

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 130 593

②1 N° d'enregistrement national : **21 13832**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/40** (2022.01), A 61 K 8/33, A 61 Q 17/04, 19/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.12.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

⑦2 Inventeur(s) : GILLANT FLAVIE, ROUDOT ANGE-LINA et BOSCHET CECILE.

⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦4 ~~Domaine(s)~~ : cosmétique ou dermatologique comprenant une mérocyanine et le dipropylène glycol.

⑤7 Composition cosmétique ou dermatologique comprenant une mérocyanine et le dipropylène glycol
La présente invention concerne une composition, notamment cosmétique ou dermatologique, comprenant :
a) au moins une merocyanine répondant à la formule (3) suivante, ainsi que leurs formes géométriques isomères, no-

tamment E/E ou E/Z :

[Formule 3]

dans laquelle :

A est —O— ou —NH—

R est un groupement alkyle C1-C22, un groupement alcényle C2-C22, un groupement alcinyne C2-C22, groupement un cycloalkyle C3-C22 ou un cycloalcényle C3-C22, lesdits groupements pouvant être interrompus par un ou plusieurs O ; et

b) le dipropylène glycol.

La présente invention concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique comprenant l'application sur la surface de ladite matière kératinique d'au moins une composition telle que définie ci-dessus.

FR 3 130 593 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition cosmétique ou dermatologique comprenant une mérocyanine et le dipropylène glycol

- [0001] La présente invention concerne une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins une mérocyanine de formule (3) que l'on définira plus loin en détail et le dipropylène glycol.
- [0002] La présente invention concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique comprenant l'application sur la surface de ladite matière kératinique d'au moins une composition selon l'invention telle que définie ci-dessus.
- [0003] Elle concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant l'application sur la surface de la matière kératinique d'au moins une composition telle que définie précédemment.
- [0004] Elle concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique pour prévenir et/ou traiter les signes du vieillissement d'une matière kératinique comprenant l'application sur la surface de la matière kératinique d'au moins une composition telle que définie précédemment.
- [0005] Il est connu que les radiations de longueur d'onde comprise entre 280 nm et 400 nm permettent le bronzage de l'épiderme humain et que les radiations de longueur d'onde comprise entre 280 et 320 nm, connus sous le nom de rayons UV-B nuisent au développement du bronzage naturel. L'exposition est aussi susceptible d'induire une altération des propriétés biomécaniques de l'épiderme qui se traduit par l'apparition de rides conduisant un vieillissement prématuré de la peau.
- [0006] Il est aussi connu que les rayons UV-A de longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm pénètrent plus profondément dans la peau que les rayons UV-B. Les rayons UV-A provoquent un brunissement immédiat et persistant de la peau. Une exposition quotidienne aux rayons UVA, même de courte durée, dans des conditions normales peuvent conduire à une dégradation des fibres collagène et de l'élastine qui se traduit par une modification du micro-relief de la peau, l'apparition de rides et une pigmentation irrégulière (taches brunes, hétérogénéité du teint).
- [0007] Une protection contre les rayonnements UVA et UVB est donc nécessaire. Un produit de photo-protection efficace doit protéger à la fois des rayonnements UVA et UVB.
- [0008] De nombreuses compositions photo-protectrices ont été proposées à ce jour pour remédier aux effets induits par les rayonnements UVA et/ou UVB. Elles contiennent

généralement des filtres UV organiques et/ou des filtres UV inorganiques qui fonctionnent selon leur propre nature chimique et selon leurs propres propriétés par absorption, réflexion, ou diffusion des rayonnements UV. Elles contiennent généralement des mélanges de filtres organiques liposolubles et/ou de filtres UV hydrosolubles associés à des pigments d'oxyde métallique comme le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc.

- [0009] De nombreuses compositions cosmétiques destinées à limiter l'assombrissement de la peau, améliorer la couleur et l'homogénéité du teint ont été proposées à ce jour. Il est bien connu dans le domaine des produits solaires, que de telles compositions peuvent être obtenues en utilisant des filtres UV, et en particulier des filtres UVB. Certaines compositions peuvent également contenir des filtres UVA. Ce système filtrant doit couvrir la protection UVB dans le but de limiter et contrôler la néo-synthèse de mélanine favorisant la pigmentation globale, mais doit aussi couvrir la protection UVA afin de limiter et contrôler l'oxydation de la mélanine déjà existante conduisant à l'assombrissement de la couleur de la peau.
- [0010] Cependant, il est extrêmement difficile de trouver une composition contenant une combinaison particulière de filtres UV qui serait spécialement adaptée à la photoprotection de la peau et particulièrement à une amélioration de la qualité de la peau aussi bien au niveau de la couleur que de ses propriétés mécaniques d'élasticité.
- [0011] De manière avantageuse, cette amélioration est particulièrement recherchée sur des peaux déjà pigmentées dans le but de ne pas augmenter ni la charge pigmentaire en mélanine ni la structure de la mélanine déjà présente au sein de la peau.
- [0012] En fait, la majorité des filtres UV organiques consistent en des composés aromatiques absorbant dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 280 et 370 nm. En plus de leur pouvoir filtrant du rayonnement solaire, les composés de photoprotection désirés doivent également présenter de bonnes propriétés cosmétiques, une bonne solubilité dans les solvants usuels et en particulier dans les substances grasses comme les huiles, ainsi qu'une bonne photo-stabilité seuls ou en association avec d'autres filtres UV. Ils doivent également être incolores ou du moins présenter une couleur cosmétiquement acceptable pour le consommateur.
- [0013] Un des principaux inconvénients connus à ce jour de ces compositions est que ces systèmes filtrants ont une efficacité insuffisante contre les rayonnements UV et particulièrement contre les rayonnements UVA longs avec des longueurs d'ondes au-delà de 370 nm dans le but de contrôler la pigmentation photo-induite et son évolution par un système filtrant les UV sur la totalité du spectre UV.
- [0014] Parmi tous les composés qui ont été recommandés pour cet effet, on a proposé une famille de filtres UV intéressante qui consiste en des dérivés de mérocyanine carbonée qui est décrite dans le brevet US4195999, la demande WO2004/006878 et le document

IP COM Journal 4 (4), 16 N°IPCOM000011179D publié le 04/03/2004. Ces composés présentent de très bonnes propriétés de filtration dans les rayonnements UVA longs mais présentent une solubilité faiblement satisfaisante dans les solvants usuels, aussi bien en phase aqueuse qu'en phase grasse, et une photo-stabilité non satisfaisante pour certaines mérocyanines.

- [0015] Dans le but de chercher d'autres mérocyanines ayant une meilleure solubilité dans les solvants usuels et une meilleure photo-stabilité, on a proposé dans la demande WO2013/011094, des mérocyanines comprenant des groupes polaires consistant en des fonctions hydroxyles et éthers qui montrent une bonne efficacité de filtration des UVA longs. Cependant, la solubilité de ces mérocyanines particulières n'est pas encore pleinement satisfaisante, et nécessite souvent un procédé fastidieux de mise en formulation. Par ailleurs, les quantités de solvant importantes nécessaires pour solubiliser ce type de mérocyanine peut entraîner des désagréments cosmétiques tels que l'effet collant et gras à l'application.
- [0016] Il subsiste donc le besoin d'améliorer la solubilité de ces mérocyanines dans les compositions cosmétiques, notamment les formulations photo-protectrices, aussi bien en phase aqueuse qu'en phase grasse, tout en obtenant une bonne cosméticité.
- [0017] La Demanderesse a découvert de manière surprenante qu'en utilisant le dipropylène glycol, il était possible d'améliorer sensiblement la solubilité de ces mérocyanines aussi bien dans une phase aqueuse que dans une phase grasse. Cette découverte est à la base de la présente invention.
- [0018] Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins une mérocyanine de formule (3) que l'on définira plus loin en détail et le dipropylène glycol.
- [0019] Par ailleurs il subsiste également le besoin d'améliorer la solubilité de mérocyanines en présence de filtres organiques. En effet l'addition de filtres additionnels peut déstabiliser les compositions comprenant une mérocyanine.
- [0020] La Demanderesse a découvert de manière surprenante qu'en utilisant le dipropylène glycol, il était possible d'améliorer sensiblement la solubilité de ces mérocyanines dans une phase aqueuse ou dans une phase grasse, même en présence de filtres UV organiques additionnels.
- [0021] La Demanderesse a également découvert que l'utilisation du dipropylène glycol permettait d'obtenir une bonne cosméticité de la composition comprenant les mérocyanines, cette dernière étant notamment non grasse et non collante.
- [0022] La présente invention concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique comprenant l'application sur la surface de ladite matière kératinique d'au moins une composition selon l'invention telle que définie ci-dessus.

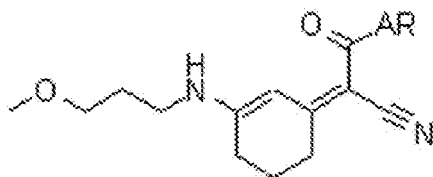
- [0023] Elle concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant l'application sur la surface de la matière kératinique d'au moins une composition telle que définie précédemment.
- [0024] Elle concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique pour prévenir et/ou traiter les signes du vieillissement d'une matière kératinique comprenant l'application sur la surface de la matière kératinique d'au moins une composition telle que définie précédemment.
- [0025] La présente invention concerne également l'utilisation du dipropylène glycol pour solubiliser une mérocyanine de formule (3) telle que définie ci-dessous, notamment pour solubiliser ces molécules en phase grasse et/ou en phase aqueuse.
- [0026] D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.
- [0027] La composition selon l'invention est destinée à une application topique et contient donc un milieu physiologiquement acceptable. On entend ici par « milieu physiologiquement acceptable » un milieu compatible avec les matières kératiniques.
- [0028] Dans le cadre de la présente invention, on entend notamment par « matière kératinique » la peau, le cuir chevelu, les fibres kératiniques telles que les cils, les sourcils, les cheveux, et les poils, les ongles, les muqueuses telles que les lèvres, et plus particulièrement la peau et les muqueuses (corps, visage, contour des yeux, paupières, lèvres, de préférence corps, visage et lèvres).
- [0029] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».
- [0030] Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».
- [0031] Par « prévenir » ou « prévention », on entend selon l'invention le fait de réduire le risque de survenue ou de ralentir la survenue d'un phénomène donné, à savoir, selon la présente invention, les signes du vieillissement d'une matière kératinique.

MEROCYANINES

- [0032] Selon la présente invention, on utilisera une famille de mérocyanines répondant à la formule (3) suivante ainsi que leurs formes géométriques isomères, notamment E/E- ou E/Z- :

[Formule 3]

dans laquelle :

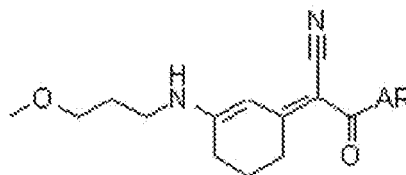
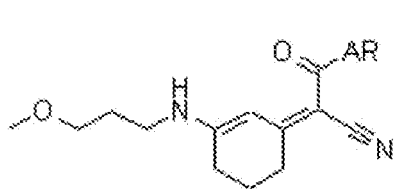


A est -O- ou -NH ;

R est un groupement alkyle en C_1-C_{22} , un groupement alcényle en C_2-C_{22} , un groupement alcynyle en C_2-C_{22} , un groupement cycloalkyle en C_3-C_{22} ou un cycloalcényle en C_3-C_{22} , lesdits groupements pouvant être interrompus par un ou plusieurs O.

[0033] Les composés mérocyanines de l'invention peuvent être sous leurs formes géométriques isomères E/E-, E/Z- :

[formule 3]

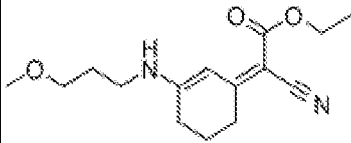
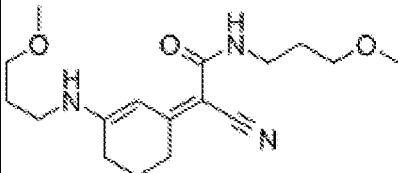
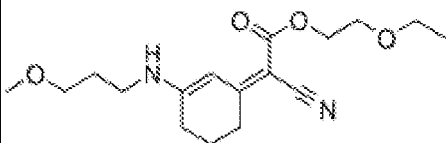
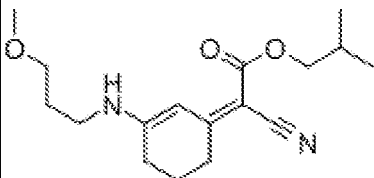
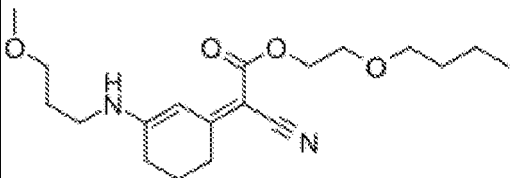


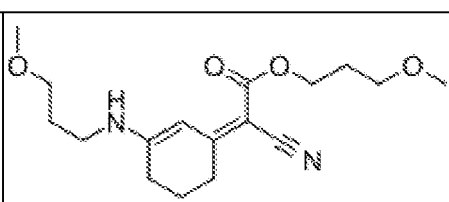
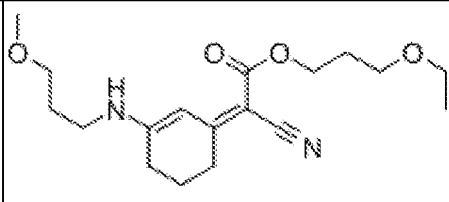
[0034] Les composés de formule (3) encore plus préférentiels sont ceux où :

A est -O- ; R est un alkyle en C_1-C_{22} , pouvant être interrompu par un ou plusieurs O.

[0035] Parmi les composés de formule (3), on utilisera plus particulièrement ceux choisis dans le groupe suivant ainsi que leurs formes géométriques isomères, notamment E/E-, E/Z- :

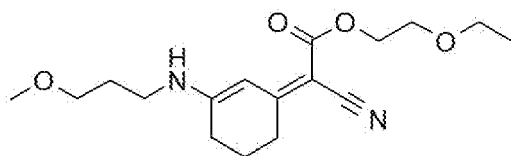
[Tableaux1]

14	 ethyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
15	 (2Z)-2-cyano-N-(3-methoxypropyl)-2-{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanamide
25	 2-ethoxyethyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
27	 2-methylpropyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
29	 2-butoxyethyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate

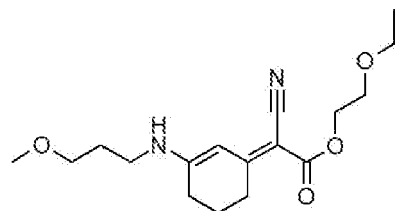
31	 3-methoxypropyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
37	 3-ethoxypropyl (2Z)-cyano{3-[(3-ethoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate

[0036] Selon un mode plus particulièrement préféré de l'invention, on utilisera le composé 2-éthoxyéthyle
(2Z)-cyano{3-[(3-méthoxypropyl)-amino]cyclohex-2-èn-1-ylidène}éthanoate (25)
dans sa configuration géométrique E/E et/ou E/Z.

[0037] La forme E/Z a la structure suivante :
[formule 25]



[0038] La forme E/E a la structure suivante :
[formule 25bis]



[0039] Les mérocyanines filtrantes en accord avec l'invention, peuvent être présentes dans les compositions selon l'invention dans une concentration allant de 0,1 % à 15 % en poids, et préférentiellement de 0,2 % à 10 % en poids et encore mieux de 0,5 % à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

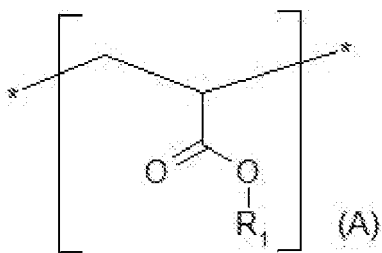
[0043] Selon un mode de réalisation particulier, le dipropylène glycol est présent dans la composition de la présente invention en quantité comprise entre 0,1 et 99 %,

notamment entre 0,5 et 50 %, de préférence entre 1 et 25 %, et encore plus préférentiellement entre 1 et 10 %, par exemple entre 1 et 5 % en poids du poids total de la composition.

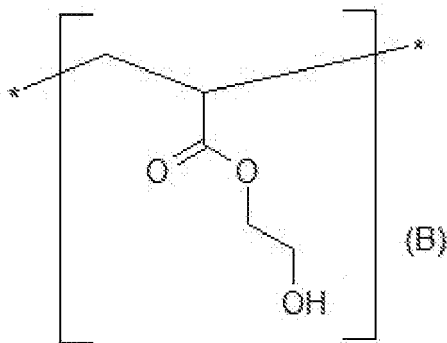
POLYMERE ACRYLIQUE ADDITIONNEL

[0044] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins un polymère comprenant des unités monomériques de formules (A) et (B) définies ci-dessous :

[formule A] [formule B]



dans lesquelles :



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

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

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

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

[0045] De préférence, R1 consiste en des radicaux alkyle, de préférence en des radicaux alkyle en C16-C22 , et plus préférentiellement en des radicaux stéaryle (en C18) ou en des radicaux béhényle (en C22).

[0046] De préférence, au moins 70 % en poids des groupes R1 sont des radicaux stéaryle ou béhényle, de préférentiellement au moins 80 % en poids, plus préférentiellement au

moins 90 % en poids.

- [0047] Selon un mode de réalisation préféré, tous les groupes R1 sont des radicaux béhényle.
- [0048] Selon un autre mode de réalisation préféré, tous les groupes R1 sont des radicaux stéaryle.
- [0049] De préférence, ledit ratio pondéral va de 1:15 à 1:1, préférentiellement va de 1:10 à 1:4.
- [0050] Avantag  usement, les unités polymériques présentes dans le polymère consistent en les unités (A) et (B) décrites précédemment.
- [0051] Le polymère a un poids moléculaire moyen en nombre Mn allant de 2 000 à 9 000 g/mol, de préférence allant de 5 000 à 9000 g/mol. Le poids moléculaire moyen en nombre peut être mesuré avec la méthode de chromatographie par perméation de gel, par exemple selon la méthode décrite dans l'exemple ci-après.
- [0052] De préférence, le polymère a une température de fusion allant de 40   C    70   C, et préférentiellement allant de 45   C    67   C. La température de fusion est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC : Differential Scanning Calorimetry), par exemple selon la méthode décrite dans l'exemple ci-après.
- [0053] Selon un premier mode de réalisation, lorsque le polymère est tel qu'au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux stéaryle, alors le polymère a de préférence un point de fusion allant de 40 à 60   C, et préférentiellement allant de 45 à 55   C.
- [0054] Selon un deuxième mode de réalisation, lorsque le polymère est tel qu'au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle, alors le polymère a une température de fusion allant de 60   C    70   C, et préférentiellement allant de 63   C    67   C.
- [0055] Le polymère utilisé selon l'invention peut être préparé par polymérisation de monomère de formule :

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R1}, \text{ R1 ayant la signification décrite précédemment, et d'acrylate de 2-hydroxyéthyle.}$$
- [0056] La polymérisation peut être conduite selon les méthodes connues, telle que polymérisation en solution ou en émulsion.
- [0057] La polymérisation est par exemple décrite dans le document US 2007/0264204.
- [0058] Le ou les polymères acryliques tels que définis précédemment peuvent être présents dans la composition selon l'invention en une teneur en matière active allant de 0,05 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 à 5 % en poids et mieux allant de 0,2 à 3 % en poids.

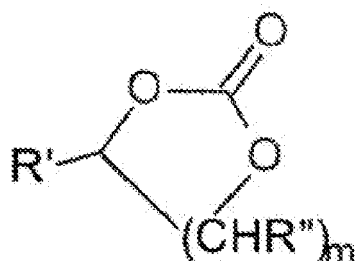
CARBONATES D'ALKYLE OU D'ALKYLENE

- [0059] Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition conforme à l'invention comprend au moins un carbonate d'alkyle ou d'alkylène.

[0060] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les carbonates d'alkylène sont notamment choisis parmi ceux de formule (6) suivante :

[formule 6]

dans laquelle



R' désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ;

R'' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ;

m vaut 1, 2 ou 3 .

[0061] De préférence, le radical R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄, un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂.

[0062] R'' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂, un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂

[0063] De préférence m vaut 1.

[0064] A titre d'exemples particulièrement avantageux de carbonates d'alkylène, on peut citer les composés pour lesquels le radical R' représente un atome d'hydrogène (correspondant au carbonate d'éthylène), un groupement méthyle (correspondant au carbonate de propylène), éthyle (correspondant au carbonate de 1,2-butylène), hydroxyméthyle (R' = -CH₂OH ; correspondant au carbonate de glycérine).

[0065] De préférence, le carbonate d'alkylène mis en œuvre est le carbonate de propylène.

[0066] Selon un autre mode de réalisation, le ou les carbonates d'alkyles sont notamment choisis parmi ceux de formule (7) suivante :

[formule 7]



dans laquelle :

R' désigne un atome un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₅, un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ;

R'' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₅, un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ;

la somme des carbones de R' et R'' allant de 2 à 6 .

[0067] De préférence, le radical R' représente un radical alkyle linéaire en C₁-C₃, un radical

hydroxyalkyle linéaire en C₁-C₂.

[0068] R'' représente un radical alkyle linéaire en C₁-C₃, un radical hydroxyalkyle linéaire en C₁-C₂.

[0069] Plus particulièrement, on peut citer le carbonate de diéthyle et le carbonate de dipropyle.

[0070] Les carbonates selon l'invention sont de préférence des carbonates d'alkylène, et plus particulièrement le carbonate de propylène.

[0071] Le ou les carbonates d'alkyle ou d'alkylène sont généralement présents dans les compositions selon l'invention à des concentrations allant de 0,1 à 98 % en poids, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, plus préférentiellement de 1 à 20 % en poids, et encore plus particulièrement de 1 à 10 % en poids, par exemple de 1 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

HYDROTROPE

[0072] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins un hydrotrope.

[0073] Ainsi, une composition selon l'invention peut comprendre au moins un hydrotrope choisi parmi la nicotinamide, la caféine, les sels de l'acide salicylique, le sel de sodium de l'acide pyroglutamique (sodium PCA), le 1,3-benzènedisulfonate de sodium, le benzoate de sodium, le 4-pyridinecarboxylate de sodium, le benzène sulfonate de sodium, le p-toluène sulfonate de sodium (NaPTS), le butyl monoglycolsulfate de sodium (NaBMGS), l'acide 4-aminobenzoïque HCl, le cumène sulfonate de sodium, la N,N-diéthylnicotinamide, la N-picolylnicotinamide, la N-allylnicotinamide, la 2-méthacryloyloxyéthyl phosphorylcholine, le résorcinol, le pyrogallol, la N-picolylacétamide, la procaine HCl, la proline HCl, la pyridine, la 3-picolylamine, l'ibuprofène de sodium, le xylène sulfonate de sodium (SXS), le carbamate d'éthyle, le chlorhydrate de pyridoxal, le benzoate de sodium, la N,N-diméthylacétamide, la N-méthylacétamide, l'isoniazide, et leurs mélanges.

[0074] Selon un mode de réalisation préféré, une composition selon l'invention comprend au moins un hydrotrope choisi parmi la nicotinamide, la caféine et leurs mélanges. En particulier, une telle composition peut comprendre en outre au moins un hydrotrope annexe choisi parmi les sels de l'acide salicylique, le sel de sodium de l'acide pyroglutamique (sodium PCA), le 1,3-benzènedisulfonate de sodium, le benzoate de sodium, le 4-pyridinecarboxylate de sodium, le benzène sulfonate de sodium, le p-toluène sulfonate de sodium (NaPTS), le butyl monoglycolsulfate de sodium (NaBMGS), l'acide 4-aminobenzoïque HCl, le cumène sulfonate de sodium, la N,N-diéthylnicotinamide, la N-picolylnicotinamide, la N-allylnicotinamide, la 2-méthacryloyloxyéthyl phosphorylcholine, le résorcinol, le pyrogallol, la N-picolylacétamide, la procaine HCl, la proline HCl, la pyridine, la 3-picolylamine,

l'ibuprofène de sodium, le xylène sulfonate de sodium (SXS), le carbamate d'éthyle, le chlorhydrate de pyridoxal, le benzoate de sodium, la N,N-diméthylacétamide, la N-méthylacétamide, l'isoniazide, et leurs mélanges.

- [0075] Selon une variante de réalisation, une composition selon l'invention comprend au moins un hydrotrope choisi parmi la nicotinamide, la caféine et un de leurs mélanges combiné avec au moins un sel d'acide salicylique.
- [0076] Les sels de l'acide salicylique peuvent être notamment choisis parmi le salicylate de sodium, le salicylate de lysine, le salicylate d'arginine, le salicylate de magnésium, et leurs mélanges.
- [0077] De préférence, le sel de l'acide salicylique est le salicylate de sodium.
- [0078] Selon un mode de réalisation préféré, une composition selon l'invention comprend au moins de la nicotinamide.
- [0079] Selon un mode de réalisation particulier, une composition selon l'invention comprend de la nicotinamide et du salicylate de sodium.
- [0080] Lorsqu'ils sont présents dans la composition selon l'invention, le ou les hydrotropes le sont en une quantité efficace pour solubiliser dans l'eau, la ou les mérocyanines de formule (3) telles que décrites précédemment.
- [0081] La quantité d'hydrotrope(s) selon l'invention présente dans les compositions selon l'invention peut aller de 0,1 % à 20 % en poids, en particulier de 0,1 % à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0082] En particulier, le ratio massique mérocyanine(s) de formule (3))/hydrotrope(s) selon l'invention, d'une composition selon l'invention va de 0,1 à 8, de préférence de 0,2 à 5, en particulier de 0,5 à 3, et plus préférentiellement de 0,8 à 1,5.
- [0083] Selon un mode de réalisation particulier, une composition selon l'invention comprend au moins deux hydrotropes distincts choisis parmi la nicotinamide, la caféine, et le salicylate de sodium, et le ratio massique mérocyanine(s) de formule (3))/hydrotropes d'une composition selon l'invention varie de 0,1 à 5, de préférence de 0,2 à 3, en particulier de 0,4 à 1, et plus préférentiellement de 0,4 à 0,6.
- [0084] Selon un mode de réalisation particulier, une composition selon l'invention comprend deux hydrotropes distincts, de préférence la nicotinamide et la caféine et le ratio massique entre ces deux hydrotropes varie de 0,2 à 5, en particulier de 0,5 à 3, et plus préférentiellement de 0,8 à 1,2.

PHASE GRASSE

- [0085] La composition conforme à l'invention peut comprendre au moins une phase grasse.
- [0086] Au sens de l'invention on entend par « phase grasse », une phase comprenant au moins un corps gras, notamment liquide, solide ou pâteux, et l'ensemble des ingrédients liposolubles et lipophiles utilisés pour la formulation des compositions de

l'invention.

- [0087] Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend au moins une huile.
- [0088] On entend par huile, tout corps gras sous forme liquide à température ambiante (20 – 25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg).
- [0089] La phase grasse peut comprendre notamment au moins une huile hydrocarbonée volatile ou non-volatile et/ou une huile siliconée volatile et ou non-volatile et/ou une huile fluorée volatile et ou non-volatile.
- [0090] Au sens de la présente invention, on entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.
- [0091] On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes en particulier azote et oxygène. Ainsi ces huiles peuvent notamment contenir une ou plusieurs fonctions carboxy, ester, éther, hydroxy.
- [0092] On entend par « huile fluorée », une huile comprenant au moins un atome de fluor.
- [0093] Par "huile volatile", on entend au sens de l'invention une huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau ou de la fibre kératinique en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les huiles volatiles de l'invention sont des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).
- [0094] Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).

Huiles hydrocarbonées

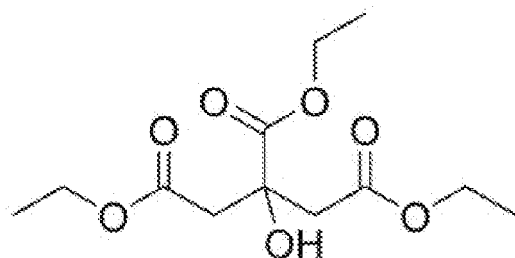
- [0095] La composition conforme à l'invention peut comprendre au moins un ester d'acide di ou tricarboxylique en C₂-C₂₂ et d'alcools en C₁-C₂₄.
- [0096] Les acides di ou tricarboxyliques en C₂-C₂₂ sont notamment choisis parmi l'acide citrique, l'acide malique, l'acide malonique, l'acide succinique, adipique, maléique, fumarique, tartrique, isocitrique et leurs mélanges. De préférence les acides sont l'acide citrique et l'acide adipique, et encore plus préférentiellement il s'agit de l'acide citrique.
- [0097] Les alcools en C₁-C₂₄ ne sont pas oxyalkylés. Ils peuvent être aliphatiques, cycliques ou aromatiques, ayant de 1 à 24 atomes de carbone. Ils sont notamment choisis parmi le phénol, l'alcool benzylique, l'alcool laurique, l'alcool myristylique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, le méthanol, l'éthanol, le propanol, le n-butanol,

- le t-butanol, le pentanol, l'hexanol. De préférence, le ou les alcools sont en C1-C6 et peuvent être choisis parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, le n-butanol, le t-butanol, le pentanol, l'hexanol, et encore plus préférentiellement il s'agit de l'éthanol.
- [0098] Le ou les esters d'acide di ou tricarboxylique en C2-C22 et d'alcools en C1-C24 peuvent être mono- ou poly-estérifiés.
- [0099] Par mono-estérifié on entend que seule une des deux ou trois fonctions acides carboxyliques est estérifiée. Par poly-estérifié on entend que au moins deux fonctions acides carboxyliques sont estérifiées.
- [0100] L'acide di ou tricarboxylique peut être estérifié par plusieurs alcools différents. De préférence, il est estérifié par un seul alcool.
- [0101] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins un ester d'acide tricarboxylique en C3-C22 et d'alcools en C1-C24, de préférence en C1-C6. Ce ou ces esters peuvent être mono-, di -ou tri-estérifiés.
- [0102] Par mono-estérifié on entend que seule une des trois fonctions acides carboxyliques est estérifiée. Par di-estérifié on entend que deux fonctions acides carboxyliques sur les trois sont estérifiées. Par tri-estérifié, on entend que les trois fonctions acides carboxyliques sont estérifiées.
- [0103] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les esters d'acide tricarboxylique en C3-C22 et d'alcools en C1-C6 sont tri-estérifiés.
- [0104] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les esters d'acide tricarboxylique en C3-C22 et d'alcools en C1-C6 sont choisis parmi les composés de formule (8) suivante :
- $$(R_1O-CO)CH_2-C(R)(OC-OR_2)-CH_2(OC-OR_3)$$
- dans laquelle :
- R1, R2 et R3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent, saturé ou insaturé, aliphatique, cyclique ou aromatique ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- R représente un atome d'hydrogène ou un radical hydroxyle.
- [0105] Selon un mode de réalisation préféré, R1, R2 et R3 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, substitué ou non, de préférence non substitué, en C1-C6, et en particulier un radical choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, t-butyle, pentyle, hexyle. De préférence, R1, R2 et R3 sont choisis indépendamment les uns des autres parmi un atome d'hydrogène et les radicaux méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, t-butyle.
- [0106] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les radicaux R1, R2 et R3 sont identiques et sont choisis parmi les radicaux alkyle en C1-C6, de préférence en C1-C4, et encore plus préférentiellement il s'agit de radicaux éthyle.
- [0107] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, R représente un radical

hydroxyle.

[0108] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'ester d'acide tricarboxylique et d'alcools en C1-C6 présente la formule suivante :

[Formule 9]



[0109] Comme exemple d'ester d'acide tricarboxylique en C3-C22 et d'alcools en C1-C6 de formule (10) et de nom INCI TRIETHYL CITRATE, on citera celui qui est commercialisé sous la dénomination CITROFOL AI EXTRA par la société JUNG-BUNZLAUER.

[0110] Comme huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables selon l'invention, on peut également citer :

(i) les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triesters de glycérides qui sont en général des triesters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel ;

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

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

(iv) les esters de synthèse comme les huiles de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R + R' soit ≥ 10 , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate

d'isopropyle, le benzoate d'alcools en C_{12} - C_{15} comme le produit vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN® » ou « Witconol TN® » par la société WITCO ou « TEGOSOFT TN ® » par la société EVONIK GOLDSCHMIDT, le Benzoate de 2-éthylphenyle comme le produit commercial vendu sous le nom « X-TEND 226® » par la société ISP, le lanolate d'isopropyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oléyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le sebacate de diisopropyle comme le produit vendu sous la dénomination de « Dub Dis » par la société Stearinerie Dubois, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ; les citrates ou tartrates comme les tartrates de di-alkyle linéaire en C_{12} - C_{13} tels que ceux vendus sous le nom COSMACOL ETI® par la Société ENICHEM AUGUSTA INDUSTRIALE ainsi que les tartrates de di-alkyle linéaire en C_{14} - C_{15} tels que ceux vendus sous le nom COSMACOL ETL® par la même société ; les acétates ;

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

(vi) les acides gras supérieurs en C_{12} - C_{22} , tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ;

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

[0111] Parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables selon l'invention, on préférera plus particulièrement les triesters de glycéride et notamment les triglycérides des acides caprylique/caprique, les esters de synthèse et notamment le diisopropyl adipate, le diisopropyl sebacate, l'isopropyl palmitate, le dicaprylyl carbonate, l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oléyle, le benzoate d'alcools en C_{12} - C_{15} , le benzoate de 2-éthylphenyle et les alcools gras notamment l'octyldodécanol. De préférence, les huiles hydrocarbonées non volatiles sont choisies parmi le diisopropyl adipate, le diisopropyl sebacate, l'isopropyl palmitate, le dicaprylyl carbonate.

[0112] Comme huiles hydrocarbonées volatiles utilisables selon l'invention, on peut notamment citer les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C_8 - C_{16} comme les isoalcanes en C_8 - C_{16} d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, les esters ramifiés en C_8 - C_{16} , le néo-

pentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges.

[0113] On peut citer aussi les alcanes décrits dans les demandes de brevets de la société Cognis WO 2007/068371, ou WO2008/155059 (mélanges d'alcanes distincts et différent d'au moins un carbone). Ces alcanes sont obtenus à partir d'alcools gras, eux-mêmes obtenus à partir d'huile de coprah ou de palme. on peut citer les mélanges de n-undécane (C_{11}) et de n-tridécanne (C_{13}) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis. On peut également citer le n-dodécane (C_{12}) et le n-tétradécane (C_{14}) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97®, ainsi que leurs mélanges.

[0114] D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt® par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. Selon un mode de réalisation, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

Huiles siliconées

[0115] Les huiles siliconées non volatiles peuvent être choisies notamment parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

[0116] Comme huiles volatiles siliconées, on peut citer par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

[0117] Une phase grasse selon l'invention peut comprendre en outre, mélangés à ou solubilisé dans l'huile, d'autres corps gras.

[0118] Un autre corps gras pouvant être présent dans la phase grasse peut être, par exemple :
 - un acide gras choisi parmi les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ;
 - une cire choisie parmi les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, la cire de son de riz, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les

cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ;

- une gomme choisie parmi les gommes de silicone (diméthiconol),
- un composé pâteux, comme les composés siliconés polymériques ou non, les esters d'un glycérol oligomère, le propionate d'arachidyle, les triglycérides d'acides gras et leurs dérivés,
- et leurs mélanges.

[0119] De façon préférentielle, la phase grasse globale, en incluant toutes les substances lipophiles autres que les filtres lipophiles de la composition susceptibles d'être solubilisés dans cette même phase, représente de 5 à 95 % en poids, et préférentiellement de 10 à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition.

PHASE AQUEUSE

[0120] La composition conforme à l'invention peut comprendre au moins une phase aqueuse.

[0121] La phase aqueuse contient l'eau, et éventuellement d'autres solvants organiques solubles ou miscibles dans l'eau.

[0122] Une phase aqueuse convenant à l'invention peut comprendre, par exemple, une eau choisie parmi une eau de source naturelle, telle que l'eau de La Roche-Posay, l'eau de Vittel, l'eau de Saint Gervais Mont Blanc, ou les eaux de Vichy, ou une eau florale.

Selon une forme particulière de l'invention, la phase aqueuse globale, en incluant toutes les substances hydrophiles autres que les filtres hydrophiles de la composition susceptibles d'être solubilisés dans cette même phase, représente de 1 à 99 % en poids, et préférentiellement de 10 à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition.

ADDITIFS

[0123] Filtres UV complémentaires

[0124] Les compositions selon l'invention, peuvent contenir en plus un ou plusieurs filtres UV complémentaires choisis parmi les filtres UV organiques hydrophiles, lipophiles ou insolubles et/ou un ou plusieurs pigments minéraux. De manière préférentielle, il sera constitué d'au moins un filtre UV organique hydrophile, lipophile ou insoluble.

[0125] Par "filtre UV hydrophile" on entend tout composé organique ou inorganique cosmétique ou dermatologique filtrant les radiations UV susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire dans une phase aqueuse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase aqueuse liquide.

[0126] Par "filtre lipophile" on entend tout composé organique ou inorganique cosmétique ou dermatologique filtrant les radiations UV susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire dans une phase grasse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme

colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase grasse liquide.

- [0127] Par « filtre UV insoluble », on entend tout composé organique ou inorganique cosmétique ou dermatologique filtrant les radiations UV ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 0,5 % en poids et une solubilité inférieure à 0,5 % en poids dans la plupart des solvants organiques comme l'huile de paraffine, les benzoates d'alcools gras et les triglycérides d'acides gras, par exemple le Miglyol 812® commercialisé par la société DYNAMIT NOBEL. Cette solubilité, réalisée à 70 °C est définie comme la quantité de produit en solution dans le solvant à l'équilibre avec un excès de solide en suspension après retour à la température ambiante. Elle peut facilement être évaluée au laboratoire.
- [0128] Les filtres UV organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les composés cinnamiques ; les composés anthranilates ; les composés salicyliques, les composés dibenzoylméthane, les composés benzylidène camphre ; les composés benzophénone ; les composés β,β -diphénylacrylate ; les composés triazine ; les composés benzotriazole ; les composés benzalmalonate notamment ceux cités dans le brevet US5624663 ; les dérivés de benzimidazole ; les composés imidazolines ; les composés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les composés p-aminobenzoïques (PABA) ; les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US5,237,071, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les composés benzoxazole tels que décrits dans les demandes de brevet EP0832642, EP1027883, EP1300137 et DE10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les composés 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 et leurs mélanges.
- [0129] Comme exemples d'agents photoprotecteurs organiques, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI.
- [0130] Composés cinnamiques :
 Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial PARSOL MCX ® par DSM Nutritional Products
 Isopropyl Methoxycinnamate
 Isoamyl p-Methoxycinnamate vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN E 1000 ® par Symrise
 DEA Methoxycinnamate,
 Diisopropyl Methylcinnamate,
 Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate.
- [0131] Composés dibenzoylméthane :
 Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial

PARSOL 1789 ® par DSM Nutritional Products,
Isopropyl Dibenzoylmethane.

[0132] Composés para-aminobenzoïque :

PABA,
Ethyl PABA,
Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507® » par ISP,
Glyceryl PABA,
PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P 25® » par BASF.

[0133] Composés salicyliques :

Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS® » par Rona/EM Industries,
Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS® » par Symrise,
Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL ® » par SCHER,
TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS® » par Symrise.

[0134] Composés β,β -diphénylacrylate :

Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N 539® » par BASF,
Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N 35® » par BASF.

[0135] Composés benzophénone :

Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400® » par BASF,
Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D 50® » par BASF,
Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M 40® » par BASF,
Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS 40® » par BASF,
Benzophenone-5,
Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11® » par Norquay,
Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24® » par American Cyanamid,

Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS 49® » par BASF,
Benzophenone-12,

2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle vendu sous le nom commercial « UVINUL A Plus ® » ou en mélange avec l'octylmethoxycinnamate sous le nom commercial « UVINUL A Plus B® » par la société BASF,

1,1'-(1,4-piperazinediyl)bis[1-[2-[4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl]phenyl]-methanone (CAS 919803-06-8) tel que décrit dans la demande WO2007/071584 ; ce composé étant avantageusement utilisé sous forme micronisée (taille moyenne de 0,02

à 2 µm) pouvant être obtenue par exemple selon le procédé de micronisation décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 et notamment sous forme de dispersion aqueuse.

[0136] Composés benzylidène camphre :

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

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

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

[0137] Composés phenyl benzimidazole :

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232® » par MERCK.

[0138] Composés bis-benzoazolyle :

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN AP® » par Haarmann et REIMER.

[0139] Composés phenyl benzotriazole :

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

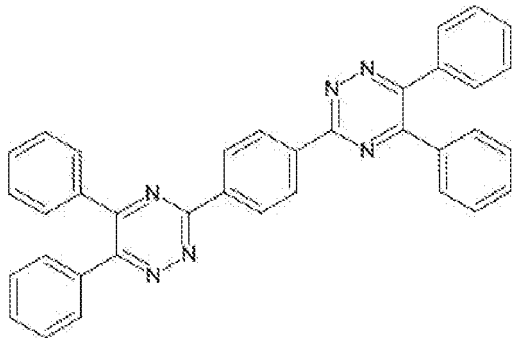
[0140] Composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) :

Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol notamment sous forme solide comme le produit vendu sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 ® » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme de dispersion aqueuse de particules micronisées ayant une taille moyenne des particules qui varie de 0,01 à 5 µm et plus préférentiellement de 0,01 à 2 µm et plus particulièrement de 0,020 à 2 µm avec au moins un tensioactif alkylpolyglycoside de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité $(C_6H_{10}O_5)$ et varie de 1,4 à 1,6 telle que décrite dans le brevet GB-A-2 303 549 notamment vendue sous le nom commercial « TINOSORB M® » par BASF ou sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules micronisées ayant une taille moyenne des particules qui varie de 0,02 à 2 µm et plus préférentiellement de 0,01 à 1,5 µm et plus particulièrement de 0,02 à 1 µm en présence d'au moins un mono- (C_8-C_{20}) alkyl-ester de polyglycérol ayant un degré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 telles que les dispersions aqueuses décrites dans la demande WO2009/063392.

[0141] Composés triazine :

- le 3,3'-(1,4-Phénylène)bis(5,6-diphényl-1,2,4-triazine), de nom INCI Phenylene Bis-Diphenyl triazine, de formule chimique suivante :

[formule 10]



- Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine vendu sous le nom commercial «TINOSORB S® » par BASF,

- Ethylhexyl Triazone vendu notamment sous le nom commercial «UVINUL T 150® » par BASF,

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

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

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

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

- les silicones triazines substituées par deux groupes aminobenzoates telles que décrites que le brevet EP0841341 en particulier le 2,4-bis-(n-butyl 4'-aminobenzalmalonate)-6-[(3-{ 1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyloxy]disiloxanyl

}propyl)amino]-s-triazine.

[0142] Composés anthraniliques :

Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA® » par Symrise.

[0143] Composés imidazolines :

Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate.

[0144] Composés benzalmalonate :

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

[0145] Composés 4,4-diarylbutadiène :

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

[0146] Composés 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.

[0147] Les filtres organiques préférentiels sont choisis parmi :

Ethylhexyl Methoxycinnamate,

Ethylhexyl Salicylate,

Homosalate,

Butyl Methoxydibenzoylmethane,

Octocrylene,

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,

Benzophenone-3,

Benzophenone-4,

Benzophenone-5,

2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle,

4-Methylbenzylidene camphor,

Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,

Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol,

Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine

Ethylhexyl Triazone,

Diethylhexyl Butamido Triazone,

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

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

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

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

2,4-bis-(n-butyl
4'-aminobenzalmalonate)-6-[(3-{1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyloxy]disiloxanyl
}propyl)amino]-s-triazine,
2,4,6-tris-(di-phenyl)-triazine,
2,4,6-tris-(ter-phenyl)-triazine
Drometrizole Trisiloxane,
Polysilicone-15,
1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène,
2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imin
o-1,3,5-triazine,
et leurs mélanges.

[0148] Les filtres organiques particulièrement préférés sont choisis parmi :

Ethylhexyl Salicylate,
Homosalate,
Butyl Methoxydibenzoylmethane,
Octocrylene,
2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle,
Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine,
Ethylhexyl Triazone,
Diethylhexyl Butamido Triazone,
2,4-bis-(n-butyl
4'-aminobenzalmalonate)-6-[(3-{1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyloxy]disiloxanyl
}propyl)amino]-s-triazine,
Drometrizole Trisiloxane,
et leurs mélanges.

[0149] Les filtres UV inorganiques utilisés conformément à la présente invention sont des pigments d'oxyde métallique. Plus préférentiellement, les filtres UV inorganiques de l'invention sont des particules d'oxyde métallique ayant une taille moyenne de particule élémentaire inférieure ou égale à 0,5 µm, plus préférentiellement comprise entre 0,005 et 0,5 µm et encore plus préférentiellement comprise entre 0,01 et 0,2 µm, encore mieux entre 0,01 et 0,1 µm, et plus particulièrement entre 0,015 et 0,05 µm.

[0150] Ils peuvent être notamment choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium ou leurs mélanges.

[0151] De tels pigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés sont en particulier décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 518 773. A titre de pigments commerciaux on peut mentionner les produits vendus les sociétés SACHTLEBEN PIGMENTS, TAYCA, MERCK ET DEGUSSA.

- [0152] Les pigments d'oxydes métalliques peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0153] Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.
- [0154] Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés :
- de silice tels que le produit "SUNVEIL®" de la société IKEDA,
 - de silice et d'oxyde de fer tels que le produit "SUNVEIL F®" de la société IKEDA,
 - de silice et d'alumine tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA®" et "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA" de la société TAYCA, "TIOVEIL" de la société TIOXIDE,
 - d'alumine tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (B)®" et "TIPAQUE TTO-55 (A)®" de la société ISHIHARA, et "UVT 14/4" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS,
 - d'alumine et de stéarate d'aluminium tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T®, MT 100 TX®, MT 100 Z®, MT-01®" de la société TAYCA, les produits "Solaveil CT-10 W®" et "Solaveil CT 100®" de la société UNIQEMA et le produit "Eusolex T-AVO®" de la société MERCK,
 - de silice, d'alumine et d'acide alginique tel que le produit "MT-100 AQ®" de la société TAYCA,
 - d'alumine et de laurate d'aluminium tel que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S®" de la société TAYCA,
 - d'oxyde de fer et de stéarate de fer tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F®" de la société TAYCA,
 - d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc tels que le produit "BR 351®" de la société TAYCA,
 - de silice et d'alumine et traités par une silicone tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS®", "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS®" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS®" de la société TAYCA,
 - de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traités par une silicone tels que le produit "STT-30-DS®" de la société TITAN KOGYO,
 - de silice et traité par une silicone tel que le produit "UV-TITAN X 195®" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS,
 - d'alumine et traités par une silicone tels que les produits "TIPAQUE TTO-55

(S)®" de la société ISHIHARA, ou "UV TITAN M 262®" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS,

- de triéthanolamine tels que le produit "STT-65-S" de la société TITAN KOGYO,
- d'acide stéarique tels que le produit "TIPAQUE TTO-55 (C)®" de la société ISHIHARA,

- d'hexamétaphosphate de sodium tels que le produit "MICRO-TITANIUM DIOXIDE MT 150 W®" de la société TAYCA.

- le TiO_2 traité par l'octyl triméthyl silane vendu sous la dénomination commerciale "T 805®" par la société DEGUSSA SILICES,

- le TiO_2 traité par un polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination commerciale "70250 Cardre UF TiO_2SI_3 ®" par la société CARDRE,

- le TiO_2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale "MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HY-DROPHOBIC®" par la société COLOR TECHNIQUES,

- le TiO_2 enrobé de triéthylhexanoïn, de stéarate d'aluminium, d'alumine vendu sous la dénomination commerciale Solaveil CT-200-LQ-(WD) de CRODA,

- le TiO_2 enrobé de stéarate d'aluminium, d'alumine et de silicone vendu sous la dénomination commerciale Solaveil CT-12W-LQ-(WD) de CRODA,

- le TiO_2 enrobé de lauroyl lysine vendu par Daito Kasei Kogyo sous la dénomination LL 5 Titanium Dioxyde CR 50,

- le TiO_2 enrobé de C9-15 fluoroalcool phosphate et d'hydroxyde d'aluminium vendu par Daito Kasei Kogyo sous la dénomination PFX-5 TiO_2 CR-50.

[0155] On peut également citer les pigments de TiO_2 dopés par au moins un métal de transition tel que le fer, le zinc, le manganèse et plus particulièrement le manganèse. De préférence lesdits pigments dopés sont sous forme de dispersion huileuse. L'huile présente dans la dispersion huileuse est de préférence choisie parmi les triglycérides dont ceux des acides capriques/capryliques. La dispersion huileuse de particules d'oxyde de titane peut comporter en plus un ou plusieurs agents dispersants comme par exemple un ester de sorbitan comme l'isostéarate de sorbitan, un ester d'acide gras et de glycérol polyoxyalkyléné comme le TRI-PPG3 MYRISTYLETHER CITRATE et le POLYGLYCERYL-3 POLYRICINOLEATE. De préférence, la dispersion huileuse de particules d'oxyde de titane comporte au moins un agent dispersant choisi parmi les esters d'acide gras et de glycérol polyoxyalkyléné. On peut citer plus particulièrement la dispersion huileuse de particules de TiO_2 dopées au manganèse dans le triglycéride d'acide caprique/caprylique en présence de TRI-PPG-3 MYRISTYLETHER CITRATE et le POLYGLYCERYL-3-POLYRICINOLEATE et SORBITAN ISOSTERATE de nom INCI : TITANIUM DIOXIDE (and) TRI-PPG-3 MYRISTYLETHER CITRATE (and) POLYGLYCERYL-3 RICINOLEATE (and)

SORBITAN ISOSTEARATE comme le produit vendu sous le nom commercial OPTISOL TD50 ® par la société CRODA.

- [0156] Les pigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B®", par la société DEGUSSA sous la dénomination "P 25", par la société WACKHER sous la dénomination "Oxyde de titane transparent PW®", par la société MIYOSHI KASEI sous la dénomination "UFTR®", par la société TOMEN sous la dénomination "ITS®" et par la société TIOXIDE sous la dénomination "TIOVEIL AQ".
- [0157] Les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, sont par exemple :
- ceux commercialisés sous la dénomination "Z-cote" par la société Sunsmart ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Nanox®" par la société Elementis ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Nanogard WCD 2025®" par la société Nanophase Technologies.
- [0158] Les pigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple :
- ceux commercialisés sous la dénomination "Oxide zinc CS-5®" par la société Toshiba (ZnO enrobé par polyméthylhydrogènesiloxane) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Nanogard Zinc Oxide FN®" par la société Nanophase Technologies (en dispersion à 40 % dans le Finsolv TN®, benzoate d'alcools en C12-C15) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "DAITOPERSION Zn-30®" et "DAITOPERSION Zn-50®" par la société Daito (dispersions dans cyclopolyméthylsiloxane /polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30 % ou 50 % d'oxydes de zinc enrobés par la silice et le polyméthylhydrogènesiloxane) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "NFD Ultrafine ZnO®" par la société Daikin (ZnO enrobé par phosphate de perfluoroalkyle et copolymère à base de perfluoroalkyléthyle en dispersion dans du cyclopentasiloxane) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "SPD-Z1®" par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Escalol Z100®" par la société ISP (ZnO traité alumine et dispersé dans le mélange methoxycinnamate d'ethylhexyle / copolymère PVP-hexadecene / methicone) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Fuji ZnO-SMS-10®" par la société Fuji Pigment (ZnO enrobé silice et polyméthylsilsesquioxane) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Nanox Gel TN®" par la société Elementis (ZnO dispersé à 55 % dans du benzoate d'alcools en C12-C15 avec polycondensat d'acide hydroxystéarique).

- [0159] 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.
- [0160] Les pigments d'oxyde de fer non enrobés sont par exemple vendus par la société ARNAUD sous les dénominations "NANOGARD WCD 2002® (FE 45B®)", "NANOGARD IRON FE 45 BL AQ", "NANOGARD FE 45R AQ®", "NANOGARD WCD 2006 ® (FE 45R®)", ou par la société MITSUBISHI sous la dénomination "TY-220®".
- [0161] Les pigments d'oxyde de fer enrobés sont par exemple vendus par la société ARNAUD sous les dénominations "NANOGARD WCD 2008 (FE 45B FN)®", "NANOGARD WCD 2009® (FE 45B 556®)", "NANOGARD FE 45 BL 345®", "NANOGARD FE 45 BL®", ou par la société BASF sous la dénomination "OXYDE DE FER TRANSPARENT".
- [0162] On peut également citer les mélanges d'oxydes métalliques, notamment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium, dont le mélange équipondéral de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice, vendu par la société IKEDA sous la dénomination "SUNVEIL A®", ainsi que le mélange de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone tel que le produit "M 261®" vendu par la société SACHTLEBEN PIGMENTS ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit "M 211®" vendu par la société SACHTLEBEN PIGMENTS.
- [0163] Selon l'invention, les pigments d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés, sont particulièrement préférés.
- [0164] Les filtres UV complémentaires selon l'invention peuvent être présents dans la composition selon l'invention à une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, et en particulier de 5 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Autres additifs

- [0165] La composition conforme à la présente invention peut comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les humectants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les agents anti-mousse, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, zwitterioniques ou amphotères, des actifs, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.
- [0166] Parmi les solvants organiques, on peut citer les monoalcools à chaîne courte par exemple en C₁-C₄ comme l'éthanol et l'isopropanol, les polyols à chaîne courte en C₂-C₈, comme la glycérine, les diols comme le caprylyl glycol, le pentanediol-1,2, le propanediol, le butanediol, les glycols et les éthers de glycol comme l'éthylène glycol, le

propylène glycol, le butylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol ou le diéthylène glycol, le 2-éthoxyéthanol, le diéthylène glycol monométhyléther, le triéthylène glycol monométhyléther, le sorbitol, et leurs mélanges.

[0167] Selon un mode préféré de réalisation, on pourra utiliser plus particulièrement l'éthanol, le propylèneglycol, la glycérine, et leurs mélanges.

[0168] Comme épaississants, on peut citer les polymères carboxyvinyles tels que les Carbopols® (Carbomers) et les Pemulen comme les Pemulen TR1® et Pemulen TR2® (Copolymère acrylate/C10-C30-alkylacrylate) ; les polyacrylamides comme par exemple les copolymères réticulés vendus sous les noms Sepigel 305® (nom C.T.F.A. : polyacrylamide/C₁₃₋₁₄ isoparaffin/Laureth 7) ou Simulgel 600 (nom C.T.F.A. : acrylamide / sodium acryloyldiméthyltaurate copolymer / isohexadecane / polysorbate 80) par la société Seppic ; les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, éventuellement réticulés et/ou neutralisés, comme le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) commercialisé par la société Hoechst sous la dénomination commerciale « Hostacerin AMPS® » (nom CTFA : ammonium polyacryloyldiméthyl taurate ou le SIMULGEL 800® commercialisé par la société SEPPIC (nom CTFA : sodium polyacryloyldiméthyl taurate / polysorbate 80 / sorbitan oleate) ; les copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyéthyl acrylate comme le SIMULGEL NS® et le SEPINOV EMT 10® commercialisés par la société SEPPIC ; les dérivés celluloses tels que l'hydroxyéthylcellulose ; les polysaccharides et notamment les gommages telles que la gomme de Xanthane ; les dérivés siliconés hydrosolubles ou hydrodispensibles comme les silicones acryliques, les silicones polyéthers et les silicones cationiques et leurs mélanges.

[0169] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0170] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium.

[0171] De préférence, la composition cosmétique comprend un ou plusieurs agents alcalinisants choisis parmi les alcanolamines, en particulier le triéthanolamine, et l'hydroxyde de sodium.

[0172] Parmi les actifs pour le soin des matières kératiniques telles que la peau, les lèvres, le cuir chevelu, les cheveux, les cils ou les ongles, on peut citer par exemple les vitamines et leurs dérivés ou précurseurs, seuls ou en mélanges ; les agents anti-oxydants ; les agents anti-radicalaires ; les agents anti-polluants ; les agents autobronzants ; les agents

anti-glycation ; les agents apaisants ; les agents déodorants ; les huiles essentielles ; les inhibiteurs de NO-synthase ; les agents stimulant la synthèse de macromolécules dermiques ou épidermiques et/ou empêchant leur dégradation ; les agents stimulant la prolifération des fibroblastes ; les agents stimulant la prolifération des kératinocytes ; les agents myorelaxants ; les agents rafraîchissants ; les agents tenseurs ; les agents matifiants ; les agents dépigmentants ; les agents pro-pigmentants ; les agents kératolytiques ; les agents desquamants ; les agents hydratants ; les agents anti-inflammatoires ; les agents anti-microbiens ; les agents amincissants ; les agents agissant sur le métabolisme énergétique des cellules ; les agents répulsifs contre les insectes ; les antagonistes de substances P ou de CRGP ; les agents anti-chute des cheveux ; les agents anti-rides ; les agents anti-vieillessement.

[0173] L'homme du métier choisira le ou lesdits actifs en fonction de l'effet recherché sur la peau, les cheveux, les cils, les sourcils, les ongles.

[0174] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

FORMES GALENIQUES

[0175] Les compositions conformes à l'invention peuvent être aqueuses ou anhydres.

[0176] Lorsque les compositions sont aqueuses, elles contiennent au moins une phase aqueuse.

[0177] Elles peuvent alors se présenter sous forme purement aqueuse, c'est-à-dire qu'elles comprennent une quantité en phase grasse inférieure à 10 % en poids, de préférence inférieure à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement inférieure à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition. Avantageusement, la composition conforme à l'invention est essentiellement aqueuse, c'est-à-dire qu'elle est exempte de phase grasse.

[0178] Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait ou d'un gel crème.

[0179] Dans le cas où la composition conforme à l'invention est aqueuse, et qu'il est possible de mesurer son pH, celui-ci est généralement compris entre 3 et 12 environ, de préférence entre 5 et 9 environ, et encore plus particulièrement de 5,5 à 8.

[0180] Les compositions peuvent également se présenter sous forme anhydre, comme par exemple sous la forme d'une huile, d'une solution alcoolique ou d'une solution glycolique. On entend par « composition anhydre » une composition contenant moins de 1 % en poids d'eau, voire moins de 0,5 % d'eau, et notamment exempte d'eau, l'eau n'étant pas ajoutée lors de la préparation de la composition mais correspondant à l'eau

résiduelle apportée par les ingrédients mélangés. Elles peuvent éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

- [0181] Dans le cas de compositions sous la forme d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans huile, les procédés d'émulsification pouvant être utilisés sont de type pâle ou hélice, rotor-stator et HHP.
- [0182] Pour obtenir des émulsions stables avec un faible taux de polymère (ratio huile/polymère >25), il est possible de faire la dispersion en phase concentrée puis de diluer la dispersion avec le reste de la phase aqueuse.
- [0183] Il est également possible, par HHP (entre 50 et 800 bars), d'obtenir des dispersions stables avec des tailles de gouttes pouvant descendre jusqu'à 100 nm.
- [0184] Les émulsions contiennent généralement au moins un émulsionnant choisi parmi les émulsionnants amphotères, anioniques, cationiques ou non ioniques, utilisés seuls ou en mélange. Les émulsionnants sont choisis de manière appropriée suivant l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E).
- [0185] Comme exemple de tensioactifs émulsionnants E/H, on peut citer les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol, de polyol, de glycérol ou de sucres ; les tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination « DC 5225 C® » par la société Dow Corning, et les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Laurylméthicone copolyol vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning ; le Cetyl diméthicone copolyol tel que le produit vendu sous la dénomination Abil EM 90R® par la société Goldschmidt et le mélange de cetyl diméthicone copolyol, d'isostéarate de polyglycérol (4 moles) et de laurate d'hexyle vendu sous la dénomination ABIL WE 09® par la société Goldschmidt. On peut y ajouter aussi un ou plusieurs co-émulsionnants, qui, de manière avantageuse, peuvent être choisis dans le groupe comprenant les esters alkylés de polyol.
- [0186] On peut citer également les tensioactifs émulsionnants non siliconés notamment les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol, de polyol ou de sucres.
- [0187] Comme esters alkylés de polyol, on peut citer notamment les esters de polyéthylène-glycol comme le PEG-30 Dipolyhydroxystearate tel que le produit commercialisé sous le nom Arlacel P135® par la société ICI.
- [0188] Comme esters de glycérol et/ou de sorbitan, on peut citer par exemple l'isostéarate de polyglycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GI 34® par la société Goldschmidt ; l'isostéarate de sorbitan, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 987® par la société ICI ; l'isostéarate de sorbitan et le glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986® par la société ICI, et leurs mélanges.
- [0189] Pour les émulsions H/E, on peut citer par exemple comme tensioactifs émulsionnants

non ioniques les esters d'acides gras et de glycérol polyoxyalkylénés (plus particulièrement polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés) ; les esters d'acides gras et de sorbitan oxyalkylénés ; les esters d'acides gras polyoxyalkylénés (en particulier polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés) éventuellement en association avec un ester d'acide gras et de glycérol comme le mélange PEG-100 Stearate/ Glyceryl Stearate commercialisé par exemple par la société ICI sous la dénomination Arlacel 165 ; les éthers d'alcools gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) ; les esters de sucres comme le stéarate de sucrose ; les éthers d'alcool gras et de sucre, notamment les alkylpolyglucosides (APG) tels que le décylglucoside et le laurylglucoside commercialisés par exemple par la société Henkel sous les dénominations respectives Plantaren 2000® et Plantaren 1200®, le cétostéarylglucoside éventuellement en mélange avec l'alcool cétostéarylique, commercialisé par exemple sous la dénomination Montanov 68® par la société Seppic, sous la dénomination Tegocare CG90® par la société Goldschmidt et sous la dénomination Emulgade KE3302® par la société Henkel, ainsi que l'arachidyl glucoside, par exemple sous la forme du mélange d'alcools arachidique et béhénique et d'arachidylglucoside commercialisé sous la dénomination Montanov 202® par la société Seppic. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le mélange de l'alkylpolyglucoside tel que défini ci-dessus avec l'alcool gras correspondant peut être sous forme d'une composition auto-émulsionnante, comme décrit par exemple dans le document WO-A-92/06778.

[0190] Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 et FR 2 416 008).

[0191] Les compositions selon l'invention trouvent leur application dans un grand nombre de traitements, notamment cosmétiques, de la peau, des lèvres et des cheveux, y compris le cuir chevelu, notamment pour la protection et/ou le soin de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.

[0192] Un autre objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des compositions selon l'invention telles que ci-dessus définies pour la fabrication de produits pour le traitement cosmétique de la peau, des lèvres, des ongles, des cheveux, des cils, sourcils et/ou du cuir chevelu, notamment des produits de soin, des produits de protection solaire et des produits de maquillage.

[0193] Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produit de maquillage.

[0194] Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé cosmétique non-thérapeutique de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique consistant à appliquer sur la surface de ladite matière kératinique au moins une composition selon l'invention telle que définie ci-dessus.

- [0195] Un autre objet de l'invention est constitué par l'utilisation du dipropylène glycol pour solubiliser une mérocyanine de formule (3) telle que définie ci-dessus.
- [0196] Selon un mode de réalisation particulier, le dipropylène glycol permet de solubiliser les mérocyanines conformes à l'invention en phase grasse et/ou en phase aqueuse.
- [0197] Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produit de soin et/ou de protection solaire pour le visage et/ou le corps de consistance liquide à semi-liquide, telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses, gel-crèmes, des pâtes. Elles peuvent éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.
- [0198] Les compositions selon l'invention sous forme de lotions fluides vaporisables conformes à l'invention sont appliquées sur la peau ou les cheveux sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou "atomiseurs", les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols utilisant l'air comprimé comme propulseur. Ces derniers sont décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517.
- [0199] Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple les composés hydrofluorés le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane, le trichlorofluorométhane. Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

ENSEMBLE

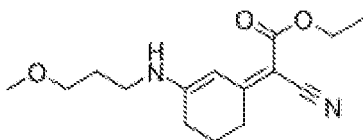
- [0200] Selon un autre aspect, l'invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant :
- i) un récipient délimitant un ou plusieurs compartiment(s), ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture et étant éventuellement non étanche ; et
 - ii) une composition de maquillage et/ou de soin conforme à l'invention disposée à l'intérieur du ou desdits compartiment(s).
- [0201] Le récipient peut par exemple être sous forme d'un pot ou d'un boîtier.
- [0202] L'élément de fermeture peut être sous forme d'un couvercle comprenant un capot monté déplaçable par translation ou par pivotement relativement au récipient logeant la ou lesdites compositions de maquillage et/ou de soin.

EXEMPLES

- [0203] Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

- [0204] **Exemple A1: Préparation du composé (14)**

[formule 14]



[0205] 122,23 grammes de 3-[(3-méthoxypropyl)amino]-2-cyclohexèn-1-one sont alkylés avec du diméthylsulfate ou alternativement avec du diéthylsulfate et traités avec 75,45 grammes de cyanoacétate d'éthyle dans des proportions approximativement équimolaires en présence d'une base et optionnellement d'un solvant.

[0206] Les combinaisons base/solvant indiquées dans le tableau suivant sont utilisées.

[Tableaux2]

Exemple	Base	Solvant
Exemple A1.1	DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène)	diméthylacetamide
Exemple A1.2	Triéthylamine	isopropanol
Exemple A1.3	3-méthoxypropylamine	isopropanol
Exemple A1.4	3-méthoxypropylamine	tert-amylalcool
Exemple A1.5	3-méthoxypropylamine	toluène
Exemple A1.6	3-méthoxypropylamine	diméthylformamide
Exemple A1.7	3-méthoxypropylamine	sans solvant
Exemple A1.8	N-morpholine	isopropanol

[0207] L'achèvement de la réaction d'alkylation peut être suivie par exemple par des méthodes telles que la TLC, GC ou HPLC.

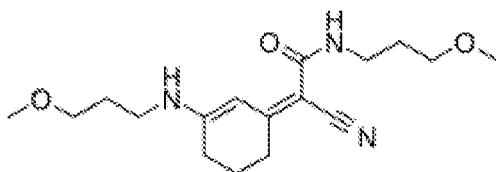
[0208] 162,30 grammes de composé (14) sont obtenus sous forme d'une huile brune.

[0209] Après cristallisation, le produit est obtenu sous forme de cristaux jaunâtres.

[0210] Point de fusion : 92,7 °C.

[0211] **Exemple A2: Préparation du composé (15)**

[formule 15]



[0212] 101,00 grammes de 3-[(3-méthoxypropyl)amino]-2-cyclohexèn-1-one sont alkylés avec du diméthylsulfate ou alternativement avec du diéthylsulfate et traités avec 86,00 grammes de 2-cyano-N-(3-méthoxy-propyl)-acétamide dans des proportions approximativement équimolaires en présence d'une base et optionnellement d'un solvant.

[0213] Les combinaisons base/solvant indiquées dans le tableau suivant sont utilisées.

[Tableaux3]

Exemple	Base	Solvant
Exemple A2.1	DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène)	diméthylacétamide
Exemple A2.2	Triéthylamine	isopropanol
Exemple A2.3	3-méthoxypropylamine	isopropanol
Exemple A2.4	3-méthoxypropylamine	tert-amylalcohol
Exemple A2.5	3-méthoxypropylamine	toluène
Exemple A2.6	3-méthoxypropylamine	diméthylformamide
Exemple A2.7	3-méthoxypropylamine	sans solvant

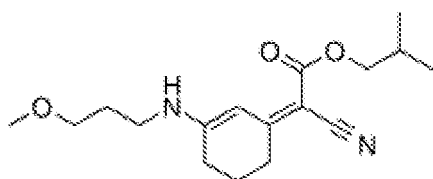
[0214] Le produit brut (15) est obtenu sous forme d'une huile brun foncé.

[0215] Après une chromatographie sur colonne en gel de silice (éluant: toluène/méthanol 99/1), 81,8 grammes de produit sont obtenus sous forme de cristaux jaunâtres.

[0216] Point de fusion : 84,7-85,3 °C.

[0217] **Exemple A3: Préparation du composé (27)**

[formule 27]



[0218] 13,09 grammes de 3-[(3-méthoxypropyl)amino]-2-cyclohexèn-1-one sont alkylés avec du diméthylsulfate ou alternativement avec du diéthylsulfate et traités avec 10,12 grammes de cyanoacétate d'isobutyle en présence d'une base et optionnellement d'un solvant.

[0219] Les combinaisons base/solvant indiquées dans le tableau suivant sont utilisées.

[Tableaux4]

Exemple	Base	Solvant
Exemple A3.1	DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène)	diméthylacetamide
Exemple A3.2	Triéthylamine	isopropanol
Exemple A3.3	3-méthoxypropylamine	isopropanol
Exemple A3.4	N-méthylmorpholine	tert-amylalcohol
Exemple A3.5	3-méthoxypropylamine	toluène
Exemple A3.6	3-méthoxypropylamine	diméthylformamide
Exemple A3.7	3-méthoxypropylamine	sans solvant

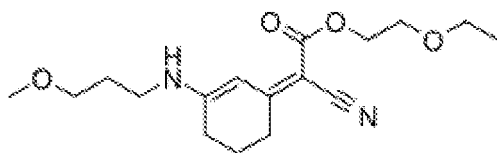
[0220] 15,97 grammes de produit brut (27) sont obtenus sous forme d'une huile brun foncé.

[0221] Après une chromatographie sur colonne en gel de silice (éluant: toluene/acetone), 13,46 grammes de produit sont obtenus sous forme de cristaux jaunâtres.

[0222] Point de fusion : 96,3 °C.

[0223] **Exemple A4: Préparation du composé (25)**

[formule 25]



[0224] 148,4 grammes de 3-[(3-méthoxypropyl)amino]-2-cyclohexèn-1-one sont alkylés avec du diméthylsulfate ou alternativement avec du diéthylsulfate et traité avec 130,00 grammes de cyanoacétate de 2-éthoxyéthyle en présence d'une base organique et d'un solvant.

[0225] Les combinaisons base/solvant indiquées dans le tableau ci-dessous sont utilisées.

[Tableaux5]

Exemple	Base	Solvant
Exemple A4.1	DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène)	diméthylacétamide
Exemple A4.2	Triéthylamine	isopropanol
Exemple A4.3	3-méthoxypropylamine	isopropanol
Exemple A4.4	N-méthylmorpholine	tert-amylalcohol
Exemple A4.5	3-méthoxypropylamine	toluène
Exemple A4.6	3-méthoxypropylamine	diméthylformamide
Exemple A4.7	3-méthoxypropylamine	sans solvant

[0226] **Exemple de préparation des polymères acryliques :**

[0227] **Détermination du poids moléculaire par chromatographie par perméation de gel (GPC) :**

[0228] L'échantillon est préparé en effectuant une solution du polymère à 10 mg/ml dans le tétrahydrofurane. L'échantillon est placé dans un four à 54 °C pendant 10 minutes puis dans un agitateur oscillant pendant 60 minutes pour aider la dissolution. Après inspection visuelle, l'échantillon apparaît totalement dissout dans le solvant.

[0229] L'échantillon préparé a été analysé en utilisant deux colonnes polypore 300 x 7,5 mm (fabriquées par Agilent Technologies, un système chromatographique Waters 2695, une phase mobile tétrahydrofurane et une détection par indice de réfraction. L'échantillon a été filtré sur filtre Nylon 0,45 µm avant d'être injecté dans le chromatographe liquide. Les standards utilisés pour l'étalonnage sont les standards Easi Vial narrow polystyrene (PS) de chez Agilent Technologies.

[0230] Des standards de polystyrène allant de 2.520.000 à 162 Daltons ont été utilisés pour l'étalonnage.

[0231] Le système est muni d'un détecteur PSS SECcurity 1260 RI. La courbe d'étalonnage polystyrène a été utilisée pour déterminer le poids moléculaire moyen. L'enregistrement des diagrammes et la détermination des différents poids moléculaires a été faite par le programme Win GPC Unichrom 81.

[0232] **Détermination du point de fusion par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC) :**

[0233] Cette méthode décrit la procédure générale pour déterminer le point de fusion de polymères par calorimétrie différentielle à balayage. Cette méthode est basée sur les normes ASTM E791 et ASTM D 34182 et l'étalonnage de la DSC est effectuée selon la norme ASTM E 9672.

[0234] Copolymère acrylate de béhényle / acrylate de 2-hydroxyéthyle (Polymère 1) :

[0235] Dans un flacon à 4 cols équipé d'un agitateur à lame latérale, d'un thermomètre interne, deux entonnoirs, un condensateur à reflux, et une extension pour deux autres cols, 175 g acrylate de béhényle, 25 g d'acrylate de 2-hydroxyéthyle et 0,4 g de 2,2'-azobis(2-m  thylbutyronitrile (Akzo Nobel) ont été ajoutés pendant 60 minutes à 80   C dans 40 g d'isopropanol sous agitation après avoir éliminé l'oxygène du système à l'aide d'une purge d'azote pendant 20 minutes. Le mélange a été agit   à 80   C pendant 3 heures. Puis le solvant a été éliminé par distillation sous vide, puis on a ajouté 1 g de peroxyde de dilauryle et la réaction a été poursuivie pendant 60 minutes à 110   C. L'étape a été répétée. Le mélange a ensuite été refroidi à 90   C et un jet d'eau déminéralisée a été ajouté puis on a agit  . L'eau a été éliminée par distillation sous vide.

[0236] Poids moléculaire : $M_n = 7300$ g/mol , $M_w = 21000$, $M_w/M_n = 2,8$

[0237] Point de fusion : 65   C

[0238] Copolymère acrylate de stéaryle / acrylate de 2-hydroxyéthyle (Polymère 2) :

[0239] Dans un flacon à 4 cols équipé d'un agitateur à lame latérale, d'un thermomètre interne, deux entonnoirs, un condensateur à reflux, et une extension pour deux autres cols, 155 g acrylate de stéaryle, 45 g d'acrylate de 2-hydroxyéthyle et 0,4 g de 2,2'-azobis(2-m  thylbutyronitrile (Akzo Nobel) ont été ajoutés pendant 90 minutes à 80   C dans 50 g d'isopropanol sous agitation après avoir éliminé l'oxygène du système à l'aide d'une purge d'azote pendant 20 minutes. Le mélange a été agit   à 80   C pendant 3 heures. Puis le solvant a été éliminé par distillation sous vide, puis on a ajouté 1 g de peroxyde de dilauryle et la réaction a été poursuivie pendant 60 minutes à 125   C. L'étape a été répétée. Le mélange a ensuite été refroidi à 90   C et un jet d'eau déminéralisée a été ajouté puis on a agit  . L'eau a été éliminée par distillation sous vide.

[0240] Poids moléculaire : $M_n = 7500$ g/mol , $M_w = 19000$, $M_w/M_n = 2,6$

[0241] Point de fusion : 49   C

[0242] **Exemples de formulations**

[0243] Dans ces exemples, les quantités des ingrédients compositions sont données en % en poids de matières premières par rapport au poids total de la composition.

[0244] Protocole d'évaluation de la solubilité

[0245] La solubilité de la mérocyanine au sein des solutions aqueuses et/ou huileuses peut être évaluée macroscopiquement et/ou microscopiquement. On estime que la mérocyanine est soluble si,    température ambiante, la solution apparaît à l'œil limpide et translucide, et qu'elle ne présente pas de cristaux visibles sous microscope en lumière blanche ou polarisée (objectif x20 à x40).

[0246] Dans les exemples qui suivent, la solubilité est évaluée macroscopiquement. Elle est

évaluée à température ambiante, le jour de la préparation de la solution puis au cours du temps. Durant ce laps de temps, les solutions sont conservées à température ambiante.

[0247] Exemples comparatifs 1 à 3

[0248] Les solutions suivantes ont été préparées selon le procédé ci-dessous.

[Tableaux6]

Ingrédients	1 (hors invention)	2 (hors invention)	3 (invention)
Compound (25)	5	5	5
Glycérine	95	-	-
Propylène glycol	-	95	-
Dipropylène glycol	-	-	95
Solubilité à t_0	insoluble	soluble	soluble
Solubilité à 24 heures à température ambiante	-	insoluble	soluble
Solubilité à 1 mois à température ambiante		insoluble	soluble

[0249] Mode de préparation des compositions 1 à 3

[0250] Les différentes matières premières sont introduites successivement dans un récipient avant d'être mélangées au moyen d'un agitateur magnétique et d'être chauffées de 80 à 90 °C pendant 10 minutes à 1 heure, jusqu'à solubilisation de tous les composés.

[0251] Le mélange est ensuite laissé au repos pour revenir à température ambiante.

[0252] Résultats

[0253] Les essais précédents montrent que le dipropylène glycol améliore sensiblement la solubilité des mérocyanines.

[0254] Exemples comparatifs 4 et 5 – Sérum aqueux

[0255] La composition suivante a été préparée selon le procédé ci-dessous.

[Tableaux7]

Phase	Ingrédients	Exemple 4 (hors invention)	Exemple 5 (invention)
A1	PROPANEDIOL	3	3
A1	Chélatant	0,3	0,3
A1	CAPRYLYL GLYCOL	0,3	0,3
A1	PROPYLENE CARBONATE	20	20
A1	DIPROPYLENE GLYCOL	-	20
A1	PEG-8 – Polyéthylène glycol (8 OE)	20	-
A1	METHOXYPROPYLAMINO CYCLOHEXENE- NYLIDENE ETHOXYETHYL CYANOACETATE (composé 25)	3	3
A2	AQUA	48,4	48,4
B	ALCOHOL DENAT.	5	5

[0256] Mode de préparation :

[0257] Mélanger tous les ingrédients de la phase A1 et ajouter lentement l'eau de la phase A2, en chauffant à 50 °C et en agitant grâce à un barreau aimanté. Une fois le mélange limpide, laisser revenir à température ambiante et introduire l'éthanol.

[0258] Le mélange est conservé à température ambiante pendant 2 mois.

[0259] L'état de solubilité est déterminé macroscopiquement à l'œil nu et vérifié sous microscope optique.

[0260] Résultats :

[0261] Au bout de deux mois à température ambiante, on observe une cristallisation du composé 25 dans la composition 4, ce qui n'est pas le cas dans la composition 5.

[0262] Ces exemples comparatifs montrent que la présence de dipropylène glycol dans la composition permet d'améliorer la solubilité du composé 25.

[0263] Exemple 6 – Sérum aqueux

[0264] La composition suivante a été préparée selon le procédé ci-dessous.

[Tableaux8]

Phase	Ingrédients	Exemple 6 (invention)
A1	CAPRYLYL GLYCOL - Octane-1,2-diol	0,3
A1	PROPANEDIOL - Propane-1,3-diol	3
A1	POLYSORBATE 20 – Mono-laurate de sorbitane oxyéthyléné (20 OE)	1
A1	PEG-8 – Polyéthylène glycol (8 OE)	10
A1	DIPROPYLENE GLYCOL	10
A1	METHOXYPROPYLAMINO CYCLOHEXENYLIDENE ETHOXYETHYLCYANOACETATE (composé 25)	3
A2	AQUA	37
A2	TEREPHTHALYLIDENE DICAMPHOR SULFONIC ACID (Mexoryl SX de Noveal)	12
A2	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID (Eusolex 232 de Merck)	8
A2	Ajusteur de pH	qs pH 6,8
B	ALCOHOL DENAT.	10

[0265] Mode de préparation :

[0266] Mélanger tous les ingrédients de la phase A1 en chauffant à 50°C et sous agitation magnétique jusqu'à obtenir un mélange limpide. Préparer la phase A2 en chauffant à 50°C et en agitant jusqu'à obtenir un mélange limpide. Ajouter lentement la phase A2 dans la phase A1.. Une fois le mélange limpide, laisser revenir à température ambiante et introduire l'éthanol..

[0267] Exemple 7 - Crème

[Tableaux9]

Phase	Ingrédients	Exemple 7
A1	AQUA	41,6
A1	METHOXYPROPYLAMINO CYCLOHEXE-NYLIDENE ETHOXYETHYLCYANOACETATE (composé 25)	1,5
A1	PEG-8 – Polyéthylène glycol (8 OE)	4
A1	DIPROPYLENE GLYCOL	4
A1	Conservateur(s)	0,5
A1	Chelatant	0,3
A2	ACRYLATES COPOLYMER (Carbopol Aqua SF-1 de Lubrizol)	2
A3	TRIETHANOLAMINE	0,3
B1	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE (Parsol 1789 de DSM Nutritional Products)	2
B1	ETHYLHEXYL SALICYLATE (Parsol EHS de DSM Nutritional Products)	5
B1	ETHYLHEXYL TRIAZONE (Uvinul T150 de BASF)	4,5
B1	DROMETRIZOLE TRISILOXANE (Mexoryl XL de Noveal)	2,5
B1	DIETHYLAMINO HYDROXYBENZOYL HEXYL HEXYL BENZOATE (Uvinul A Plus Granular de BASF)	1
B1	BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE (Tinosorb S de BASF)	3
B1	CAPRYLYL GLYCOL - Octane-1,2-diol	0,3
B1	DIISOPROPYL SEBACATE	8
B1	DIISOPROPYL ADIPATE	4
B1	C12-22 ALKYL ACRYLATE/HYDROXYETHYLACRYLATE COPOLYMER (Polymère 1)	2,5
B2	TITANIUM DIOXYDE (MT100 TV de Tayca)	2,5
C1	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE	0,15

	CROSSPOLYMER (Pemulen TR-1 Polymer de Lubrizol)	
C1	SODIUM POLYACRYLATE (Cosmedia SP de BASF)	0,2
C2	TRIETHANOLAMINE	0,15
D	SILICA	1
D	ALUMINIUM STARCH OCTENYLSUCCINATE	2
E	ALCOHOL DENAT.	7

[0268] Mode de préparation :

[0269] La phase A1 est préparée en mélangeant tous les ingrédients jusqu'à obtention d'une phase limpide. La phase A2 est dispersée puis la phase A3 est ajoutée pour neutraliser le gel et permettre son déploiement. Toute cette préparation de la phase qu'on appellera par la suite A est réalisée en chauffant à 65°C et sous agitation avec des pâles (50 tours/min).

[0270] La phase B1 est préparée en mélangeant tous les ingrédients en chauffant à 80°C sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une phase limpide et homogène. La phase B2 est ensuite dispersée dans B1. On appellera cette phase la phase B.

[0271] La mise en émulsion est effectuée en dispersant la phase B dans la phase A à 65°C et sous forte agitation (pâles à 80 tours/min et turbine à 11000 tours/min) pendant 5 minutes. On obtient une émulsion huile dans eau. La température du mélange est ensuite diminuée progressivement pour revenir à température ambiante tout en maintenant la même agitation jusqu'à la fin. Autour de 55°C, les épaississants de la phase C1 sont ajoutés (5 minutes), puis neutralisés avec C2 pour déploiement des gels (5 minutes). Les charges de la phase D sont dispersées (5 minutes) à partir de 35°C. Enfin l'alcool de la phase E est ajouté une fois le mélange revenu à température ambiante.

[0272] Exemple 8

[0273] La composition suivante est préparée selon le procédé détaillé ci-dessous.

[Tableaux10]

Phase	Ingrédients	8 (invention)
A1	Compound (25)	3 %
A1	Propylène carbonate (Merck)	5 %
A2	Glycérine	6 %
A2	Dipropylène glycol (CABB Group GmbH)	5 %
A3	Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (Mexoryl SX de Noveal)	0,9 %
A3	Triéthanolamine	0,15 %
A3	Nicotinamide (ThermoFisher)	2,5 %
A3	Sodium salicylate (Sigma Aldrich)	0,5 %
A3	Eau	QSP 70
A4	Ethanol (Sigma Aldrich)	4 %
Solubilité à t₀		soluble
Solubilité à 4 °C après 4 semaines		soluble

[0274]

[0275] Mode opératoire :

[0276] Le composé 25 est solubilisé dans le propylène carbonate à 65 °C sous agitation magnétique (phase A1). Ensuite, la glycérine et le dipropylène glycol sont ajoutés (phase A2), puis la solution contenant la phase A3 est introduite. La phase A3 a préalablement été préparée en mélangeant tous les ingrédients jusqu'à solubilisation. Enfin l'éthanol est ajouté sous une faible agitation après retour à température ambiante.

[0277] Les échantillons sont maintenus à 4 °C pendant 4 semaines. La solubilité est évaluée à l'échelle macroscopique à l'œil et à l'échelle microscopique sous microscope optique.

[0278] Exemple 9

[0279] La composition suivante est préparée selon le procédé tel que détaillé ci-dessous.

[Tableaux11]

Phase	Ingrédients	Concentration (%)
A1	EAU	20
A1	TEREPHTHALYLIDENE DICAMPHOR SULFONIC ACID (Mexoryl SX de Noveal)	0,9
A1	TRIETHANOLAMINE	0,35
A1	NICOTINAMIDE (ThermoFisher)	2,5
A1	SODIUM SALYCILATE (Sigma Aldrich)	0,5
A2	XANTHAN GUM	0,1
A2	GLYCERINE	6
A2	DIPORYLENE GLYCOL (CABB Group GmbH)	5
A2	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER (Pemulen TR-1 polymer de Lubrizol)	0,25
A2	EAU	22
B1	STEARIC ACID	1,5
B1	GLYCERYL STEARATE (and) PEG-100 STEARATE (Arlacel 165-FP-PA-(SG) de Croda)	1,3
B1	HOMOSALATE	6
B1	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE (Parsol 1789 de Dsm Nutritional Products)	4
B1	ETHYLHEXYL TRIAZONE (Uvinul T150 de BASF)	1,8
B1	ETHYLHEXYL SALICYLATE (Parsol EHS de DSM Nutritional Products)	5
B1	ISOPROPYL PALMITATE (BASF)	7
B1	DIISOPROPYL SEBACATE (Dub Dis de Stearinerie Dubois)	1
B1	CAPRYLYL GLYCOL	0,4
B2	POTASSIUM CETYL PHOSPHATE (Amphisol K de DSM Nutritional Products)	1

B2	Ajusteur de pH	QS pH 6,3
C1	PROPYLENE CARBONATE (Merck)	6
C1	METHOXYPROPYLAMINO CYCLOHEXE- NYLIDENE ETHOXYETHYLCYANOACETATE (composé 25)	3
C2	ETHANOL (Sigma Aldrich)	4

[0280] Mode opératoire :

[0281] Les phases A1, B1 et C sont préparées séparément en mélangeant les ingrédients qui composent chaque phase, en chauffant à 65°C sous agitation magnétique, jusqu'à obtenir un mélange limpide.

[0282] Les ingrédients de la phase B2 sont introduits sous agitation dans la phase B1 jusqu'à obtenir une dispersion fine du potassium cetyl phosphate.

[0283] La phase A2 est préparée en dispersant les agents gélifiants dans les glycols, avant d'ajouter l'eau et de mélanger avec un Ultraturrax à 27000 tour/min pendant 5 minutes.

[0284] La phase C est préparée en introduisant le composé 25 dans le propylène carbonate sous agitation mécanique et en chauffant à 65°C jusqu'à obtenir un mélange limpide. L'éthanol est ensuite incorporé une fois que le mélange est revenu à température ambiante.

[0285] Les phases A1 et A2 sont introduites dans la phase B1+B2 en mélangeant avec l'Ultraturrax à 27000 tour/min pendant 5 min pour obtenir une émulsion. La phase C est ensuite incorporée en mélangeant avec l'Ultraturrax à 27000 tour/min pendant 5 minutes.

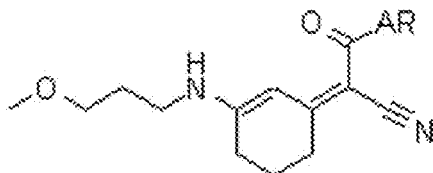
Revendications

[Revendication 1]

Composition cosmétique ou dermatologique comprenant :

a) au moins une merocyanine répondant à la formule (3) suivante, ainsi que leurs formes géométriques isomères, notamment E/E ou E/Z :

[Formule 3]



dans laquelle :

A est -O- ou -NH ;

R est un groupement alkyle C_1-C_{22} , un groupement alcényle C_2-C_{22} , un groupement alcynyle C_2-C_{22} , groupement un cycloalkyle C_3-C_{22} ou un cycloalcényle C_3-C_{22} , lesdits groupements pouvant être interrompus par un ou plusieurs O ; et

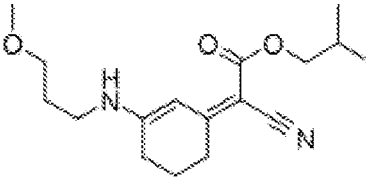
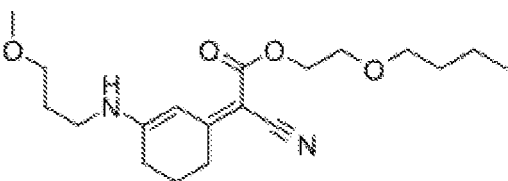
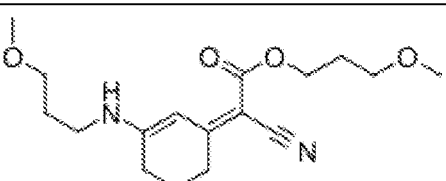
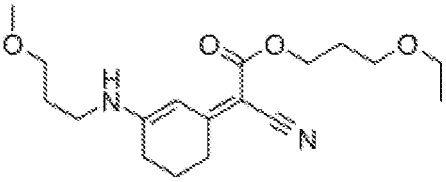
b) le dipropylène glycol.

[Revendication 2]

Composition selon la revendication 1 dans laquelle les mérocyanines de formule (3) sont choisis parmi les composés suivants, ainsi que leurs formes géométriques isomères, notamment E/E ou E/Z :

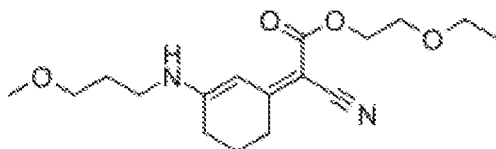
[Tableaux1]

14	ethyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
15	(2Z)-2-cyano-N-(3-methoxypropyl)-2-{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanamide
25	

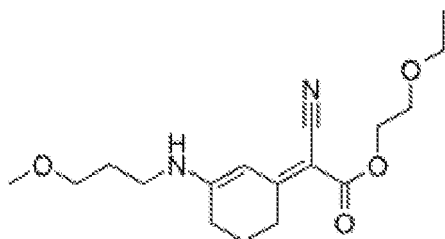
	2-ethoxyethyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
27	 2-methylpropyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
29	 2-butoxyethyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
31	 3-methoxypropyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
37	 3-ethoxypropyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate

[Revendication 3]

Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 dans laquelle la mérocyanine de formule (3) est le 2-ethoxyéthyle (2Z)-cyano{3-[(3-méthoxypropyl)amino]cyclohex-2-èn-1-ylidène}éthan oate (25) dans sa configuration géométrique E/Z de structure suivante : [formule 3]



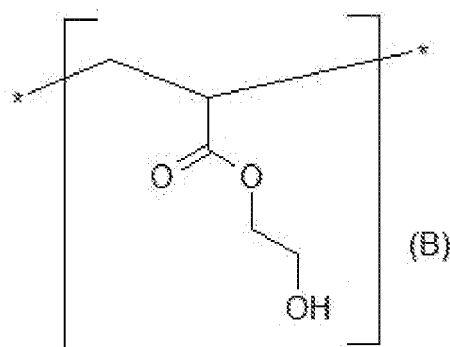
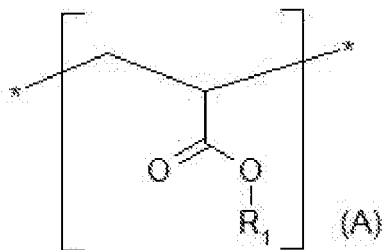
et/ou dans sa configuration géométrique E/E de structure suivante :
[formule 3bis]



[Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle les mérocyanines de formule (3) et/ou leurs formes géométriques isomères sont présentes dans une concentration allant de 0,1 % à 15 % en poids, et préférentiellement de 0,2 % à 10 % en poids et encore mieux de 0,5 % à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 le di-propylène glycol est présent en quantité comprise entre 0,1 et 99 %, notamment entre 0,5 et 50 %, de préférence entre 1 et 25 %, et encore plus préférentiellement entre 1 et 10 %, par exemple entre 1 et 5 % en poids du poids total de la composition.

[Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comprenant au moins un polymère comprenant des unités monomériques de formules (A) et (B) :
[formule A] [formule B]



dans lesquelles :

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

au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux choisis parmi

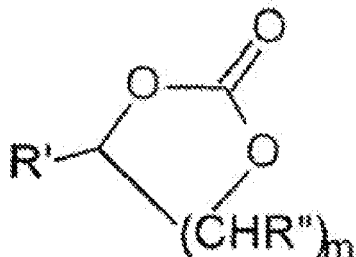
les radicaux stéaryle et béhényle, le pourcentage en poids se rapportant à la somme de tous les groupes R1 présents dans le polymère, et le ratio pondéral de la somme de toutes les unités acrylate d'hydroxyéthyle sur la somme de toutes les unités acrylates portant le groupe R1 va de 1 :30 à 1 : 1 ;
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

- [Revendication 7] Composition selon la revendication 6 dans laquelle dans le polymère additionnel R1 consiste en un radical alkyle, de préférence en un radical alkyle en C16-C22, et plus préférentiellement en un radical béhényle ou stéaryle.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 6 et 7 dans laquelle dans le polymère additionnel au moins 70 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle ou stéaryle, de préférentiellement au moins 80 % en poids, plus préférentiellement au moins 90 % en poids.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 dans laquelle dans le polymère additionnel tous les groupes R1 sont des radicaux stéaryle ou béhényle.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 dans laquelle dans le polymère additionnel ledit ratio pondéral va de 1:15 à 1:1, préférentiellement va de 1:10 à 1:4.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 10 dans laquelle le polymère additionnel a un poids moléculaire moyen en nombre Mn allant de 5 000 à 9000 g/mol.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 11 dans laquelle le polymère additionnel a une température de fusion allant de 40 °C à 70 °C, et préférentiellement allant de 45 °C à 67 °C.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 12 dans laquelle dans le polymère additionnel au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux stéaryle, et ledit polymère additionnel a un point de fusion allant de 40 à 60 °C, et préférentiellement allant de 45 à 55 °C.
- [Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 13 dans laquelle dans le polymère additionnel au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle, et ledit polymère additionnel a

un point de fusion allant de 60 °C à 70 °C, et préférentiellement allant de 63 °C à 67 °C.

[Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 comprenant au moins un carbonate d'alkyles ou d'alkylène.

[Revendication 16] Composition selon la revendication 14 dans laquelle le ou les carbonates d'alkylène sont choisis parmi ceux de formule suivante :
[formule 6]



dans laquelle :

R' désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ;

R'' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆, un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ;
m vaut 1, 2 ou 3, de préférence 1.

[Revendication 17] Composition selon la revendication 16 dans laquelle le radical R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄, un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂.

[Revendication 18] Composition selon l'une quelconque des revendications 16 et 17 dans laquelle R'' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂, un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂.

[Revendication 19] Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 dans laquelle le carbonate d'alkylène mis en œuvre est le carbonate de propylène.

[Revendication 20] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 comprenant en outre un ou plusieurs filtres UV additionnels.

[Revendication 21] Procédé cosmétique non-thérapeutique de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique comprenant l'application sur la surface de ladite matière kératinique d'au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20.

[Revendication 22] Utilisation du dipropylène glycol pour solubiliser une mérocyanine telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 3, notamment en

phase grasse et/ou en phase aqueuse.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 901351
FR 2113832

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		
Y	FR 3 046 929 A1 (OREAL [FR]) 28 juillet 2017 (2017-07-28) * page 1, ligne 4 - ligne 11 * * page 5, ligne 9ff * * page 14, ligne 1 - ligne 8; revendications; exemples * -----	1-22	A61K8/40 A61K8/33 A61Q17/04 A61Q19/00
Y	FR 3 073 409 A1 (OREAL [FR]) 17 mai 2019 (2019-05-17) * page 1, ligne 5 - ligne 10 * * page 4, ligne 22ff * * page 21, ligne 11 - ligne 16; revendications; exemples; tableau A; composé 25 * -----	1-22	
Y	WO 2020/002537 A1 (OREAL [FR]) 2 janvier 2020 (2020-01-02) * page 1, ligne 4 - ligne 8 * * page 5, ligne 19ff; tableau A; composé 25 * * page 21, ligne 43 - page 22, ligne 4; revendications; exemples * -----	1-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	FR 3 046 930 A1 (OREAL [FR]) 28 juillet 2017 (2017-07-28) * page 1, ligne 4 - ligne 9 * * page 4, ligne 39ff; tableau A; composé 25 * * page 21, ligne 9 - ligne 14; revendications; exemples * -----	1-22	A61K A61Q
Y	WO 2014/111571 A1 (OREAL [FR]) 24 juillet 2014 (2014-07-24) * page 1, ligne 5 - ligne 12 * * page 5, ligne 36ff; tableaux; composé 2 * * page 22, ligne 29 - ligne 34; revendications; exemples * -----	1-22	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juillet 2022		Heller, Dorothée	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2113832 FA 901351

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 **14-07-2022**
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
FR 3046929 A1	28-07-2017	FR 3046929 A1	28-07-2017
		WO 2017129673 A1	03-08-2017
FR 3073409 A1	17-05-2019	BR 112020008586 A2	06-10-2020
		CN 111356435 A	30-06-2020
		EP 3709958 A1	23-09-2020
		FR 3073409 A1	17-05-2019
		JP 2021502394 A	28-01-2021
		JP 2022051755 A	01-04-2022
		WO 2019096956 A1	23-05-2019
WO 2020002537 A1	02-01-2020	BR 112020026272 A2	23-03-2021
		CN 112638354 A	09-04-2021
		EP 3813779 A1	05-05-2021
		FR 3083097 A1	03-01-2020
		JP 2021528453 A	21-10-2021
		KR 20210024095 A	04-03-2021
		US 2021251868 A1	19-08-2021
		WO 2020002537 A1	02-01-2020
FR 3046930 A1	28-07-2017	BR 112018014990 A2	11-12-2018
		EP 3407862 A1	05-12-2018
		ES 2759491 T3	11-05-2020
		FR 3046930 A1	28-07-2017
		JP 2019504081 A	14-02-2019
		JP 2021183621 A	02-12-2021
		KR 20180103147 A	18-09-2018
		US 2018369098 A1	27-12-2018
		WO 2017129674 A1	03-08-2017
WO 2014111571 A1	24-07-2014	BR 112015015877 A2	11-07-2017
		CN 104936655 A	23-09-2015
		EP 2945710 A1	25-11-2015
		ES 2653417 T3	07-02-2018
		FR 3001136 A1	25-07-2014
		WO 2014111571 A1	24-07-2014