

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 février 2016 (04.02.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/016540 A2

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/051981

(22) Date de dépôt international :
17 juillet 2015 (17.07.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
14/56980 18 juillet 2014 (18.07.2014) FR

(71) Déposant : INNOVI [FR/FR]; Le Bourg, 47310 Moncaut (FR).

(72) Inventeurs : FREGONESE, Alexandra; Au Bourg, 47310 Moncaut (FR). EVEILLARD, Alexandre; 1365 Route de la Peyrigne, 47310 Moirax (FR). NAVARRO, Marie; Lieu-dit Monfoux, Maison n°6, 47550 Boe (FR).

(74) Mandataire : CABINET GERMAIN & MAUREAU; B.P.6153, 69466 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : SOLAR FILTER PROMOTING AGENTS

(54) Titre : AGENTS PROMOTEURS DE FILTRES SOLAIRES

(57) Abstract : The invention relates to a synergistic combination of at least two agents promoting the photoprotective effectiveness of at least one solar filter, one of said two agents promoting the photoprotective effectiveness of the solar filter or filters against UVA, the other one of said two agents promoting the photoprotective effectiveness of the solar filter or filters against UVB, the agent promoting effectiveness against UVA being pongamol and the agent promoting effectiveness against UVB being chosen among hydroxycinnamic acids and the derivatives thereof. The invention also relates to the uses of such a combination in any solar composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une combinaison synergique d'au moins deux agents promoteurs de l'efficacité photoprotectrice d'au moins un filtre solaire, l'un des deux dits agents étant promoteur de l'efficacité photoprotectrice du ou des filtres solaires vis-à-vis des UVA, l'autre des deux dits agents étant promoteur de l'efficacité photoprotectrice du ou des filtres solaires vis-à-vis des UVB, l'agent promoteur de l'efficacité vis-à-vis des UVA étant le pongamol et l'agent promoteur de l'efficacité vis-à-vis des UVB étant choisi parmi les acides hydroxycinnamiques et leurs dérivés. L'invention concerne aussi les applications d'une telle combinaison dans toute composition solaire.



WO 2016/016540 A2

AGENTS PROMOTEURS DE FILTRES SOLAIRES

L'invention concerne une combinaison synergique de deux, ou plus, agents promoteurs de l'efficacité photoprotectrice d'au moins un filtre solaire, un des deux dits agents étant promoteur de l'efficacité photoprotectrice du ou des filtres solaires vis-à-vis des UVA, l'autre des deux dits agents étant promoteur de l'efficacité photoprotectrice du ou des filtres solaires vis-à-vis des UVB, ses applications en cosmétologie et en dermatologie à usage topique, pour la protection de la peau vis-à-vis des rayons ultra-violets, mais aussi dans tout autre domaine industriel nécessitant la protection d'un support vis-à-vis de ces rayons, notamment pour limiter le vieillissement d'un revêtement quand il est exposé au soleil.

Il existe trois sortes de rayonnements ultraviolets, les UVA dont la longueur d'onde varie de 400-320 nm, les UVB dont la longueur d'onde varie de 320-280 nm et les UVC dont la longueur d'onde varie de 280-200 nm. Seuls les UVA et UVB parviennent à traverser l'atmosphère, mais les UVA représentent entre 95% et 98% des UV qui atteignent la surface de la terre. Plus le rayonnement UV a une longueur d'onde longue, plus il se rapproche de la lumière visible et moins il est nocif, mais plus son pouvoir de pénétration cutanée est important.

Les UVA en agissant sur les mélanocytes sont responsables du bronzage, mais du fait de leur pouvoir de pénétration élevé, ils provoquent la formation de radicaux libres qui sont à l'origine de la détérioration des lipides, des protéines, des fibres de collagène et des fibres d'élastine. Les UVB provoquent des brûlures.

Les produits solaires filtrent les UVB et laissent, en partie, pénétrer les UVA, car ceux-ci sont restés longtemps considérés comme peu néfastes.

L'utilisation de crèmes solaires est l'approche cosmétique la plus utilisée pour lutter contre les dommages causés par les UV. Le mode d'action de ces crèmes est basé principalement sur la filtration des ultraviolets par des filtres chimiques ou physiques (appelés aussi minéraux).

Les filtres chimiques sont des molécules capables d'absorber les rayonnements UV. Ainsi, ils fonctionnent sur le même principe que la mélanine que produisent les cellules animales en réponse à un rayonnement UV.

Les filtres chimiques sont souvent des composés aromatiques combinés à un groupe carboxyle et sont divisés en trois catégories: les filtres UVA, les filtres UVB et les filtres UVA/UVB en fonction de leur capacité à absorber les rayonnements UVA et/ou UVB.

A titre d'exemples non limitatifs de filtres chimiques anti-UVA, on peut citer les suivants :

- benzophénone-8
- benzophénone-3,
- mériadimate,
- benzophénone-4,
- 5 - avobenzone,
- acide téréphthalylidène dicamphor sulfonique
- bisimidazylate
- benzoate de diéthylamino-hydroxybenzoyl-hexyle.

A titre d'exemples non limitatifs de filtres chimiques anti-UVB, on peut
10 citer les suivants :

- acide p-aminobenzoïque (PABA)
- padimate O,
- acide phénylbenzimidazole sulfonique,
- cinoxate,
- 15 - homosalate,
- octocrylène,
- octinoxate,
- octisalate,
- trolamine salicylate,
- 20 - 4-méthylbenzylidène camphor (4-MBC)
- benzophénone-9,
- octyl triazone,
- amiloxate.

A titre d'exemples non limitatifs de filtres chimiques anti-UVA et anti-
25 UVB, on peut citer les suivants :

- bisoctrizole,
- bémotrizinol,
- drométrizole trisiloxane
- iscotrizinol.

30 Les filtres minéraux ou physiques sont des composés capables de refléter et/ou diffuser les rayonnements UVA et UVB en formant une pellicule opaque sur la peau. Ces composés peuvent être par exemple l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, le talc, ou le kaolin.

La protection solaire ou l'efficacité photoprotectrice d'une composition
35 solaire peut être évaluée par la mesure du facteur de protection solaire, FPS, (Sun Protection Factor, SPF, en anglais) ou indice de protection (IP). L'indice de protection a

la même signification dans tous les pays. Il est déterminé par des tests standardisés. La méthode *in vitro* dite méthode de Diffey présente de nombreux avantages et principalement un avantage d'ordre éthique puisqu'elle permet de faire des tests sans soumettre la peau d'un volontaire aux UV.

5 L'efficacité protectrice évaluée *in vitro* des produits solaires est fondée sur la mesure par spectrophotométrie de l'absorption du produit appliqué sur un substrat présentant un relief comparable à celui de la peau humaine. L'efficacité de la protection contre les UVA et UVB est ensuite déterminée par calcul.

10 La méthode consiste à appliquer le produit testé sur une plaque, et à mesurer à l'aide d'un spectrophotomètre son absorbance entre 290 et 400 nm (UVB et UVA). A partir du spectre d'absorption le SPF est calculé selon la formule :

$$SPF = \frac{\int_{290}^{400} E_{\lambda} S_{\lambda} d\lambda}{\int_{290}^{400} E_{\lambda} S_{\lambda} T_{\lambda} d\lambda}$$

avec E_{λ} l'efficacité spectrale érythématogène, S_{λ} l'irradiance spectrale solaire et T_{λ} la transmittance spectrale de l'échantillon. L'efficacité spectrale érythématogène et l'irradiance spectrale solaire sont des données issues de la littérature. Les fonctions E_{λ} , S_{λ} , ainsi que leur produit apparaissant

aux numérateurs et dénominateurs des formules.

20 Le SPF *in vitro* (ou IP) est donc le ratio entre deux aires calculées entre 290 et 400 nm. Un indice SPF ne peut donc être obtenu qu'en atténuant à la fois rayonnement UVB et le rayonnement UVA. Un produit solaire contient donc toujours à la fois au moins un filtre anti-UVA et un filtre anti-UVB, qui peut d'ailleurs être le même s'il est anti-UVA et anti-UVB.

25 Il existe à ce jour des compositions solaires très performantes possédant un SPF pouvant atteindre 50, mais une valeur élevée de SPF reste associée à une teneur élevée de filtres dans la composition solaire. Tous les filtres, y compris ceux classiquement utilisés et en particulier certains filtres chimiques, ne sont pas totalement inoffensifs ; à titre d'exemples, certains se révéleraient être des perturbateurs endocriniens. On est donc encore à la recherche de compositions
30 solaires ayant un fort pouvoir de photoprotection, tout en ayant une faible teneur en filtres.

La Demanderesse a découvert qu'en associant une combinaison d'une ou plusieurs furanoflavones, et d'un ou plusieurs acides-phénols et/ou leurs dérivés, avec au moins un filtre solaire, on augmente de manière surprenante, l'efficacité dudit
35 filtre solaire.

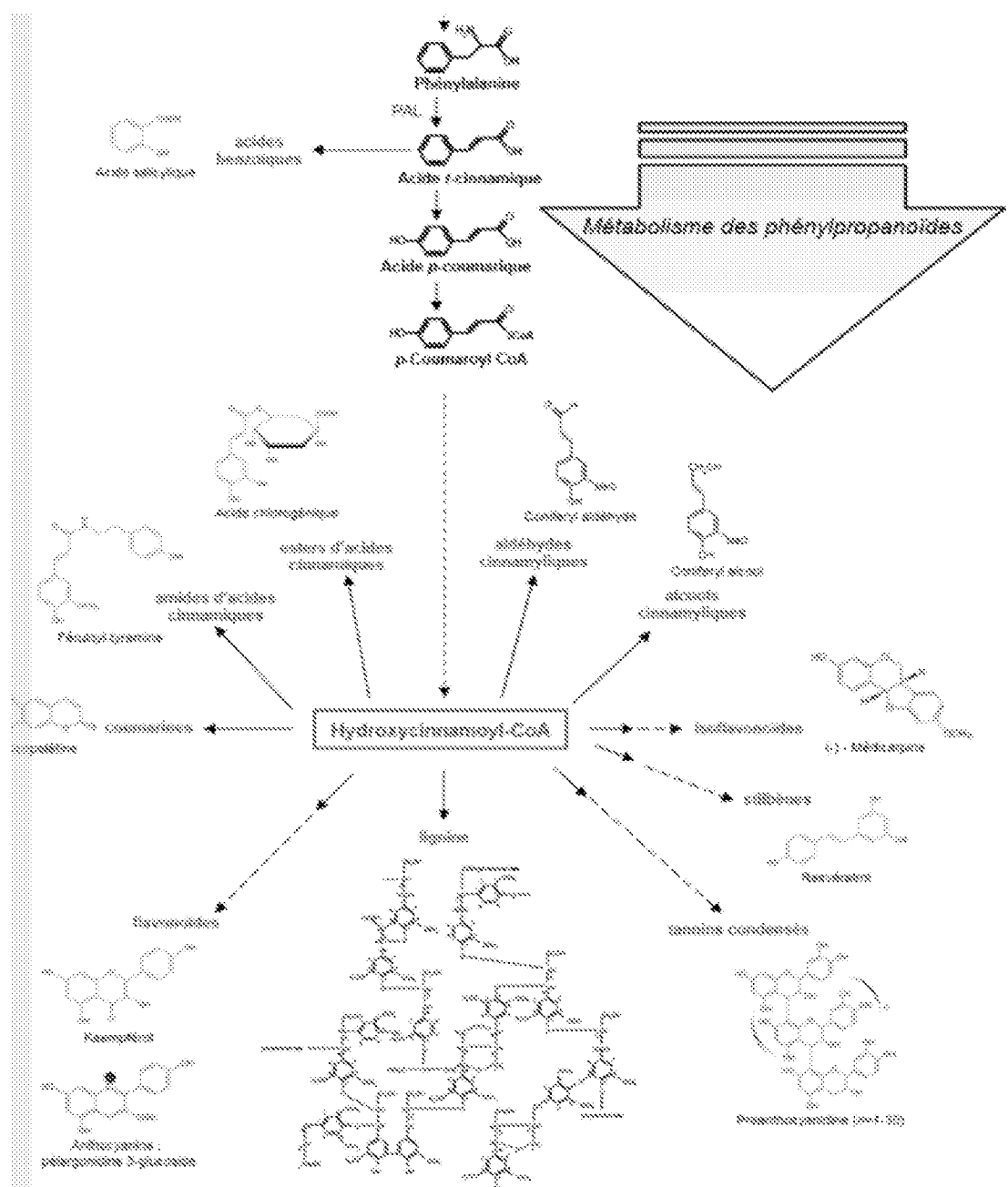
Ainsi, l'invention concerne une combinaison synergique d'au moins deux agents promoteurs de l'efficacité photoprotectrice d'au moins un filtre solaire, un des deux dits agents étant promoteur de l'efficacité photoprotectrice du ou des filtres solaires vis-à-vis des UVA et étant choisi parmi les furanoflavones, l'autre des deux dits agents étant promoteur de l'efficacité photoprotectrice du ou des filtres solaires vis-à-vis des UVB et étant choisi parmi les acides-phénols et leurs dérivés.

Par agent promoteur, aussi dénommé agent « booster », de l'efficacité photoprotectrice d'un filtre solaire, on entend un composé qui accroît considérablement l'efficacité du filtre solaire. Les agents promoteurs de la présente invention peuvent présenter un spectre d'absorption dans les UVA ou les UVB, mais ils ne sont pas considérés comme des filtres solaires, car ils ne sont pas ou trop peu efficaces seuls. Leur rôle de promoteur ne résulte donc pas d'une addition de leur pouvoir absorbant à celui du ou des filtres auxquels ils sont associés.

Les agents promoteurs de l'invention ont en outre l'intérêt d'être naturels en ce qu'il s'agisse des furanoflavones, ou des acides-phénols et leurs dérivés, ils sont tous issus du métabolisme des phénylpropanoïdes, chez les végétaux. Les phénylpropanoïdes sont une classe de composés organiques d'origine végétale dont le point commun est d'être biosynthétisés dans les plantes à partir de phénylalanine. Selon l'invention, lesdits agents peuvent bien entendu être fabriqués par voie synthétique.

A titre d'illustration, le schéma ci-après indique quelques exemples de composés issus du métabolisme des phénylpropanoïdes à partir de la phénylalanine.

5



5

10

Comme indiqué précédemment, le ou les agents promoteurs de l'efficacité photoprotectrice d'un ou de plusieurs filtres solaires anti-UVA sont choisis parmi les furanoflavones.

Les furanoflavones sont exclusivement répertoriées chez les plantes appartenant à la famille des légumineuses. Toute furanoflavone peut entrer dans la composition d'une combinaison de l'invention. On peut citer notamment les furanoflavones suivantes, extraites de *Pongamia glabra* ou *pinnata*, *Cassia fistula*, *Millettia sanagana* : kanjone, karanjine, pongamol, pongapin, glabone, fistulaflavone et sanagone.

De plus, les ingrédients comprenant un mélange de furanoflavones peuvent aussi entrer dans la composition d'une combinaison. C'est le cas par exemple de l'huile de Karanja dont la composition comprend les furanoflavones suivantes : karanjin, pongapin, kanjone, pongamol et glabone.

Le pongamol est une furanoflavone préférée.

Une combinaison de l'invention peut en outre comprendre à titre d'agent promoteur de l'efficacité photoprotectrice d'un filtre solaire vis-à-vis des UVA, des composés de la famille des diarylheptanoides qui se caractérisent par la présence de deux noyaux aromatiques liés par une chaîne linéaire de sept atomes de carbone. A titre de diarylheptanoïde préféré, on peut retenir la curcumine.

Selon l'invention, le ou les agents promoteurs de l'efficacité photoprotectrice d'un ou de plusieurs filtres solaires anti-UVB sont choisis parmi les acides-phénols et leurs dérivés. Parmi ceux-ci, les acides hydroxycinnamiques et leurs dérivés sont préférés.

Selon l'invention, et tel que communément admis, les acides hydroxycinnamiques comprennent les dérivés méthylés (O-CH₃) des hydroxyphénoliques.

Avantageusement, les acides hydroxycinnamiques sont choisis parmi l'acide para-coumarique, l'acide caféique, l'acide férulique, l'acide sinapique, l'acide diméthoxy-3,5-cinnamique et l'acide diméthoxy-3,4-cinnamique.

En plus d'un ou de plusieurs acides hydroxycinnamiques ou dérivés d'acide hydroxycinnamique, une combinaison de l'invention peut comprendre d'autres acides-phénols

Par dérivés d'acides-phénols, on entend notamment les esters, les amides, les aldéhydes et les alcools de ces acides-phénols et en particulier ceux des acides hydroxybenzoïques et des acides hydroxycinnamiques.

Parmi les acides hydroxybenzoïques, on préfère l'acide parahydroxybenzoïque, l'acide protocatéchique, l'acide vanillique, l'acide gallique, l'acide syringique, l'acide salicylique et l'acide gentisique.

Tout ingrédient ou extrait végétal contenant des molécules appartenant
5 à la famille des acides hydroxycinnamiques peut être utilisé dans une combinaison de l'invention. On peut citer par exemple :

- des extraits d'ail, de carotte, de tomate, riches en acide para-coumarique
- des extraits de grains de riz, de blé ou d'avoine, riches en acide
10 férulique.

Au sens de l'invention, et comme dit précédemment, les molécules qui dérivent directement des acides hydroxycinnamiques, peuvent servir à la réalisation d'une combinaison de l'invention. On peut citer dans cette classe de dérivés d'acides hydroxycinnamiques les composés suivants :

- 15 - esters d'acide cinnamique ou d'acide chlorogénique, ainsi que les esters d'acides chlorogéniques, les acides chlorogéniques regroupant notamment l'acide caféylquinique, l'acide férulylquinique, l'acide p-coumarylquinique, l'acide sinapylquinique et l'acide diméthoxycinnamylquinique)
- amides d'acides cinnamiques, comme la féruloyl-tyramine)
- 20 - coumarines
- aldéhydes cinnamyliques
- alcools cinnamyliques
- lignine

Parmi les acides hydroxycinnamiques, on préfère l'acide para-
25 coumarique, l'acide caféique, l'acide férulique, l'acide sinapique, l'acide diméthoxy-3,5-cinnamique et l'acide diméthoxy-3,4-cinnamique.

Comme les exemples ci-après l'illustreront, et c'est un objet de l'invention, une combinaison préférée de l'invention est celle du pongamol et de l'acide férulique, ainsi que celle du pongamol, de l'acide férulique, de l'acide para-
30 coumarique.

Dans une combinaison de l'invention, le rapport de la masse du ou des agents promoteurs anti-UVA à la masse du ou des agents promoteurs anti-UVB varie de 0,1 % à 99,9.

Avantageusement, les agents promoteurs d'une combinaison de
35 l'invention sont mélangés à un agent de solubilisation et/ou de viscosité, ce dernier favorisant la synergie entre lesdits agents. De préférence, il est choisi parmi des

associations de composés lipophiles telles que celle commercialisée par la demanderesse sous le nom de G.P.S®-guidage performance soin, guidage en surface, et qu'on désignera ci-après par GPS-S. L'homme du métier est bien entendu à même de choisir un autre agent pour solubiliser les agents promoteurs.

5 L'invention concerne aussi une composition comprenant une combinaison telle que définie précédemment, au moins un filtre solaire et un véhicule. Comme indiqué précédemment, une composition de l'invention peut trouver des applications dans tout domaine industriel, dans lequel la protection d'un support, par exemple peint ou vernis, est nécessaire ou souhaitable.

10 L'invention trouve un intérêt tout particulier dans le domaine de la photoprotection de la peau. Ainsi, elle concerne une composition cosmétique ou dermatologique à usage topique comprenant une combinaison de l'invention, au moins un filtre solaire et un support acceptable du point de vue cosmétique ou dermatologique.

15 Quelle que soit sa destination, une composition de l'invention comprend un ou des filtres solaires, en particulier tels que définis précédemment. Ceux-ci sont choisis parmi les filtres anti-UVA, anti-UVB et anti-UVA/UVB, chimiques, physiques et leurs mélanges, sous réserve de contenir et au moins un filtre anti-UVA et au moins un filtre anti-UVB, le même filtre pouvant être anti-UVA et anti-UVB.

20 Dans une composition de l'invention, la masse de la combinaison varie de préférence de 0,1% à 20% par rapport à la masse de la composition. La masse du ou des filtres anti-UVA et la masse du ou des filtres anti-UVB varient avantageusement de 0,1% à 50 % et de 0,1% à 50%, respectivement, par rapport à la masse de la composition.

25 L'invention concerne l'utilisation d'une combinaison synergique telle que décrite précédemment, en particulier celle du pongamol et d'au moins un acide hydroxycinnamique, pour augmenter la photostabilité de filtres solaires UVA, UVB et/ou UVA/UVB chimiques et/ou physiques. Cette combinaison est notamment efficace pour augmenter la photostabilité d'une association de 2-ethylhexyl-p-
30 methocinnamate et de 1-[4-methoxyphenyl]-3-[4-tert-butyl phenyl]propane-1,3-dione.

La présente invention est maintenant illustrée, de manière non limitative, par les exemples suivants à l'appui des figures 1-8, selon lesquelles :

La figure 1 représente les courbes d'absorption en spectrophotométrie
35 des échantillons A, I et Y.

Les figures 2, 3 et 4 représentent les courbes d'absorption en spectrophotométrie des crèmes 1, 2, 3 et 4 de l'exemple 3.

La figure 5 représente la courbe d'absorption en spectrophotométrie de la combinaison I-8 du tableau 2 solubilisée dans le GPS-S, de l'exemple 4.

5 La figure 6 illustre la comparaison du SPF des crèmes 1 et 2 de l'exemple 4 (FC).

La figure 7 illustre la comparaison du SPF des crèmes 1 et 2 de l'exemple 5 (FP).

10 La figure 8 illustre l'intérêt d'une combinaison de l'invention dans la photostabilisation d'un mélange de filtres solaires.

Exemple 1 : Préparation de combinaisons de l'invention et évaluation anti-UV en spectrophotométrie

1) Combinaisons de pongamol et d'acide férulique

15 Différentes combinaisons de l'invention sont préparées à partir de pongamol en tant qu'agent promoteur de protection vis-à-vis des UVA et d'acide férulique en tant qu'agent promoteur de protection vis-à-vis des UVB.

Les combinaisons sont préparées par mélange à sec de pongamol et d'acide férulique, avec des proportions variant de 0-100% en masse par rapport à la
20 masse totale du mélange, pour chacun de ces ingrédients, comme indiqué dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1

Echantillon	Pongamol	Acide férulique
A	0	100
B	1	99
C	2,5	97,5
D	5	95
E	10	90
F	15	85
G	20	80
H	25	75
I	30	70
J	35	65
K	40	60
L	45	55

10

M	50	50
N	55	45
O	60	40
P	65	35
Q	70	30
R	75	25
S	80	20
T	85	15
U	90	10
V	95	5
W	97,5	2,5
X	99	1
Y	100	0

Chaque combinaison est analysée en spectrophotométrie. Toutes, y compris celles ne contenant qu'un seul des deux agents promoteurs (Echantillons A et Y) présentent un niveau d'absorption dans les UVA et les UVB. L'efficacité optimale, c'est-à-dire le niveau d'absorption le plus élevé pour un rapport UVA/UVB maximal, est observée avec l'échantillon I contenant 30% de pongamol et 70% d'acide férulique.

2) Combinaisons de pongamol, d'acide férulique et d'acide para-coumarique

Sur la base des résultats de l'exemple 1-1 dans lequel l'échantillon I présente l'efficacité optimale, d'autres combinaisons de l'invention sont préparées à partir de pongamol en tant qu'agent promoteur anti-UVA et d'acide férulique et d'acide para-coumarique, en tant qu'agent promoteur anti-UVB.

Les combinaisons ont été préparées selon le même protocole que celui décrit ci-dessus. Elles sont indiquées dans le tableau 2 suivant.

Tableau 2

Echantillon	Pongamol	Acide férulique	Acide para-coumarique
I	30	70	0
I-1	30	65	5
I-2	30	60	10
I-3	30	55	15
I-4	30	50	20

11

I-5	30	45	25
I-6	30	40	30
I-7	30	35	35
I-8	30	30	40
I-9	30	25	45
I-10	30	20	50
I-11	30	15	55
I-12	30	10	60
I-13	30	5	65
I-14	30	0	70

Chaque combinaison est analysée en spectrophotométrie. Toutes présentent un niveau d'absorption dans les UVA et les UVB. L'efficacité optimale, c'est-à-dire le niveau d'absorption le plus élevé pour un rapport UVA/UVB maximal, est observée avec l'échantillon I-8 contenant 30% de pongamol, 30% d'acide férulique et 40% d'acide para-coumarique.

Exemple 2 : Synergie d'une combinaison d'un agent promoteur anti-UVA et d'un promoteur anti-UVB, selon l'invention

Les courbes d'absorption par spectrophotométrie du pongamol seul (échantillon Y du tableau 1 ci-dessus), de l'acide férulique seul (échantillon A du tableau 1 ci-dessus), et de la combinaison pongamol et acide férulique de l'échantillon I du tableau 1 ci-dessus, ont été relevées.

La mesure a été réalisée sur des échantillons desdits agents promoteurs dilués à 0,002 % dans de l'alcool.

Les courbes sont représentées à la Figure 1.

On observe de manière inattendue que la capacité d'absorption de la combinaison pongamol et acide férulique est supérieure à l'addition des capacités d'absorption de chacun du pongamol et de l'acide férulique. Il existe donc une synergie entre ces deux agents promoteurs.

Exemple 3 : Action synergique des agents promoteurs du mélange dans une composition de l'invention

Les crèmes 1 à 4 suivantes ont été préparées avec différents dosages de filtres chimiques (FC) (2-éthylhexyl-p-méthocinnamate et 1-[4-méthoxyphényl]-3-[4-

tert-butyl phényl]propane-1,3-dione, aussi appelé avobenzone) en l'absence ou en présence de pongamol et/ou d'acide férulique :

- crème 1 – STANDARD : composée de 4,75 % de FC
- crème 2 – EVALUATION A : composée de 4,75% de FC + 4,75% de
5 pongamol (sous forme solubilisée dans le GPS-S, à raison de 16% (m/m))
- crème 3 – EVALUATION B: composée de 4,75% de FC + 4,75% d'acide férulique (sous forme solubilisée dans le GPS-S, à raison de 16% (m/m))
- crème 4 – EVALUATION AB : composée de 4,75% de FC + 4,75% de
10 pongamol et d'acide férulique (Echantillon I sous forme solubilisée dans le GPS-S, à raison de 16% (m/m))

Les courbes d'absorption sont présentées sur les figures 2, 3 et 4. Les valeurs SPF obtenues pour les crèmes 1, 2, 3 et 4 sont 12,8 ; 25,1 ; 21 et 31,5 respectivement.

- 15 L'action synergique des deux agents promoteurs anti-UV permet d'obtenir un effet promoteur de protection solaire (mesuré par SPF) plus important que ceux des deux agents séparément.

Exemple 4 : Evaluation d'une composition solaire de l'invention de filtres chimiques

- 20 La combinaison I-8 du tableau 2 est d'abord solubilisée dans le GPS-S, en tant qu'agent de solubilisation et/ou de viscosité, à raison de 16% (m/m). Puis elle est diluée dans de l'alcool à 0,01% (m/v), puis une mesure d'absorption est réalisée par spectrophotométrie. La courbe d'absorption obtenue de 280 nm à 400 nm est représentée à la Figure 5.

- 25 On observe que la combinaison I-8 à 0,01% a une capacité d'absorption significative dans les UVB et les UVA. Cette combinaison ne peut toutefois pas être considérée comme ayant une efficacité anti-solaire insuffisante. En effet, pour atteindre un SPF de 6, une composition devrait incorporer un taux de filtres chimiques et/ou minéraux de l'ordre de 4% (m/m) en moyenne. Pour atteindre le même SPF, il
30 faudrait incorporer 14,5% (m/m) de l'échantillon I-8 seul, agissant comme agent solaire.

L'efficacité SPF de cette combinaison est donc très inférieure à celle d'un filtre qu'il soit chimique ou minéral, et une combinaison de l'invention ne peut être considérée comme un filtre solaire.

- 35 En revanche lorsqu'elle est associée à des filtres chimiques et/ou minéraux, son effet promoteur est considérable.

Cet effet est ci-après illustré par la comparaison de deux crèmes :

- la crème 1 (Contrôle) est composée de 4,75% (m/m) de filtres chimiques (FC), (2-Ethylhexyl-p-methocinnamate et 1-[4-methoxyphenyl]-3-[4-tert-butyl phenyl]propane-1,3-dione, aussi appelé Avobenzone).

5 - la crème 2 (Evaluation+Booster) est composée de 4,75% (m/m) des filtres chimiques (FC) ci-dessus + 4,75% (m/m) de la combinaison I-8 à l'état solubilisé tel que décrit ci-dessus.

Les résultats sont présentés à la Figure 6.

L'ajout de la combinaison I-8 dans une proportion équivalente à celle des
10 filtres chimiques permet de multiplier le SPF par 4. Il est à noter que le SPF n'est pas augmenté du même ordre dans une crème contenant 9,50% (m/m) desdits FC.

La présente invention, lorsqu'elle est ajoutée à part égale à des filtres chimiques permet de multiplier la protection solaire (évaluée par le SPF) par 4.

15 **Exemple 5 : Evaluation d'une composition solaire de l'invention de filtres physiques**

Pour mettre en évidence l'effet promoteur de la combinaison I-8 sur les filtres physiques, les deux crèmes ont été préparées et comparées avec différents dosages de filtres physiques et de la combinaison I-8 :

20 - la crème 1 (Contrôle) : composée de 16% (m/m) de filtres physiques (FP) (dioxyde de titane)

- la crème 2 (Evaluation+Booster) : composée de 16% (m/m) desdits filtres physiques (FP) ci-dessus + 16% (m/m) de la combinaison I-8 à l'état solubilisé tel que décrit ci-dessus.

25 Les résultats sont présentés sur la figure 7.

L'ajout de la combinaison I-8 dans une proportion équivalente à celle des filtres physiques permet de multiplier le SPF par 4. Il est à noter que le SPF n'est pas augmenté du même ordre dans une crème contenant 9,50% (m/m) desdits FP.

Il ressort des exemples 4 et 5 que l'effet promoteur est indifféremment
30 constaté avec les filtres physiques et chimiques.

La présente invention permet donc d'obtenir une haute protection solaire avec un faible pourcentage de filtres chimiques et/ou physiques en démultipliant l'efficacité de ceux-ci.

En revanche, le coefficient multiplicateur n'est pas dose dépendant : le
35 SPF n'augmente pas de manière linéaire avec l'augmentation de l'ajout de l'échantillon de référence.

N'étant pas dose dépendant l'invention ne peut être considérée comme filtre UV seule mais uniquement comme booster.

Il appartient aux formulateurs de doser le filtre chimique et/ou minéral en fonction du SPF visé et du coefficient multiplicateur apporté par le booster.

5

Exemple 6 : Action photostabilisatrice d'une combinaison synergique d'agents promoteurs selon l'invention dans une composition de l'invention.

En absorbant les UV, les filtres chimiques (ou organiques) passent dans un état excité, ce phénomène pouvant être réversible ou non. Le retour à l'état initial
10 passe par l'émission d'un rayonnement de faible énergie qui se traduit le plus souvent par un dégagement de chaleur.

Cependant il peut aussi résulter qu'après l'exposition solaire d'un filtre organique, sa composition soit modifiée et, par conséquence, son pouvoir absorbant du rayonnement UV le soit aussi. Ce paramètre a donc un impact direct sur l'efficacité
15 photoprotectrice d'un filtre solaire.

La capacité d'un filtre à garder son efficacité photoprotectrice durant une exposition au rayonnement UV est déterminée par sa photostabilité.

Ainsi, l'association des filtres 2-ethylhexyl-p-methocinnamate et 1-[4-methoxyphenyl]-3-[4-tert-butyl phenyl]propane-1,3-dione (aussi appelé Avobenzon),
20 sous l'effet des rayonnements ultraviolets présente une photoréaction irréversible de type photocycloaddition. Cette instabilité rend l'utilisation de cette association inefficace vis-à-vis de la photoprotection.

En revanche lorsque cette même association est utilisée avec une combinaison synergique de l'invention, on observe que la capacité photoprotectrice
25 respective de chacun des filtres est conservée. Cet effet est ci-après illustré par la comparaison de la photostabilité de deux crèmes :

- Crème 1 : STANDARD : composée de 4.75% (m/m) d'un mélange 2-ethylhexyl-p-methocinnamate et 1-[4-methoxyphenyl]-3-[4-tert-butyl phenyl]propane-1,3-dione.
- 30 - Crème 2 : EVALUATION composée de 4.75% (m/m) d'un mélange 2-ethylhexyl-p-methocinnamate et 1-[4-methoxyphenyl]-3-[4-tert-butyl phenyl]propane-1,3-dione et de 4.75% (m/m) de la combinaison I-8 du tableau 2 d'abord solubilisée dans le GPS-S, en tant qu'agent de solubilisation et/ou de viscosité, à raison de 16% (m/m)

35

Les résultats sont présentés à la figure 8.

L'ajout de la combinaison I-8 dans une proportion équivalente à celle des filtres chimiques permet de rendre photostable (photostabilité supérieure à 70%) l'association des filtres chimiques 2-ethylhexyl-p-methocinnamate et 1-[4-methoxyphenyl]-3-[4-tert-butyl phenyl]propane-1,3-dione, démontrant un intérêt
5 supplémentaire d'une combinaison synergique de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Combinaison synergique d'au moins deux agents promoteurs de l'efficacité photoprotectrice d'au moins un filtre solaire, un des deux dits agents étant promoteur de l'efficacité photoprotectrice du ou des filtres solaires vis-à-vis des UVA ,
5 l'autre des deux dits agents étant promoteur de l'efficacité photoprotectrice du ou des filtres solaires vis-à-vis des UVB, caractérisée en ce que l'agent promoteur de l'efficacité vis-à-vis des UVA est le pongamol et l'agent promoteur de l'efficacité vis-à-vis des UVB est choisi parmi les acides hydroxycinnamiques et leurs dérivés.
2. Combinaison selon la revendication 1, caractérisée en ce que les acides
10 hydroxycinnamiques sont choisis parmi l'acide para-coumarique, l'acide caféique, l'acide férulique, l'acide sinapique, l'acide diméthoxy-3,5-cinnamique et l'acide diméthoxy-3,4-cinnamique.
3. Combinaison selon l'une quelconque des revendications précédentes du pongamol et de l'acide férulique.
- 15 4. Combinaison selon l'une quelconque des revendications précédentes, du pongamol, de l'acide férulique et de l'acide para-coumarique.
5. Combinaison selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport de la masse du ou des agents promoteurs anti-UVA à la masse du ou des agents promoteurs anti-UVB varie de 0,1 % à 99,9%.
- 20 6. Combinaison selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que lesdits agents promoteurs sont solubilisés dans un agent de solubilisation et/ou de viscosité favorisant la synergie entre lesdits agents.
7. Composition comprenant une combinaison selon l'une quelconque des revendications précédentes, au moins un filtre solaire et un véhicule.
- 25 8. Composition cosmétique ou dermatologique à usage topique comprenant une combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, au moins un filtre solaire et un support acceptable du point de vue cosmétique ou dermatologique.
9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que le ou
30 les filtres solaires sont choisis parmi les filtres UVA, UVB et UVA/UVB, chimiques, physiques et leurs mélanges.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que la masse de la combinaison varie de 0,1% à 20% par rapport à la masse de la composition.
- 35 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que la masse du ou des filtres anti-UVA et la masse du ou des filtres

anti-UVB varient de 0,1% à 50 % et de 0,1% à 50%, respectivement, par rapport à la masse de la composition.

12. Utilisation d'une combinaison synergique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour augmenter la photostabilité de filtres solaires UVA, UVB
5 et/ou UVA/UVB chimiques et/ou physiques.

13. Utilisation selon la revendication 12, pour augmenter la photostabilité d'une association de 2-ethylhexyl-p-methocinnamate et de 1-[4-methoxyphenyl]-3-[4-tert-butyl phenyl]propane-1,3-dione.

FIGURE 1

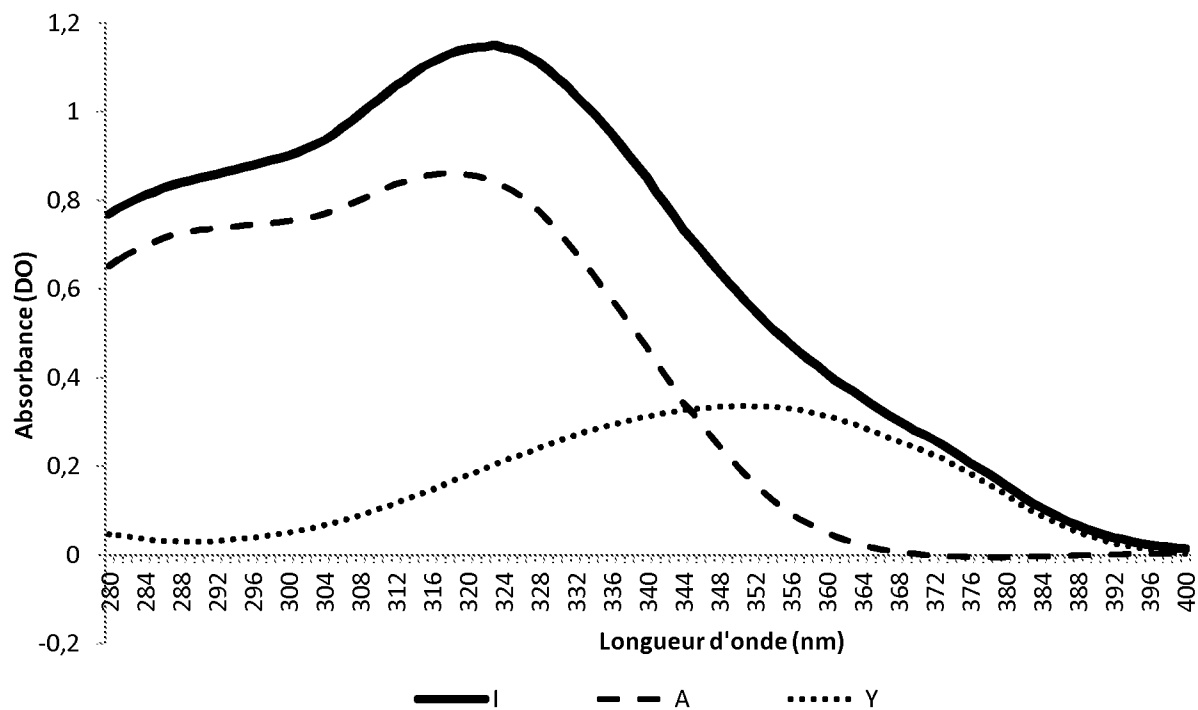


FIGURE 2

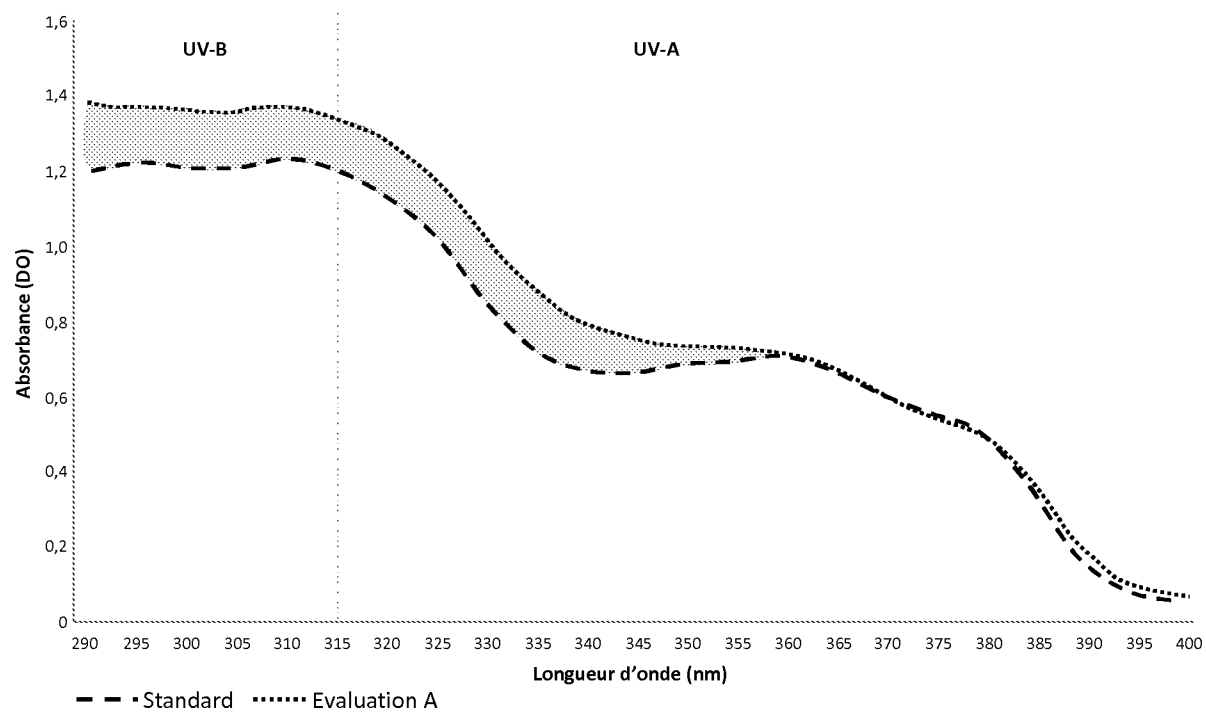


FIGURE 3

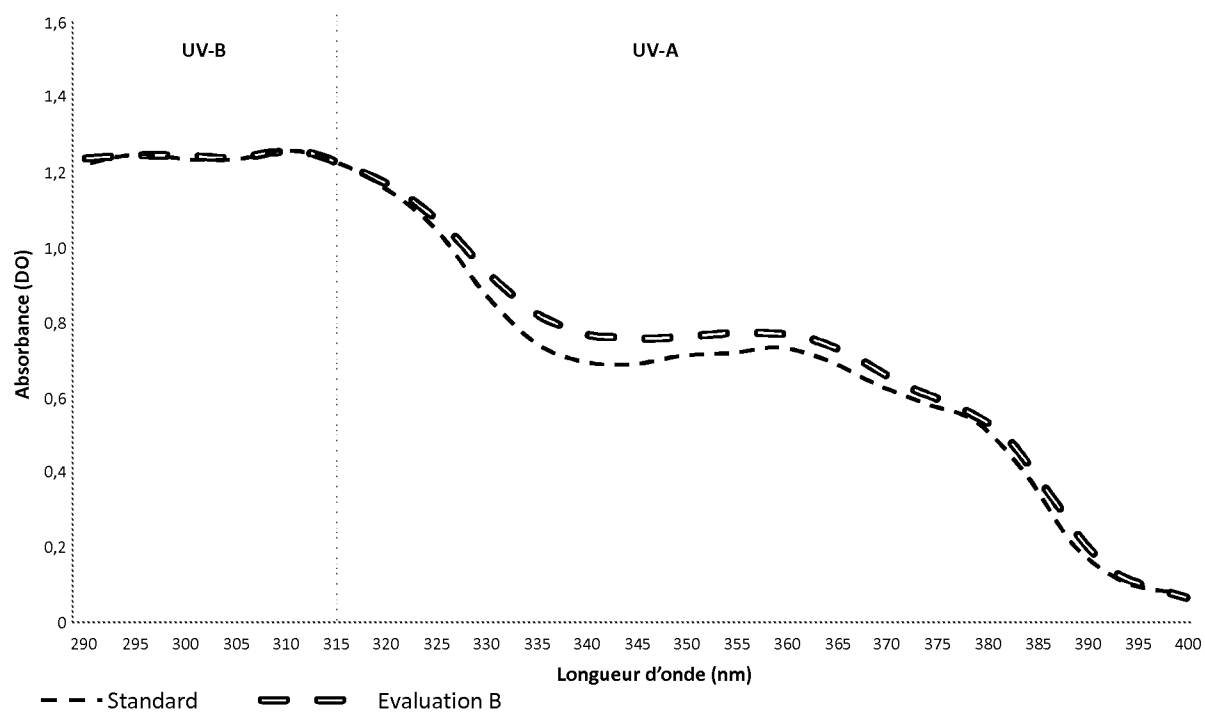


FIGURE 4

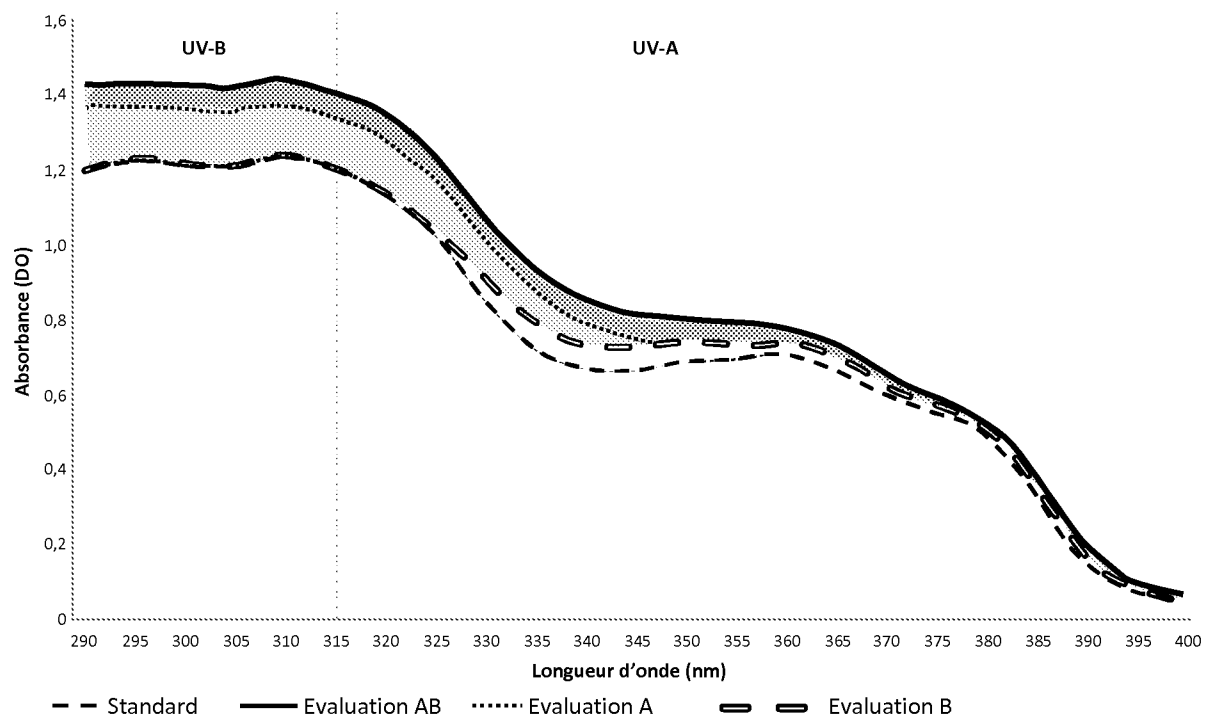


FIGURE 5

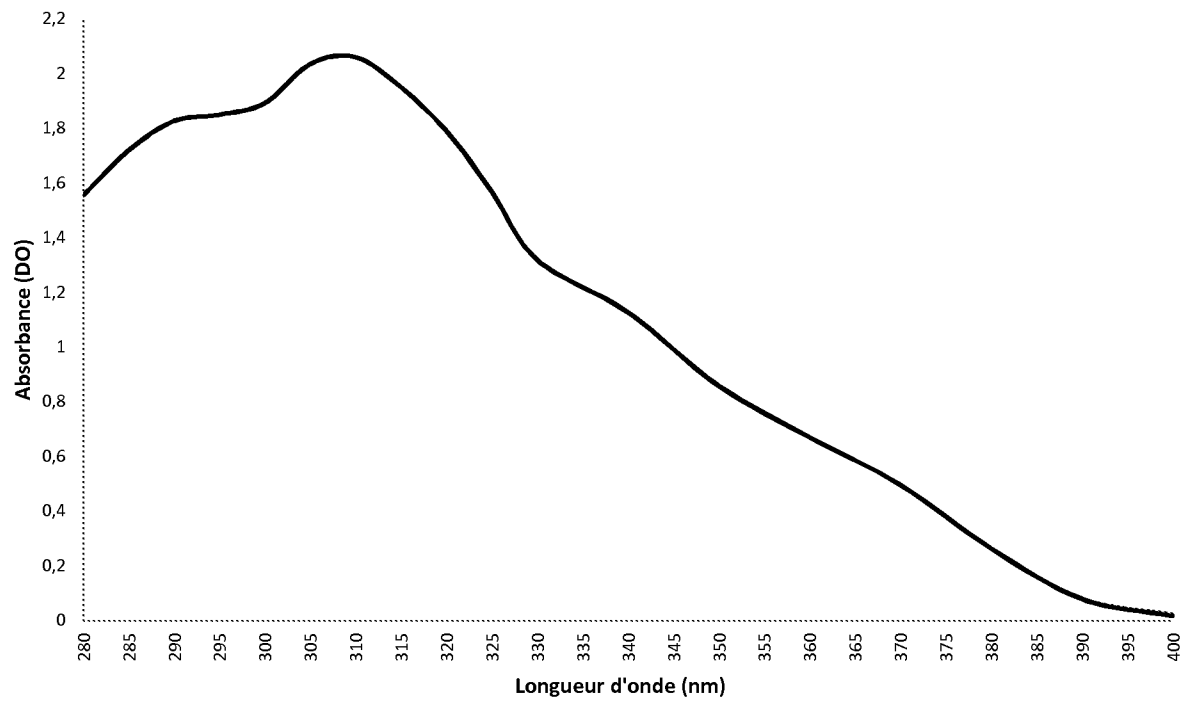


FIGURE 6

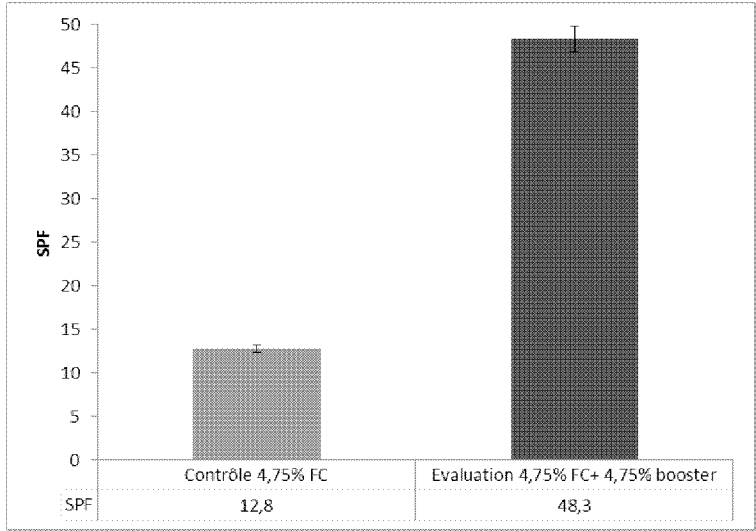


FIGURE 7

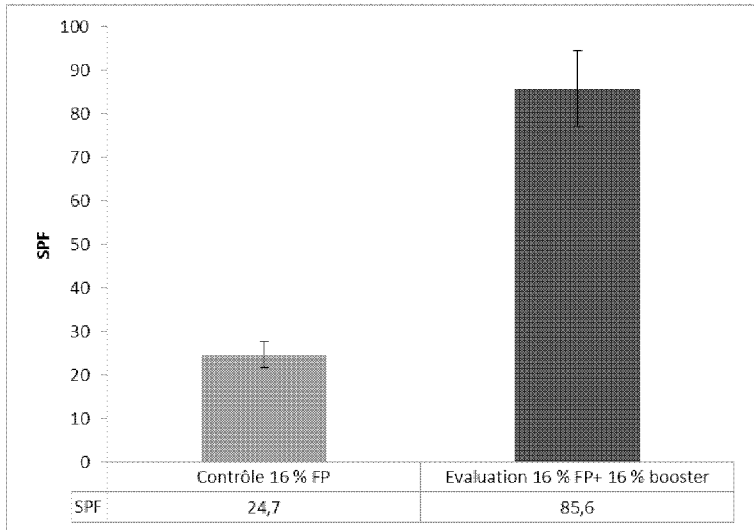


FIGURE 8

