(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 680 683**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 10730**

(51) Int Cl^5 : A 61 K 7/42, 7/06

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 29.08.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 05.03.93 Bulletin 93/09.

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

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

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

(72) **Inventeur(s) :** Forestier Serge et Hansenne Isabelle.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Bureau D.A. Casalonga-Josse.

(54) Composition cosmétique filtrante contenant un polymère filtre à structure hydrocarbonée et une silicone filtre.

(57) La présente invention concerne une composition cosmétique filtrante contenant, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un polymère hydrocarboné synthétique ou naturel porteur d'au moins un groupement absorbant les UV et au moins un organopolysiloxane porteur d'au moins un groupement absorbant les UV, le rapport en poids entre le polymère filtre hydrocarboné et l'organopolysiloxane filtre étant compris entre 0,1 et 5, et de préférence entre 0,2 et 2,5.

Application à la protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm.

FR 2 680 683 - A1

Composition cosmétique filtrante contenant un polymère filtre à structure hydrocarbonée et une silicone filtre.

La présente invention a pour objet une composition cosmétique destinée à protéger les fibres kératiniques, et plus particulièrement la peau et les cheveux, contre les effets néfastes du rayonnement ultraviolet et contenant en association, un polymère hydrocarboné filtrant les UV et un organopolysiloxane filtrant les UV.

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 entre 280 et 320 nm, connues 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, 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 réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques.

Il est souhaitable que les compositions filtrant les UV présentent, outre un bon indice de protection dans l'UV-A et l'UV-B, de bonnes propriétés cosmétiques ainsi qu'une bonne rémanence à l'eau, c'est-à-dire une bonne stabilité de l'indice de protection au cours du temps, notamment après la douche ou la baignade.

L'indice de protection ou IP peut s'exprimer par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV.

On a déjà proposé des compositions cosmétiques protectrices de

l'épiderme humain, ou anti-solaires, renfermant des polymères filtres. On appellera "polymère filtre" un polymère hydrocarboné synthétique ou naturel porteur d'au moins un groupement absorbant les UV.

On a cependant constaté que ces compositions présentent des propriétés cosmétiques encore insuffisantes et forment sur la peau des films qui ne sont pas toujours souples et continus.

On a également déjà proposé l'utilisation d'organopolysiloxanes filtrant les UV ou "silicones filtres" dans des compositions cosmétiques protectrices de l'épiderme humain. On appellera "silicone filtre" une silicone renfermant au moins un groupement absorbant les UV. Ces compositions présentent de bonnes propriétés cosmétiques mais la demanderesse a constaté que leur rémanence à l'eau était généralement trop faible.

La demanderesse a découvert que l'association d'un polymère et d'une silicone filtre permettait de remédier aux inconvénients des compositions de l'art antérieur.

L'association selon l'invention permet en effet de pallier aux insuffisances du polymère au niveau des propriétés cosmétiques et notamment au niveau de l'effet collant, de l'étalement et de la douceur sans toutefois, ce qui est surprenant, diminuer ses bonnes propriétés de rémanence.

Les compositions, selon l'invention, présentent donc des propriétés cosmétiques améliorées associées à une bonne rémanence à l'eau.

Il s'est avéré qu'en outre les compositions selon l'invention formaient un film protecteur continu et souple sur la peau.

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique protectrice des fibres kératiniques et notamment de la peau et des cheveux, renfermant dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un polymère filtre hydrocarboné et au moins un organopolysiloxane filtrant les UV, le rapport en poids entre le polymère filtre et la silicone filtre étant compris entre O,1 et 5, et de préférence entre 0,2 et 2,5.

L'invention a également pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet au

moyen de ladite composition.

Les polymères filtres à chaîne hydrocarbonée utilisés selon l'invention peuvent être

a) des polymères à structure polyéthylénique éventuellement substituée, de polyéthylèneimine, de polyaminoamide, de protéine éventuellement hydrolysée, de chitine ou de chitosane, sur lesquels sont greffées des molécules absorbant le rayonnement ultraviolet par l'intermédiaire d'une fonction ester, amide, éther, thio-éther, sulfonyle ou acyle,

b) des polymères résultant de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet("monomères filtres") portant un groupement insaturé choisi parmi les radicaux : allyle, vinyle, allylamide, acrylamide, méthacrylamide, vinyloxycarbonylméthyle, acrylamidoalkyle et notamment acrylamidométhyle, méthacrylamidoalkyle, acrylamido(phényl)alkyle, méthacrylamido(phényl)alkyle, acryloxy, méthacryloxyalcoxy, acryloxyalkyle et acryloxypolyoxyéthylène, avec éventuellement d'autres monomères insaturés, ou encore

c) des polyaminoamides résultant de l'addition d'un 4-(bis-acrylamido)méthylbenzylidène camphre avec une amine linéaire ou cyclique ou avec une alkylènediamine.

A titre de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet, on peut citer les composés suivants :

- le benzylidène camphre et ses dérivés substitués sur le noyau benzénique
- l'isophtalylidène camphre et le téréphtalylidène camphre éventuellement substitués sur le noyau benzénique
- l'acide cinnamique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alcoxy inférieurs et ses esters,
- l'acide salicylique et ses esters,
- l'acide benzoïque et ses esters,

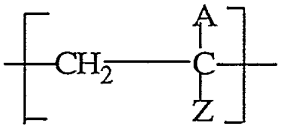
- l'acide p-aminobenzoïque et ses dérivés alkylés sur le groupement amino et leurs esters
- les hydroxybenzophénones éventuellement substituées
- le dibenzoylméthane éventuellement substitué
- le benzotriazole et les 2-arylbenzotriazoles
- les 2 arylbenzimidazoles
- les 2-arylbenzofurannes
- les 2-arylbenzoxazoles
- les 2-arylindoles
- les mono- ou diphénylcyanoacrylates
- les absorbeurs de structure coumarinique.

A titre de monomères insaturés copolymérisables avec les "monomères filtres", on peut citer :

les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique ou leurs esters, l'acrylamide et ses dérivés, le méthacrylamide et ses dérivés, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène, l'α-méthylstyrène, l'isoprène, le butadiène, l'éthylène, le propylène, les esters vinyliques, les chlorures et fluorures de vinyle, le chlorure de vinylidène, la N-vinylpyrrolidone, la N-méthacryloyl D-glucosamine et les monoesters et diesters des acides maléique et fumarique.

A titre de polymères filtres à chaîne hydrocarbonée pouvant être utilisés selon l'invention, on peut citer à titre d'exemples :

1) les polymères comportant des motifs de formule (I)

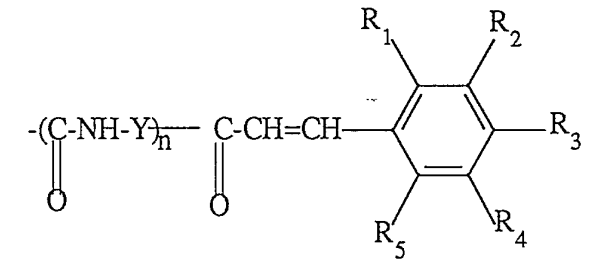


(I)

dans laquelle

Z désigne :

a) - $CONHCH_2X$, A désignant un atome d'hydrogène et X désignant un groupement aromatique absorbeur d'UV, tels que ceux décrits dans les brevets français n° 2 597 336, 2 237 912, 2 359 857 et 2 596 400, dans lesquels X est de préférence choisi parmi les radicaux benzylidène camphre, éventuellement substitués en positions 3 et 4 par un radical alcoxy en C_1-C_{12} ou par un radical méthylènedioxy, les radicaux 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole éventuellement substitués en position 5' par un radical méthyle ou tert.-octyle, le radical 4-méthoxy 4'-tert.-butyl-dibenzoylméthane, les radicaux 4-hydroxybenzophénone, 2-hydroxybenzophénone éventuellement substituée par un groupement méthoxy en position 4, les radicaux dérivés de 4-hydroxycoumarine et 7-hydroxycoumarine;

b) 

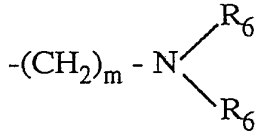
où n est 0 ou 1

lorsque n = 0, A représente un atome d'hydrogène;

lorsque n = 1, A représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, identiques ou différents,

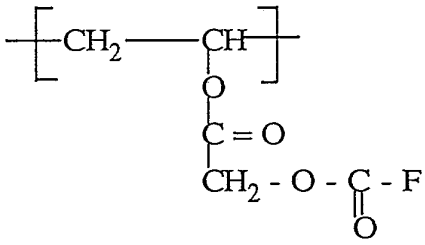
représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical dialkylamino ou dialkylaminoalkyle de formule :



dans laquelle m est 1 à 3 et R_6 représente un radical méthyle ou éthyle, lesdits radicaux étant éventuellement quaternisés à l'aide d'un agent de quaternisation pris dans le groupe constitué par le chlorure de méthyle, le bromure de dodécyle, le sulfate de diméthyle et l'acide chloroacétique;

Y étant nul ou pouvant désigner - CH_2-, -$CH(CH_3)$-, >CH-CH_2-$CH(CH_3)_2$, >CH-CH_2-C_6H_5, -$C(CH_3)_2$-CH_2-, ces polymères étant décrits dans le brevet français n° 2 617 399;

2) les polymères dérivés d'acétate de vinyle comportant le motif de formule (II)



(II)

dans laquelle F représente un radical absorbeur d'UV, tels que ceux décrits dans les brevets français n° 2 197 023 et 2 359 856;

le groupement F-C(=O)-O étant choisi de préférence parmi les groupes p-dialkyl(C_1-C_4)aminobenzoate, cinnamate éventuellement substitué par un méthoxy, salicylate, diphénylcyanoacrylate et flufénate ou 3'-trifluorométhyldiphénylamine 2-carboxylate;

3) les polyaminoamides, dérivés et hydrolysats de protéines et dérivés et hydrolysats de kératine portant des groupements absorbeurs d'UV tels que ceux décrits dans les brevets français n° 2 586 692, 2 549 069 et 2 531 960,

les groupements absorbeurs d'UV étant de préférence choisis par-

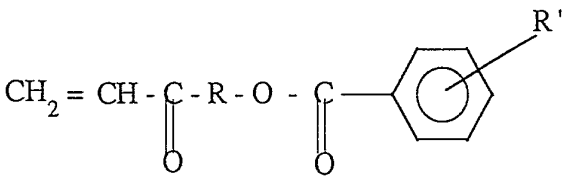
mi les radicaux suivants :

- un reste cinnamoyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alcoxy inférieurs;
- un reste paradialkylaminobenzoyle;
- un reste salicyloyle;
- un reste acyle ou sulfonyle provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique dérivé du benzylidène camphre éventuellement substitué sur le noyau aromatique par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou par un ou plusieurs radicaux alkyle ou alcoxy inférieurs, sulfonique ou par un radical alcényle portant un ou plusieurs restes alcoxycarbonyle et/ou éventuellement substitué sur l'atome de carbone en position 10 du camphre par un groupe sulfonique;
- un reste sulfonyle provenant d'un radical iso ou téréphtalylidène camphre ,éventuellement substitué;
- un reste acyle ou sulfonyle provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique, dérivé d'absorbeur hétérocyclique appartenant au groupe formé par les 2-aryl-benzimidazoles, 2-aryl-benzoxazoles, 2-aryl-benzotriazoles, 2-aryl-benzofurannes et 2-aryl-indoles;
- un reste acyle ou sulfonyle provenant d'un acide carboxylique ou sulfonique, dérivé d'absorbeur appartenant à la famille des hydroxy-benzophénones;
- un reste acyle dérivé d'un absorbeur de structure coumarinique carboxylique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou alcoxy inférieurs;
- un reste acyle dérivé d'un absorbeur de structure mono- ou di-phényl-cyano-acrylique, éventuellement substitué sur le (ou les) noyau(x) aromatique(s);
- un reste acyle ou sulfonyle dérivé d'un absorbeur de structure di-benzoylméthane éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, alcoxy ou alkyle inférieurs;

4) les copolymères de polyéthylèneimine de poids moléculaire compris entre 500 et 100 000 et de chlorure d'acide para dialkyl (C_1-C_4) aminobenzoïque tels que ceux décrits dans le brevet US 3 864 473;

5) les copolymères de monomères à insaturations éthyléniques et de dérivés d'acide 4-(N,N-diallylamino)benzoïque ou ses esters tels que ceux décrits dans le brevet US 3 795 733;

6) Les produits de polymérisation des monomères de formule



dans laquelle
R désigne $-(X)_n-O-$ ou $-(CH_2CH_2-O)_n-$,
X désignant un radical divalent alkylène, arylène, alkylarylène,
n = 1 à 1000,
R' désigne OH, $N(R_1)_2$,
R_1 désigne H, alkyle, aryle, alkylaryle,
les radicaux alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
tels que ceux décrits par exemple dans le brevet WO 88/09783;

7) les polymères et les copolymères d'acides non saturés reliés par l'intermédiaire d'un groupement amide, ester ou éther à un groupement absorbant les UV tels que, par exemple, des dérivés de diphénol, de polyphénol, d'hydroxybenzophénone, de salicylate, d'aminophénol ou de benzotriazole, tels que ceux décrits dans le brevet FR 1 580 281;

8) les polymères ou copolymères comprenant au moins une fraction substantive de la peau choisie parmi les acides thiocarboxyliques, les mercaptans, les guanidines ou les biguanides et au moins une fraction capable d'absorber les UV;

parmi ces composés, on peut citer :

- le poly(p-guanidylstyrène),

- les copolymères de p-guanidylstyrène et d'acrylamide de l'acide p-aminobenzoïque ou d'allylamide de l'acide salicylique,

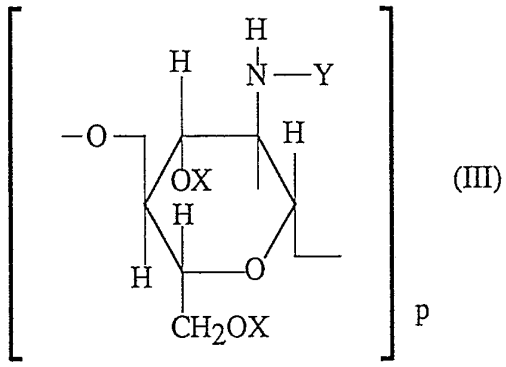
- le copolymère de thioacétate de vinyle et d'allylamide de l'acide salicylique,

- le copolymère hydrolysé de thioacétate de vinyle et d'un composé choisi parmi le salicylate de vinyle, l'acrylamide de l'acide p-aminobenzoïque et l'acide p-allylaminobenzoïque,

- le produit de réaction de l'acide p-aminobenzoïque et d'un copolymère de thioacétate de vinyle et d'anhydride maléique.

De tels polymères sont décrits dans le brevet FR 2011135;

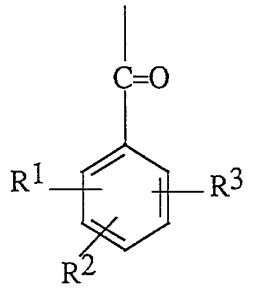
9) les polymères dérivés de chitine et de chitosane portant au moins un groupement absorbeur d'UV de formule :

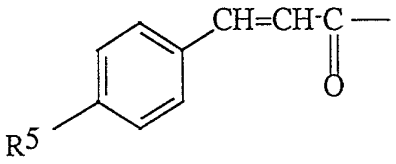


(III)

dans laquelle :

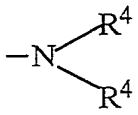
X et Y, indépendamment l'un de l'autre, désignent hydrogène, un radical benzoyle de formule (IV) ou un radical cinnamoyle de formule (V) et Y peut aussi désigner acétyle :

(IV) 

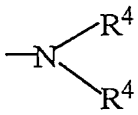

(V)

formules dans lesquelles :

R^1, R^2 et R^3, identiques ou différents, désignent hydrogène, alcoxy en C_1-C_4, hydroxy ou



R^4 désignant hydrogène, alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_2-C_4 ou dihydroxyalkyle en C_2-C_4 sous réserve qu'au moins un des groupements R^1, R^2 ou R^3 ne désigne pas hydrogène et qu'au plus un des groupements R^1, R^2 ou R^3 désigne



R^5 désigne alcoxy en C_1-C_4

p = 3 - 20 000,

sous réserve que lorsque X désigne hydrogène, Y ne désigne ni hydrogène, ni acétyle;

de tels polymères sont décrits dans la demande de brevet allemand n° 3 912 122;

10) les polyaminoamides résultant de la réaction d'un 4-bis-acrylamidométhylbenzylidène camphre avec une amine linéaire ou cyclique ou avec une alkylènediamine tels que ceux décrits dans le brevet français n° 2 586 693.

Les polymères filtres à chaîne siloxanique utilisés selon l'invention sont des diorganopolysiloxanes comportant dans leur molécule au moins une unité de formule :

$$X - \overset{R'_a}{\underset{|}{Si}} - O_{\frac{3-a}{2}} \quad (VI)$$

dans laquelle

R' désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en C_1-C_{30}, un groupe hydrocarboné halogéné en C_1-C_8 ou un groupe triméthylsilyloxy;

a = 1 ou 2;

X = - A - Y

où A représente un radical divalent hydrocarboné aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfermant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène;

Y représente le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet.

En plus des unités de formule (VI) le diorganopolysiloxane peut comporter des unités de formule :

$$R'_b - Si\ O_{\frac{4-b}{2}} \quad (VII)$$

dans laquelle R' a la même signification que dans la formule (VI);

b est un nombre entier désignant 1, 2 ou 3.

A titre de groupe hydrocarboné, ou peut citer les radicaux alkyle en C_1-C_{30}, alcényle en C_2-C_{30}, cycloalkyle ou aromatique comme phényle ou tolyle.

A titre de groupe hydrocarboné halogéné, on peut citer le radical 3,3,3,-trifluoropropyle.

Dans le diorganopolysiloxane constitué de motifs (VI) et éventuellement (VII), au moins 40% en nombre des radicaux R' sont des radicaux méthyle. Le nombre total des unités (VI) et (VII) est de préférence inférieur ou égal à 250 et est compris en particulier entre 2 et 50.

Y représente de préférence un reste :

- benzylidène camphre éventuellement substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxyle, alkyle ou alcoxy en C_1-C_6;
- benzalmalonate de dialkyle en C_1-C_8, éventuellement substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C_1-C_6;
- 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole portant éventuellement sur l'un des noyaux aromatiques des substituants alkyle en C_1-C_8 ou alcényle en C_2-C_8, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino;
- dibenzoylméthane portant éventuellement des substituants alkyle ou alcoxy en C_1-C_8 ou hydroxy;
- benzophénone portant éventuellement des substituants alkyle ou alcoxy en C_1-C_8 ou hydroxy;
- benzoate substitué par des radicaux hydroxy, alcoxy en C_1-C_6, amino ou mono ou di(C_1-C_6 alkyl)amino;
- cinnamate portant éventuellement des substituants hydroxy, alkyle ou alcoxy en C_1-C_6, amino ou mono ou di(C_1-C_6) alkylamino;
- bis - ou tris (phénylacrylate) éventuellement substitué par des radicaux hydroxy ou alcoxy en C_1-C_4.

De tels polymères filtres à chaîne siloxanique sont décrits dans les demandes de brevet européen n° 0 335 777, 0 305 059, 0 392 882, 0 388 218, 0 392 883, 0 350 314, 0 383 655 et 0 389 337 et dans la demande de brevet français 2 550 787 et dans les brevets américains n° 4 696 969, 4 554 369, 4 545 980, 4 562 278, 3 513 184 et 4 859 759.

Les compositions protectrices de l'épiderme humain selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'émulsions, de lotions, de gels, d'huiles, de bâtonnets solides, de dispersions vésiculaires ou sous forme de compositions pour aérosol.

La concentration totale en polymère filtre et silicone filtre varie de 0,5 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

Elles peuvent contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés dans ce type de compositions tels que des épaississants, des adoucissants, des humectants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des parfums, des huiles, des cires, des propulseurs, des colorants et/ou des pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la peau.

Comme solvant de solubilisation, on peut utiliser une huile, une cire et de façon générale tout corps gras, un monoalcool ou un polyol inférieur, un benzoate d'alcools en C_{12}-C_{15} ou leurs mélanges. Les monoalcools ou polyols plus particulièrement préférés sont l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, la glycérine et le sorbitol.

Une forme de réalisation de l'invention est une émulsion sous forme de crème ou de lait protecteurs comprenant en plus du polymère filtre et de la silicone filtre, des alcools gras, des esters d'acides gras, de la lanoline, des huiles ou cires naturelles ou synthétiques et des émulsionnants en présence d'eau.

Une autre forme de réalisation est constitué par des lotions huileuses à base d'huiles et cires naturelles ou synthétiques, de lanoline et d'esters d'acides gras, notamment de triglycérides d'acides gras, ou par des lotions oléoalcooliques à base d'un alcool inférieur tel que l'éthanol et d'un glycol tel que le propylèneglycol et/ou d'un polyol tel que la glycérine et d'huiles, de cires et d'esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras.

La composition cosmétique de l'invention peut également être un gel alcoolique comprenant un ou plusieurs alcools ou polyols inférieurs tels que l'éthanol, le propylène glycol ou la glycérine et un épaississant tel que la silice. Les gels oléoalcooliques contiennent en outre une huile ou une cire naturelle ou synthétique.

Les bâtonnets solides sont constitués de cires et d'huiles

naturelles ou synthétiques, d'alcools gras, d'esters d'acides gras, de lanoline et autres corps gras.

Dans le cas où la composition se présente sous forme de dispersion vésiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non ioniques, on la prépare selon des procédés connus, par exemple en faisant gonfler les lipides dans une solution aqueuse pour former des sphérules dispersées dans le milieu aqueux comme décrit dans l'article BANGHAM, STANDISH and WATKINS, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965) ou dans les brevets FR 2 315 991 et 2 416 008.

Dans le cas d'une composition conditionnée en aérosol, on utilise les propulseurs classiques bien connus de l'état de la technique.

La présente invention vise également les compositions cosmétiques anti-solaires contenant au moins un polymère filtre et une silicone filtre et pouvant contenir d'autres filtres UV-B et/ou UV-A.

Dans ce cas, la quantité totale de filtres présents dans la composition anti-solaire est comprise entre 0,5 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition anti-solaire.

Ces compositions anti-solaires se présentent sous les formes indiquées ci-dessus pour les compositions protectrices de l'épiderme humain.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est destinée à protéger des rayons UV les cheveux naturels ou sensibilisés, cette composition peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou émulsion à rincer, à appliquer avant ou après le shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente ou défrisage, de lotion ou gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de spray de coiffage, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux. Cette composition peut contenir divers adjuvants utilisés dans ce type de composition, tels que des agents tensio-actifs, des épaississants, des polymères, des adoucissants, des conservateurs, des stabilisateurs de mousse, des électrolytes, des solvants organiques, des huiles, des cires, des agents anti-gras, des colorants et/ou pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la chevelure ou tout autre ingrédient

habituellement utilisé dans le domaine capillaire.

Dans ce cas la concentration totale en polymère filtre et en silicone filtre varie de 0,25 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition capillaire.

Cette composition capillaire peut également contenir d'autres filtres UV-B et/ou UV-A.

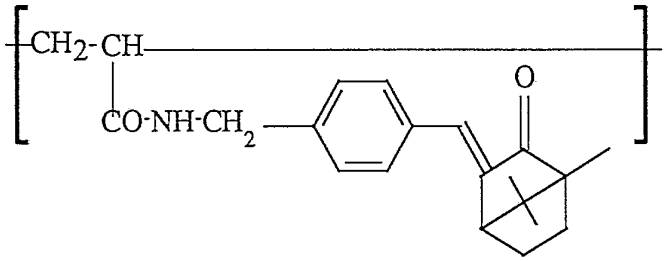
La présente invention a aussi pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre les rayons UV consistant à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs ci-après.

EXEMPLE 1

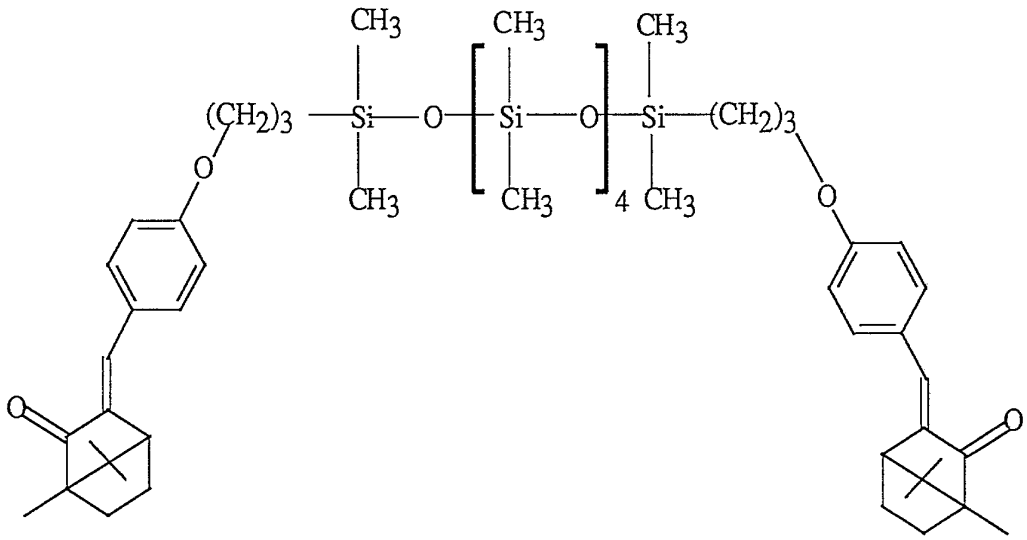
On prépare une émulsion antisolaire huile-dans-eau de composition suivante :

- Polyacrylamide à greffons benzylidènecamphre décrit dans l'exemple 1 du brevet français n° 2 597 336, constitué d'unités :



5 g

- Polydiméthylsiloxane à greffons 4-propylèneoxy-benzylidènecamphre correspondant à la demande de brevet EP 0335 777, de formule : 5 g



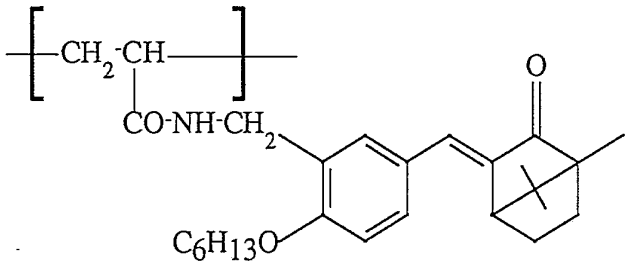
- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la société HENKEL			7 g
- Mélange de mono et distéarate de glycérol non autoémulsionnable			2 g
- Benzoate d'alcools en C_{12}-C_{15} vendu sous la dénomination "FINSOLV TN" par la Société WITCO			15 g
- Polydiméthylsiloxane			1,5 g
- Alcool cétylique			1,5 g
- Glycérine			20 g
- Conservateurs, parfum		qs	
- Eau		qsp	100 g

EXEMPLES 2 à 4

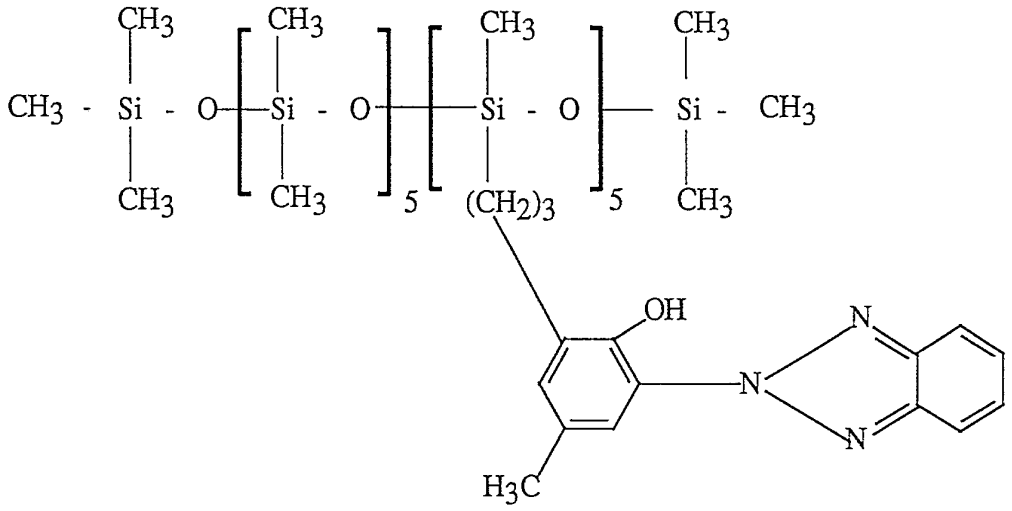
On prépare des émulsions en remplaçant dans l'émulsion de l'exemple 1 le polymère filtre et la silicone filtre par les composés suivants :

EXEMPLE 2

- Polyacrylamide à greffons 4-hexyloxybenzylidènecamphre dont la préparation est décrite dans l'exemple 5 du brevet français n° 2 596 400, constitué de motifs de formule :

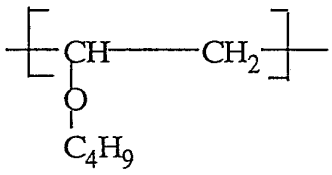


- Polydiméthylsiloxane à greffons 2-(3'-propylène-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole de l'exemple 1 de la demande EP-A 0 392 883, de formule :

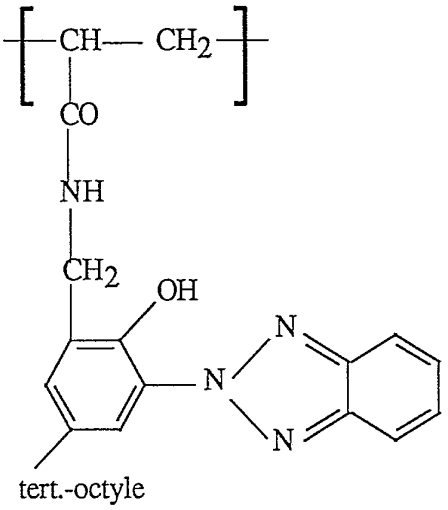


EXEMPLE 3

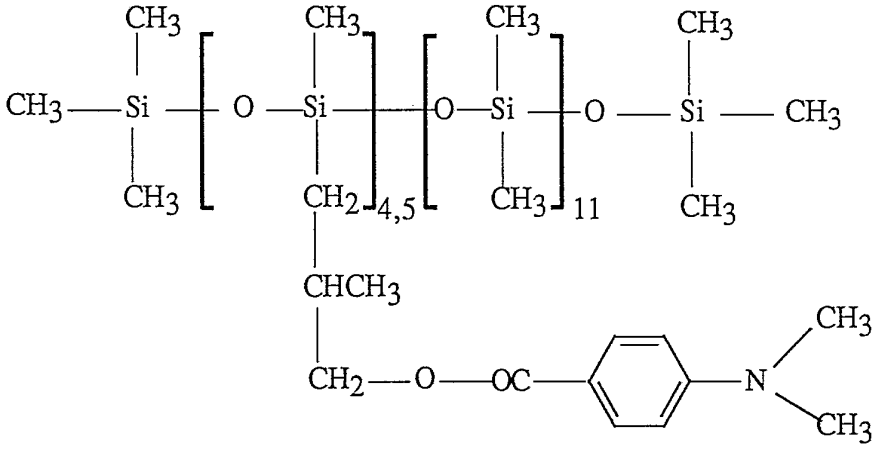
- Polymère filtre à greffons dérivés de benzotriazole comprenant 20% de motifs de formule :



et 80% de motifs de formule :



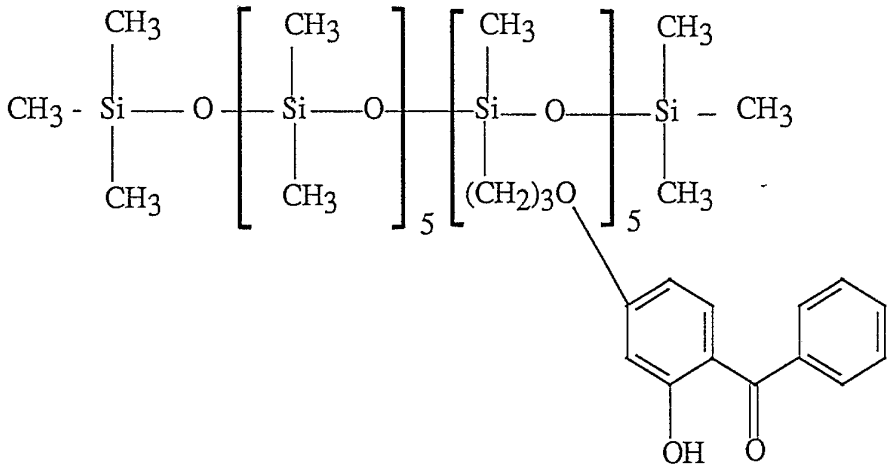
- Polydiméthylsiloxane à greffons 2-méthyl 3-(4'-diméthylaminobenzoyloxy)propylène de formule :



EXEMPLE 4

- Polymère protéinique à greffons dérivés du 4'-sulfobenzylidène camphre décrit dans l'exemple 1 du brevet français n° 2 549 069
- Polydiméthylsiloxane à greffons 4-propylèneoxy-2-hydroxybenzophénone

dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 de la demande EP-A 0 389 337, ayant pour formule :



EXEMPLE 5

On prépare une huile solaire de composition suivante :

- Polyacrylamide filtre de l'exemple 1		10 g
- Polydiméthylsiloxane filtre de l'exemple 1		4 g
- Ester palmitique du 2-éthylhexyl glycérol éther		36 g
- Conservateurs	qs	
- Adipate de diisopropyle	qsp	100 g

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique filtrant le rayonnement ultraviolet de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400nm, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un polymère hydrocarboné synthétique ou naturel porteur d'au moins un groupement absorbant les ultraviolets et au moins un organopolysiloxane porteur d'au moins un groupe absorbant les ultraviolets, le rapport en poids du polymère filtre à l'organopolysiloxane filtre étant compris entre 0,1 et 5.

2. Composition cosmétique filtrante selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le rapport en poids du polymère filtre à l'organopolysiloxane filtre est compris entre 0,2 et 2,5.

3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les polymères filtres hydrocarbonés sont des polymères à structure polyéthylénique éventuellement substituée, de polyéthylèneimine, de polyaminoamide, de protéine éventuellement hydrolysée, de chitine et de chitosane, sur lesquels sont greffées des molécules absorbant le rayonnement ultraviolet par l'intermédiaire d'une fonction ester, amide, éther, thio-éther, sulfonyle ou acyle.

4. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les polymères filtres hydrocarbonés sont des polymères résultant de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet portant un groupement insaturé choisi parmi les radicaux allyle, vinyle, allylamide, acrylamide, méthacrylamide, vinyloxycarbonylméthyle, acrylamidoalkyle et notamment acrylamidométhyle, méthacrylamidoalkyle, acrylamido(phényl)alkyle, méthacrylamido(phényl)alkyle, acryloxy, méthacryloxyalcoxy, acryloxyalkyle et acryloxypolyoxyéthylène.

5. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les polymères filtres hydrocarbonés résultent de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet portant un groupement insaturé avec d'autres monomères insaturés choisis parmi les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique ou leurs esters, l'acrylamide et ses dérivés, le méthacrylamide et ses dérivés, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène,

l'α-méthylstyrène, l'isoprène, le butadiène, l'éthylène, le propylène, les esters vinyliques, les chlorures et fluorures de vinyle, le chlorure de vinylidène, la N-vinylpyrrolidone, la N-méthacryloyl D-glucosamine et les monoesters et diesters des acides maléique et fumarique.

6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que les molécules absorbant le rayonnement ultraviolet sont choisies parmi le benzylidène camphre, l'isophtalylidène camphre et le téréphtalylidène camphre éventuellement substitués sur le noyau benzénique, l'acide cinnamique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alcoxy inférieurs et ses esters, l'acide salicylique et ses esters, l'acide benzoïque et ses esters, l'acide p-aminobenzoïque et ses dérivés alkylés sur le groupement amino et leurs esters, les hydroxybenzophénones éventuellement substituées, le dibenzoylméthane éventuellement substitué, le benzotriazole et les 2-arylbenzotriazoles, les 2-arylbenzimidazoles, les 2-arylbenzofurannes, les 2-arylbenzoxazoles, les 2-arylindoles, les mono- ou diphénylcyanoacrylates et les absorbeurs de structure coumarinique.

7. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère filtre hydrocarboné est un polyaminoamide résultant de l'addition d'un 4-(bis-acrylamido)méthylbenzylidène camphre sur une amine linéaire ou cyclique ou une alkylène diamine.

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient un organo polysiloxane ou silicone filtre comportant dans sa molécule au moins une unité de formule :

$$X - \overset{R'_a}{\underset{|}{Si}} - O \; \frac{3-a}{2}$$

dans laquelle R' désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en

C_1-C_{30}, un groupe hydrocarboné halogéné en C_1-C_8 ou un groupe triméthylsilyloxy,

a = 1 ou 2;

X = -A - Y

où A représente un radical divalent hydrocarboné aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfermant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène; Y représente le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet.

9. Composition cosmétique selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le diorganopolysiloxane comporte en outre des unités ayant pour formule :

$$R'_b - Si - O \frac{4-b}{2} \qquad (VII)$$

dans laquelle R' a les significations indiquées dans la revendication 8, b est un nombre entier égal à 1, 2 ou 3, au moins 40% en nombre des radicaux R' désignant méthyle.

10. Composition cosmétique selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait que le reste Y d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet est un reste de benzylidène camphre non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C_1-C_6; benzalmalonate de dialkyle en C_1-C_8,non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C_1-C_6; 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole non substitué ou portant sur l'un des noyaux aromatiques des substituants alkyle en C_1-C_8, alcényle en C_2-C_8, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino; dibenzoylméthane non substitué ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C_1-C_8 ou hydroxy; benzophénone non substitué ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C_1-C_8 ou hydroxy; benzoate substitué par des radicaux hydroxy, alcoxy en C_1-C_6, amino ou mono ou di(C_1-C_6 alkyl)amino; cinnamate non substitué ou portant des substi-

tuants hydroxy, alkyle ou alcoxy en C_1-C_6, amino ou mono ou di(C_1-C_6) alkylamino; bis- ou tris (phénylacrylate) non substitué ou substitué par des radicaux hydroxy ou alcoxy en C_1-C_4.

11. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition protectrice de l'épiderme humain sous forme d'huile, de dispersion vésiculaire, d'émulsion, de lotion, de gel, de bâtonnet solide ou sous forme de composition pour aérosol et contient 0,5 à 15% en poids de polymère filtre et silicone filtre par rapport au poids total de la composition.

12. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition antisolaire sous forme d'émulsion, de lotion,d'huile, de dispersion vésiculaire, de gel, de bâtonnet solide ou sous forme de composition pour aérosol, et qu'elle contient outre le polymère filtre et la silicone filtre, d'autres filtres UV-B ou UV-A, la concentration totale en agents filtrants pouvant aller jusqu'à 20% en poids sur la base du poids total de la composition.

13. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, utilisée pour la protection des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, avant ou après shampooing, avant ou après coloration et décoloration, avant pendant ou après permanente ou défrisage, sous forme de lotion ou gel coiffant ou traitant, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux et contient 0,25 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un polymère filtre et d'au moins une silicone filtre.

14. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle comprend un poly(4'-acrylamidométhyl benzylidène camphre) et un polydiméthylsiloxane à greffons 4-propylèneoxy benzylidène camphre.

15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient un poly(3'-acry-

lamidométhyl-4'-hexyloxybenzylidène camphre) et un polydiméthylsiloxane à greffons 2-(3'-propylène-2'-hydroxy-5'-méthyl)phénylbenzotriazole.

16. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient un polymère filtre comportant des motifs 2-(3'-acrylamidométhyl-2'-hydroxy-5'-tert.-octylphényl)benzotriazole et un polydiméthylsiloxane à greffons 2-méthyl 3-(4'-diméthylamino benzoyloxy) propylène.

17. Composition cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle comprend un polymère filtre protéinique à greffons dérivés du 4'-sulfobenzylidène camphre et un polydiméthyl siloxane à greffons 4-propylèneoxy-2-hydroxybenzophénone.

18. Procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet des longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, caractérisé par le fait que qu'il consiste à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

2680683

N° d'enregistrement national

RAPPORT DE RECHERCHE

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

FR 9110730
FA 461194

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	EP-A-0 392 882 (LOREAL) * le document en entier *	1-18	
A,D	FR-A-2 601 365 (LOREAL) * le document en entier * & FR-A-2597336	1-18	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

A61K

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
01 AVRIL 1992	FISCHER J.P.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

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

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)