2-méthyl-5-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.
- le 2,6-diméthyl-4-tert.-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane.

Parmi les dérivés de dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus, on  
5 préfère en particulier le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane  
vendu sous la dénomination "PARSOL 1789" par la Société GIVAUDAN et  
le 4-isopropyl-dibenzoylméthane vendu sous la dénomination "EUSOLEX  
8020" par la Société MERCK.

Les dérivés de formule (I) dans laquelle  $R_3 = \text{CN}$ ,  $R_1$ ,  $R'_1$  et  $R_2$   
10 ayant les significations indiquées ci-dessus, peuvent être préparés  
selon le procédé décrit dans le brevet US 3 215 724.

Les dérivés de formule (I) dans laquelle  $R_3 = \text{H}$ ,  $R_1$ ,  $R'_1$  et  $R_2$   
ayant les significations indiquées ci-dessus, peuvent être préparés  
selon le procédé décrit par L.H. KLEMM et al. dans J. Org. Chem., 23  
15 (1958) page 344. Ce procédé permet de préparer les esters éthyliques  
( $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ). Pour préparer les autres esters ( $R_2 \neq \text{C}_2\text{H}_5$ ), on effectue  
une transestérification de l'ester éthylique par un alcool  $R_2\text{OH}$  ( $R_2$   
ayant la signification indiquée ci-dessus sauf éthyle), en présence  
d'acide paratoluène sulfonique.

20 De par leur caractère lipophile, les filtres utilisés se  
répartissent uniformément dans les supports cosmétiques classiques  
contenant au moins une phase grasse et peuvent ainsi être appliqués  
sur la peau pour constituer un film protecteur efficace.

La présente invention a donc pour objet une composition cosméti-  
25 que photostable, protégeant la peau contre le rayonnement UV de  
longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, comprenant dans un  
support cosmétiquement acceptable contenant au moins une phase  
grasse, 1 à 5% en poids de dérivé du dibenzoylméthane et au moins 1%  
en poids de composé de formule (I), le rapport en moles du composé de  
30 formule (I) au dérivé de dibenzoylméthane étant supérieur ou égal à  
0,8, et de préférence supérieur ou égal à 1,2.

Pour des raisons de solubilisation des composés dans la compo-  
sition, ce rapport est de préférence inférieur ou égal à 8, mais  
cette limite supérieure n'est pas critique.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain contre les rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm consistant à appliquer sur la peau une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de stabilisation des dérivés de dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV à l'aide d'un composé de formule (I), procédé dans lequel on utilise au moins 1% en poids de composé de formule (I) pour stabiliser 1 à 5% en poids de dérivé de dibenzoylméthane, le rapport en moles du composé de formule (I) au dérivé de dibenzoylméthane étant égal ou supérieur à 0,8.

En raison du caractère lipophile des composés de formule (I) et des dérivés de dibenzoylméthane, les compositions cosmétiques selon l'invention contiennent au moins une phase grasse. Elles peuvent se présenter sous forme de lotions huileuses ou oléocalcooliques, sous forme de gels gras ou oléocalcooliques, de bâtonnets solides, d'émulsions telles qu'une crème ou un lait, ou de dispersions vésiculaires de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques; elles peuvent être conditionnées en aérosol.

Comme solvant de solubilisation, on peut utiliser une huile ou une cire, un monoalcool ou un polyol inférieur ou leurs mélanges. Les monoalcools ou polyols particulièrement préférés sont l'éthanol, l'isopropanol, le propylène glycol et la glycérine.

La composition cosmétique selon l'invention destinée à protéger l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets peut contenir les adjuvants cosmétiques usuels dans ce type de composition tels que des épaississants, des adoucissants, des humectants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des huiles, des cires, de la lanoline, des parfums, des propulseurs, des colorants et/ou des pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la peau, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

En plus du composé de formule (I) et du dérivé de dibenzoylméthane, la composition peut contenir d'autres filtres UV lipophiles.

Une forme de réalisation de l'invention est une émulsion sous forme de crème ou de lait comprenant, en plus du composé de formule (I) associé au dérivé de dibenzoylméthane, des alcools gras, des esters d'acides gras et notamment des triglycérides d'acides gras, des acides gras, de la lanoline, des huiles ou des cires naturelles ou synthétiques et des émulsionnants, en présence d'eau.

Une autre forme de réalisation est constituée de lotions huileuses à base d'esters d'acides gras, d'huiles et/ou de cires naturelles ou synthétiques ou de lotions oléoalcooliques à base d'huiles, de cires ou d'esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras et d'alcools inférieurs tels que l'éthanol ou de glycols tels que le propylène glycol et/ou de polyols comme la glycérine.

Les gels oléoalcooliques comprennent une huile ou une cire, un alcool ou un polyol inférieur comme l'éthanol, le propylène glycol ou la glycérine et un épaississant tel que la silice.

Les bâtonnets solides sont constitués de corps gras comme les cires et huiles naturelles ou synthétiques, les alcools gras, les esters d'acides gras, et la lanoline.

Dans le cas d'une composition conditionnée en aérosol, on utilise les propulseurs classiques tels que les alcanes, les fluoroalcanes et les chlorofluoroalcanes.

Lorsque la composition se présente sous forme d'émulsion ou de dispersion vésiculaire, la phase aqueuse peut contenir des filtres UV hydrosolubles tels que l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène 10-campho sulfonique)], l'acide 2-phénylbenzimidazole 5-sulfonique ou l'acide 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone 5-sulfonique (UVINUL MS 40), ces acides étant salifiés ou non.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1Emulsion non ionique

	- $\alpha$ -cyano- $\beta, \beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle (UVINUL N 539)	7,5 g
5	- 4-tert.-butyl-4'-méthoxy dibenzoylméthane (PARSOL 1789)	1,5 g
	- Mélange d'alcool cétylestéarylique et d'alcool cétylestéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène	7,0 g
10	- Mélange de mono-, di- et tristéarates de glycérol	2,0 g
	- Triglycérides d'acides gras en C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> (Miglyol 812)	30,0 g
	- Polydiméthyl siloxane	1,5 g
	- Alcool cétylique	1,5 g
	- Eau distillée qsp	100 g

15 Cette émulsion est préparée selon les techniques classiques en dissolvant les filtres dans la phase grasse contenant les émulsionnants, en chauffant cette phase grasse vers 80-85°C et en ajoutant, sous vive agitation, l'eau préalablement chauffée vers 80°C.

EXEMPLE 220 Huile solaire

On mélange les ingrédients suivants en chauffant éventuellement à 40-45°C pour homogénéiser :

	- $\beta, \beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle	6,0 g
25	- 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoyl- méthane (PARSOL 1789)	3,0 g
	- Myristate d'isopropyle qsp	91,0 g

EXEMPLE 3Huile solaire

30 On prépare de la même façon que dans l'exemple 2 l'huile solaire suivante :

	- $\beta, \beta$ -di (4'-méthoxyphényl) acrylate d'éthyle	6,0 g
	- 4-tert-butyl-4'-méthoxy dibenzoyl- méthane (PARSOL 1789)	3,0 g
35	- Myristate d'isopropyle qsp	91,0 g

EXEMPLE 4Emulsion non ionique

	- $\beta, \beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle	6 0 g
	- 4-tert.-butyl-4'-méthoxy dibenzoylméthane	1,5 g
5	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène	7,0 g
	- Mélange de mono-, di- et tristéarates de glycérol	2,0 g
	- Triglycérides d'acides gras en C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> (Miglyol 812)	30,0 g
10	- Polydiméthyl siloxane	1,5 g
	- Alcool cétylique	1,5 g
	- Eau distillée qsp	100 g

Cette émulsion est préparée comme dans l'exemple 1.

15

EXEMPLE 5Emulsion non ionique eau-dans-l'huile

	- $\beta, \beta$ -di (4'-méthoxyphényl) acrylate d'éthyle	3,0 g
	- 4-tert.-butyl-4'-méthoxy dibenzoylméthane	2,0 g
20	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène	7,0 g
	- Mélange de mono-, di- et tristéarates de glycérol	2,0 g
	- Triglycérides d'acides gras en C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> (Mygliol 812)	30,0 g
	- Polydiméthyl siloxane	1,5 g
25	- Alcool cétylique	1,5 g
	- Eau distillée qsp	100 g

Cette émulsion est préparée comme dans l'exemple 1.

30

EXEMPLE 6Emulsion huile-dans-l'eau

	- $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle (UVINUL N 539)	5,0 g
5	- 4-isopropyldibenzoylméthane (EUSOLEX 8020)	3,0 g
	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX A0" par la Société HENKEL	7,0 g
10	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non autoémulsionnable	2,0 g
	- Alcool cétylique	1,5 g
	- Huile de silicone	1,5 g
	- Huile de vaseline	16,0 g
15	- Glycérine	20,0 g
	- Parfum, conservateur	qs
	- Eau	qsp 100 g

On réalise l'émulsion en additionnant la phase grasse contenant  
les filtres et les émulsionnants aux environs de 80°C à la phase  
aqueuse portée à la même température et sous agitation rapide.

EXEMPLE 7Emulsion huile dans l'eau

	- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphénylacrylate d'éthyle (UVINUL N 35)	2,0 g
5	- 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylmétane (PARSOL 1789)	1,0 g
	- Mélange d'alcool cétylestéarylique et d'alcool cétylestéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la Société HENKEL	7,0 g
10	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non autoémulsionnable	2,0 g
	- Alcool cétylique	1,5 g
	- Huile de silicone	1,5 g
15	- Huile de vaseline	20,0 g
	- Glycérine	20,0 g
	- Parfum, conservateur	qs
	- Eau	qsp 100 g

Cette émulsion est préparée comme dans l'exemple 6.

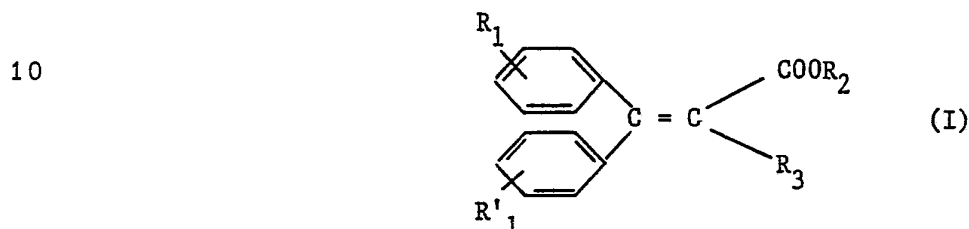
EXEMPLE 8Emulsion huile dans l'eau

	- $\alpha$ -cyano- $\beta, \beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle (UVINUL N 539)	8,0 g
5	- 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylmétane (PARSOL 1789)	1,0 g
	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la Société HENKEL	7,0 g
	- Mélange de mono et distéarate de glycérol non autoémulsionnable	2,0 g
	- Alcool cétylique	1,5 g
	- Huile de silicone	1,5 g
15	- Huile de vaseline	15,0 g
	- Acide benzène 1,4- di(3-méthylidène 10-campho- sulfonique)	1,0 g MA
	- Glycérine	20,0 g
	- Parfum, conservateur	qs
20	- Eau	qsp 100 g

On prépare cette émulsion comme dans l'exemple 6, le filtre hydrosoluble étant dissous dans la phase aqueuse.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique filtrante photostable pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable contenant au moins une phase grasse, 1 à 5% en poids de dérivé du dibenzoylméthane et au moins 1% en poids d'un  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ou  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate d'alkyle de formule :



dans laquelle

15  $R_1$  et  $R'_1$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en  $C_1-C_8$  à chaîne droite ou ramifiée ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  à chaîne droite ou ramifiée,  $R_1$  et  $R'_1$  étant en position para ou méta;  $R_2$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$  à chaîne droite ou ramifiée et

20  $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou le radical  $-CN$ , le rapport molaire du composé de formule (I) au dérivé de dibenzoylméthane étant supérieur ou égal à 0,8.

2. Composition cosmétique filtrante selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le rapport molaire du composé de formule (I) au dérivé de dibenzoylméthane est inférieur ou égal à 8.

25

3. Composition cosmétique filtrante selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le dérivé de dibenzoylméthane est choisi parmi les composés suivants : 2-méthyldibenzoylméthane, 4-méthyldibenzoylméthane, 4-isopropyldibenzoylméthane, 4-tert.-butyl-  
 30 dibenzoylméthane, 2,4-diméthyldibenzoylméthane, 2,5-diméthyldibenzoylméthane, 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane, 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane, 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane, 2-méthyl-5-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane, 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane et 2,6-diméthyl-4-tert.-butyl-4'-  
 35 méthoxydibenzoylméthane.

4. Composition cosmétique filtrante selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le dérivé de dibenzoylméthane est choisi parmi le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane et le 4-isopropyl-dibenzoylméthane.

5  
5. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ou  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate d'alkyle est choisi parmi les composés suivants :  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle,  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate d'éthyle,  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle, et  $\beta,\beta$ -di(4'-méthoxyphényl)acrylate d'éthyle.

10  
6. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le rapport molaire du composé de formule (I) au dérivé de dibenzoylméthane est compris entre 1,2 et 8.

15  
7. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion huileuse ou oléocalcoolique, sous forme de gel gras ou oléocalcoolique, de bâtonnet solide, d'émulsion, de dispersion vésiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques ou est conditionnée en aérosol.

20  
8. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les épaississants, adoucissants, humectants, tensio-actifs, conservateurs, anti-mousses, parfums, huiles, cires, mono-alcools et polyols inférieurs, propulseurs, colorants et pigments.

25  
9. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle constitue une émulsion sous forme de crème ou de lait comprenant à titre de support cosmétique, des alcools gras, des esters d'acides gras et notamment des triglycérides d'acides gras, des acides gras, de la lanoline, des huiles et des cires naturelles ou synthétiques et des émulsionnants, en présence d'eau.

10. Composition cosmétique filtrante sous forme d'émulsion ou de dispersion vésiculaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des filtres UV hydrosolubles.

5 11. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle constitue une lotion huileuse comprenant à titre de support cosmétique, des esters d'acides gras, des huiles et des cires naturelles ou synthétiques.

10 12. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle constitue une lotion oléocalcoolique comprenant à titre de support cosmétique des huiles, des cires ou des esters d'acides gras et notamment des triglycérides d'acides gras et des alcools, glycols et/ou polyols inférieurs.

15 13. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle constitue un gel oléocalcoolique comprenant à titre de support cosmétique une huile ou une cire naturelle ou synthétique, un alcool ou polyol inférieur et un épaississant.

20 14. Procédé de protection de l'épiderme humain contre le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau une quantité efficace d'une composition cosmétique filtrante telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13.

25 15. Procédé de stabilisation de dérivés du dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, caractérisé par le fait qu'on ajoute au moins 1% en poids de composé de formule (I) défini dans la revendication 1, à 1 à 5% en poids de dérivé de dibenzoylméthane, le rapport molaire du composé de  
30 formule (I) au dérivé de dibenzoylméthane étant égal ou supérieur à 0,8.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que le rapport molaire du composé de formule (I) au dérivé de dibenzoylméthane est inférieur ou égal à 8.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé par le fait que le rapport molaire du composé de formule (I) au dérivé de dibenzoylméthane est compris entre 1,2 et 8.

5 18. Procédé de stabilisation de dérivés du dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé par le fait que le dérivé du dibenzoylméthane est le  
10 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane ou le 4-isopropyldibenzoylméthane et le composé de formule (I) est choisi parmi l' $\alpha$ -cyano- $\beta, \beta$  diphénylacrylate de 2-éthylhexyle, l' $\alpha$ -cyano- $\beta, \beta$ -diphénylacrylate d'éthyle, le  $\beta, \beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle et le  $\beta, \beta$ -di(4'-méthoxy phényl) acrylate d'éthyle.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR91/00112

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC <sup>5</sup> : A61K 7/42		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC <sup>5</sup>	A61K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	FR, A, 1368808 (GENERAL ANILINE & FILM CORP.) 29 June 1964 see the whole document	1-18
A	FR, A, 2440933 (L. GIVAUDAN & CIE) 6 June 1980 see the whole document (cited in the application)	1-18
A	US, A, 4810489 (MURRAY et al.) 7 March 1989 see the whole document	1-18
-----		
<p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
6 June 1991 (06.06.91)	19 July 1991 (19.07.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

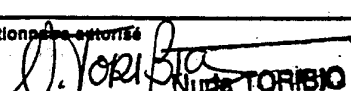
FR 9100112  
SA 45137

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 09/07/91  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 1368808		US-A- 3393383	
FR-A- 2440933	06-06-80	CH-A- 642536	30-04-84
		DE-A, C 2945125	29-05-80
		GB-A, B 2038807	30-07-80
		NL-A- 7907446	16-05-80
		US-A- 4387089	07-06-83
		JP-C- 1352832	11-12-86
		JP-A- 55066535	20-05-80
		JP-B- 61016258	28-04-86
US-A- 4810489	07-03-89	US-A- 4897259	30-01-90

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 91/00112

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION.</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB <sup>5</sup> :     A 61 K 7/42		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB <sup>5</sup>	A 61 K	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie *	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
A	FR, A, 1368808 (GENERAL ANILINE & FILM CORP.) 29 juin 1964 voir le document en entier --	1-18
A	FR, A, 2440933 (L. GIVAUDAN & CIE) 6 juin 1980 voir le document en entier (cité dans la demande) --	1-18
A	US, A, 4810489 (MURRAY et al.) 7 mars 1989 voir le document en entier ----	1-18
<p>* Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« &amp; » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	6 juin 1991	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
		19. 07. 91
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		Signature du fonctionnaire autorisé 

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9100112  
SA 45137

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09/07/91

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 1368808		US-A- 3393383	
FR-A- 2440933	06-06-80	CH-A- 642536 DE-A, C 2945125 GB-A, B 2038807 NL-A- 7907446 US-A- 4387089 JP-C- 1352832 JP-A- 55066535 JP-B- 61016258	30-04-84 29-05-80 30-07-80 16-05-80 07-06-83 11-12-86 20-05-80 28-04-86
US-A- 4810489	07-03-89	US-A- 4897259	30-01-90