

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :

**2 826 264**

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

⑳ N° d'enregistrement national :

**01 08426**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/42

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 26.06.01.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 27.12.02 Bulletin 02/52.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *LOREAL Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : CANDAU DIDIER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA ET JOSSE.

⑤④ SOLUBILISATION DE DERIVES 1,3,5 TRIAZINE PAR DES ESTERS N-ACYLES D'ACIDE AMINE.

⑤⑦ La présente invention concerne une composition caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de 1, 3, 5 triazine, et au moins un ester N-acylé d'acide aminé; son utilisation dans ou pour la fabrication de compositions notamment cosmétiques et dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ ou des lèvres et/ ou des phanères contre le rayonnement ultra-violet, en particulier le rayonnement solaire.

L'invention concerne encore un procédé de traitement cosmétique comprenant l'application d'une composition cosmétique et l'utilisation d'au moins un ester N-acylé d'acide aminé dans des compositions anti-solaires contenant un dérivé de 1, 3, 5-triazine pour améliorer le facteur de protection solaire de cette composition.

**FR 2 826 264 - A1**



**Solubilisation de dérivés 1,3,5 triazine  
par des esters N-acylés d'acide aminé**

5 La présente invention concerne une composition comprenant au moins un dérivé de 1,3,5 triazine ainsi que son utilisation dans ou pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des lèvres et/ou des phanères contre le rayonnement ultra-violet, en particulier le rayonnement solaire.

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

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

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce  
30 jour.

Ces compositions anti-solaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse) qui contient, à

des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché, le facteur de protection solaire (FPS) s'exprimant mathématiquement par le rapport de la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV sur la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV.

Les dérivés de 1,3,5-triazine sont particulièrement recherchés dans la cosmétique solaire du fait qu'ils sont fortement actifs dans l'UVB, et même dans l'UV-A pour certains de ces composés selon la nature des substituants mis en jeu. De plus, ils sont photostables, c'est à dire qu'ils se dégradent peu ou pas chimiquement sous l'action du rayonnement UV. Ils sont notamment décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP933376, et on connaît en particulier :

- la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine ou « Ethylhexyl Triazone » (nom INCI), vendue sous la dénomination commerciale « Uvinul T 150 » par la société BASF,

- la 2-[(p-(tertiobutylamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-triazine ou « Diethylhexyl Butamido Triazone » (nom INCI) vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V,

- la 2,4-bis {[4-2-éthyl-hexyloxy]-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ou « Anisotriazine » (nom INCI) vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

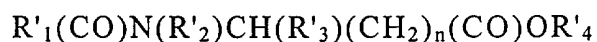
Dans l'art antérieur, il a été proposé d'utiliser des dérivés de 1,3,5-triazine dans des huiles comme des esters et plus particulièrement des benzoates d'alkyles en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> ("FINSOLV TN" de chez Finetex), ou des triglycérides et notamment des triglycérides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> ("MIGLYOL 812" de chez Hüls), ou encore des monoalcools ou des polyols gras oxyéthylénés ou oxypropylénés

( « CETIOL HE » de chez Henkel ou « WITCONOL AM » de chez WITCO ).

5 Cependant il a été observé que le pouvoir photoprotecteur de ces dérivés de triazine en l'absence d'autres filtres solaires est très limité et que leurs propriétés cosmétiques sont généralement jugées insuffisantes.

Le problème posé à la base de la présente invention était d'améliorer l'efficacité photoprotectrice des compositions contenant de tels dérivés de 1,3,5-triazine.

10 De manière inattendue et surprenante, les inventeurs de la présente demande ont montré que l'utilisation d'au moins un ester choisi parmi les esters N-acylés d'acide aminés de formule :



15 dans laquelle :

n est un entier égal à 0, 1 ou 2,

R'<sub>1</sub> représente un radical alkyle ou alcényle en C<sub>5</sub> à C<sub>21</sub>, linéaire ou ramifié,

20 R'<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>,

R'<sub>3</sub> représente un radical choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>,

25 R'<sub>4</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> linéaire ou ramifié, ou un radical alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> linéaire ou ramifié ou un reste stérol, permet l'obtention d'une composition contenant des dérivés 1,3,5-triazine qui présente des propriétés cosmétiques et photoprotectrices améliorées. Ces esters N-acylés d'acide aminés ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans les demandes de brevets EP 1 044 676 et EP 0 928 608 de la société AJINOMOTO CO.

30 Le principal avantage de ces esters N-acylés d'acide aminés est qu'ils permettent l'obtention de compositions anti-solaires contenant

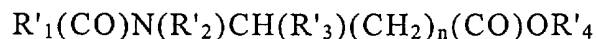
des dérivés 1,3,5 triazine et qui présentent un facteur de protection solaire supérieur à ceux des compositions de l'art antérieur contenant dérivés 1,3,5 triazine.

5 Ces compositions possèdent en outre des qualités cosmétiques améliorées. Elles permettent une bonne hydratation de la peau c'est-à-dire que l'on n'observe pas de dessèchement de la peau, ni à l'inverse un toucher trop gras.

10 La présente invention a donc pour objet une composition contenant au moins un dérivé de 1,3,5-triazine et au moins un ester choisi parmi les esters N-acylés d'acide aminés.

Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation d'une telle composition pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques.

15 L'invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique comprenant l'application d'une composition selon la présente invention ainsi que l'utilisation d'au moins un ester N-acylés d'acide aminé de formule



dans laquelle :

20 n est un entier égal à 0,1 ou 2,

R'<sub>1</sub> représente un radical alkyle ou alcényle en C<sub>5</sub> à C<sub>21</sub>, linéaire ou ramifié,

R'<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>,

25 R'<sub>3</sub> représente un radical choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>,

30 R'<sub>4</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> linéaire ou ramifié, ou un radical alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> linéaire ou ramifié ou un reste stérol dans des compositions antisolaires contenant un dérivé de 1,3,5-

triazine en vue d'améliorer le facteur de protection solaire de cette composition.

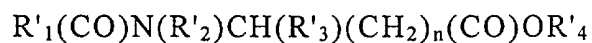
D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

5 La composition objet de l'invention comprend de préférence dans un milieu physiologiquement acceptable,

(i) au moins un dérivé de 1,3,5-triazine, et

(ii) au moins un ester choisi parmi les esters N-acylés d'acide aminés de formule

10



dans laquelle :

n est un entier égal à 0, 1 ou 2,

15  $R'_1$  représente un radical alkyle ou alcényle en  $C_5$  à  $C_{21}$ , linéaire ou ramifié,

$R'_2$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_3$ ,

20  $R'_3$  représente un radical choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en  $C_3$  ou  $C_4$ ,

$R'_4$  représente un radical alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  linéaire ou ramifié, ou un radical alcényle en  $C_2$  à  $C_{10}$  linéaire ou ramifié ou un reste stérol.

25 Dans la formule des esters d'acide aminé présentés ci-dessus, le groupement  $R'_1(CO)-$  est un groupement acyle d'un acide choisi de préférence dans le groupe formé par l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, l'acide oléique, 30 l'acide isostéarique, l'acide 2-éthylhexanoïque, les acides gras d'huile de coco, les acides gras d'huile de palmiste. Ces acides gras peuvent

en outre présenter un groupe hydroxyle. De manière encore plus préférée, il s'agira de l'acide laurique.

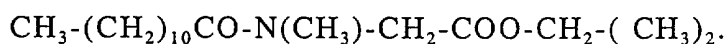
La partie  $-N(R'_2)CH(R'_3)(CH_2)_n(CO)-$  de l'ester d'acide amino est de préférence choisie parmi les acides aminés suivants : glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, sérine, thréonine, proline, hydroxyproline,  $\beta$ -alanine, acide aminobutyrique, acide aminopropionique, sarcosine, ou N-méthyl- $\beta$ -alanine.

De manière encore plus préférée, il s'agira de la sarcosine.

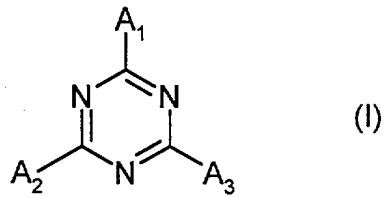
La partie des esters d'acides aminés correspondant au groupe  $OR'_4$  peut être obtenue à partir des alcools choisis dans le groupe formé par le méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, butanol, tert-butanol, isobutanol, 3-méthyl-1-butanol, 2-méthyl-1-butanol, huile de fusel, pentanol, hexanol, cyclohexanol, octanol, 2-éthylhexanol, décaneol, alcool laurylique, alcool myristique, alcool cétylique, alcool cétostéarylique, alcool stéarylique, alcool oléique, alcool béhénylique, alcool de jojoba, alcool 2-hexadécyle, alcool 2-octyldodécaneol et alcool isostéarylique.

Ces esters d'acide aminé peuvent en particulier être obtenus à partir de sources naturelles en acides aminés. Dans ce cas, les acides aminés proviennent d'hydrolyse de protéines naturelles végétales (avoine, blé, soja, palme, coco) et conduisent alors nécessairement à des mélanges d'acides aminés qui devront ensuite être estérifiés puis N-acylés. La préparation de tels acides aminés est plus particulièrement décrite dans la demande de brevet FR 2 796 550 qui est incorporée ici par référence.

L'ester d'acide aminé plus particulièrement préféré pour son utilisation dans la présente invention est le N-lauroylsarcosinate d'isopropyl de formule :

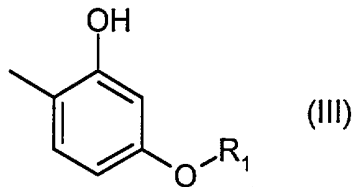
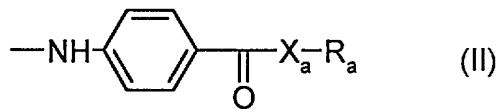


Le dérivé de 1,3,5-triazine répond à la formule (I) suivante :

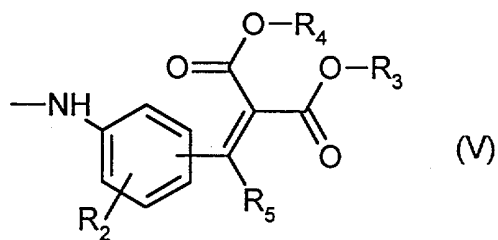
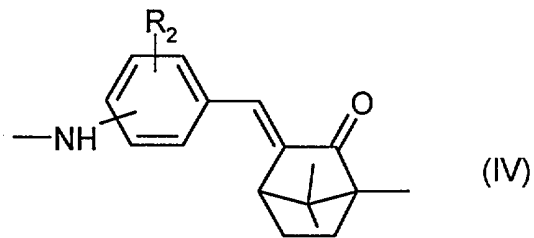


dans laquelle les radicaux  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ , identiques ou différents sont choisis parmi les groupes de formules (II) à (IX) suivantes :

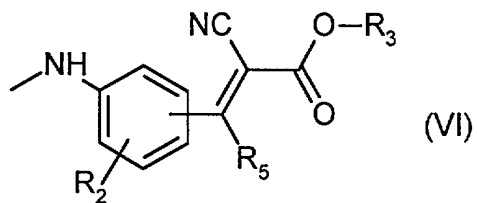
5

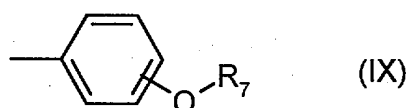
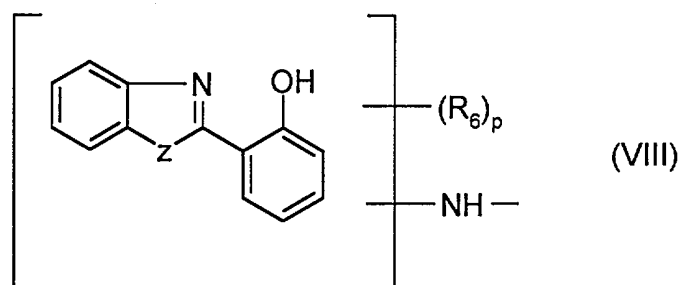
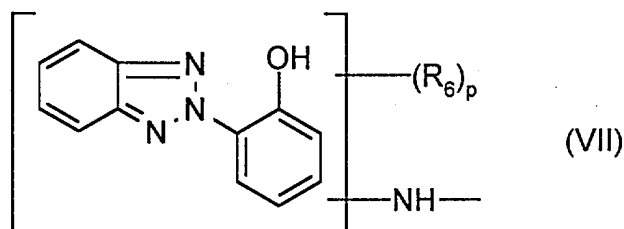


10



15





5

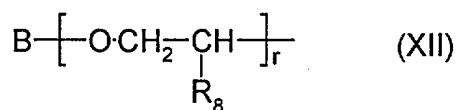
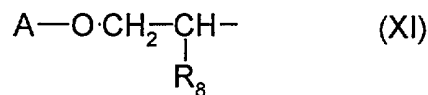
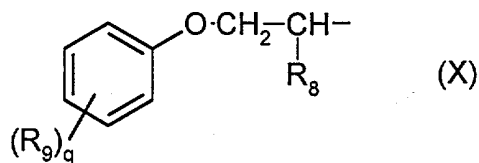
dans lesquelles :

-  $X_a$  (chacun des  $X_a$  peut être identique ou différent) représente l'oxygène ou -NH-;

10 -  $R_a$  (chacun des  $R_a$  peut être identique ou différent) est choisi parmi l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$  ou hydroxyalkyles linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ , de préférence en  $C_6-C_{12}$ ;

15 un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylé ; un radical de formule (X), (XI) ou (XII) suivantes :

20



5

dans lesquelles :

-  $\text{R}_8$  est l'hydrogène ou un radical méthyle;

-  $\text{R}_9$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_9$ ;

-  $q$  est un nombre entier égal à 0; 1; 2; 3;

10

-  $r$  est un nombre entier égal à 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10;

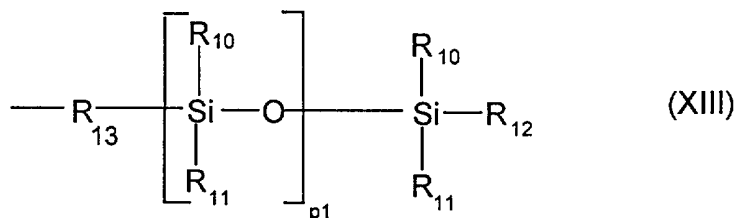
-  $\text{A}$  est un radical alkyle en  $\text{C}_4\text{-C}_8$  ou un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_8$ ;

-  $\text{B}$  est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ; un radical cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_8$ ; un radical aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

15

-  $\text{R}_1$  désigne un radical alkyle en  $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ ; un radical alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ ; un reste de formule  $\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OT}_1$  où  $\text{T}_1$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_8$ ; un reste de formule (XIII) suivante :

20

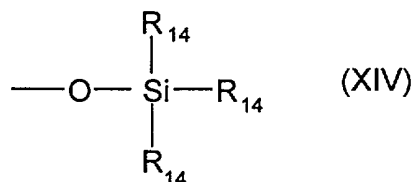


dans laquelle :

-  $R_{13}$  désigne une liaison covalente ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_4$  ou bien un radical de formule  $-C_{m_1}H_{2m_1}-$  ou  $-C_{m_1}H_{2m_1}-O-$  où  $m_1$  est un entier égal à 1; 2; 3; 4 ;

-  $p_1$  est un entier égal à 0; 1; 2; 3; 4; 5 ;

5        - les radicaux  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_{18}$  ou un radical de formule :



où  $R_{14}$  est un radical alkyle en  $C_1-C_5$ .

10        -  $R_2$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  linéaire ou ramifié ou un radical alcoxy en  $C_1-C_4$  ;

-  $R_3$  et  $R_4$  , identiques ou différents désignent un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{20}$  ;

15        -  $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical phényle éventuellement substitué par un halogène ou par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un radical alcoxy en  $C_1-C_4$  ;

-  $R_6$  est un radical alkyle en  $C_1-C_8$  linéaire ou ramifié, alcoxy en  $C_1-C_3$  étant entendu que, dans ce dernier cas, deux  $R_6$  adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkyldène dioxy dans lequel le groupe alkyldène contient de 1 à 2 atomes de carbone, OH,  $NHCOCH_3$  ou  $NH_2$ ,

20

-  $R_7$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , un radical de formule :  $-(CH_2CHR_5-O)_{n_1}R_8$  où  $n_1$  est un nombre de 1 à 16, ou bien un radical de structure  $-CH_2-CH-(OH)-CH_2OT_1$  avec  $R_8$  et  $T_1$  ayant la même signification indiquée ci-dessus.

25

-  $Z$  représente l'oxygène, le soufre,  $-NH-$  ou  $-NR_3-$  avec  $R_3$  représentant un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$  linéaire ou ramifié;

-  $p$  est 0, 1, 2 ou 3,

$A_1$  peut également être un halogène, un radical  $-N(R_3)_2$ , les deux  $R_3$  pouvant former ensemble un cycle de 4 ou 5 atomes de

30

carbone, ou un groupe  $-OR_3$ ,  $R_3$  ayant la même définition qu'au dessus.

Une première famille plus particulièrement préférée de dérivés de 1,3,5-triazine, notamment décrite dans le document EP-A-0 517 104, est celle des 1,3,5-triazines répondant à la formule (I) dans laquelle les  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont de formule (II) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- l'un des groupements  $X_a-R_a$  représente le radical  $-NH-R_a$  avec  $R_a$  choisi parmi : un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical de formule (X), (XI) ou (XII) ci-dessus dans lesquelles :

- B est un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

-  $R_9$  est le radical méthyle ;

- les 2 autres  $X_a-R_a$  représentent le radical  $-O-R_a$  avec  $R_a$ , identiques ou différents choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou hydroxyalkyles; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical de formule (X), (XI) ou (XII) ci-dessus dans lesquelles :

- B est un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;

-  $R_9$  est le radical méthyle.

Une deuxième famille plus particulièrement préférée de dérivés de 1,3,5-triazine, notamment décrite dans le document EP-A-0 570 838, est celle des 1,3,5-triazines répondant à la formule (I) dans laquelle les  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont de formule (II) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- un ou deux  $X_a-R_a$  représente le radical  $-NH-R_a$ , avec  $R_a$  choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical de formule (X), (XI) ou (XII) ci-dessus dans lesquelles :

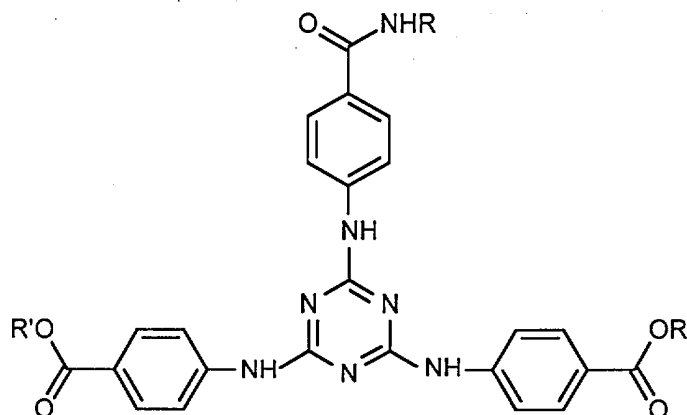
- B est un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

-  $R_9$  est le radical méthyle ;

le ou les deux autres  $X_a-R_a$  étant le radical  $-O-R_a$  avec  $R_a$ , identiques ou différents choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou hydroxyalkyles; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical de formule (X), (XI) ou (XII) ci-dessus dans lesquelles :

- B est un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;
- $R_9$  est le radical méthyle.

Une 1,3,5-triazine particulièrement préférée de cette deuxième famille est la 2-[(p-(tertiobutylamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)]-1,3,5-triazine ou « Diethylhexyl Butamido Triazone » vendue sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V et répondant à la formule suivante :



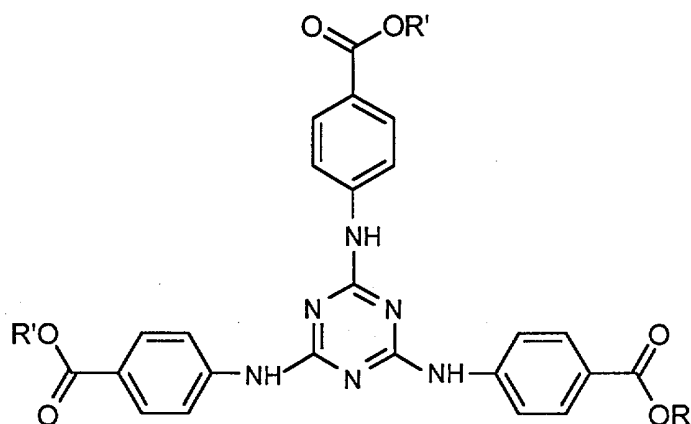
dans laquelle  $R'$  désigne un radical éthyl-2 hexyle et  $R$  désigne un radical tert-butyle.

Une troisième famille préférée de composés utilisables dans le cadre de la présente invention, et qui est notamment décrite dans le document US 4,724,137, est celle des 1,3,5-triazines répondant à la formule (I) dans laquelle les  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont de formule (II) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- $X_a$  sont identiques et représentent l'oxygène;

- R<sub>a</sub>, identiques ou différents et représentent un radical alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylé.

5 Une 1,3,5-triazine particulièrement préférée de cette troisième famille est la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine ou « Ethylhexyl Triazone » vendue notamment sous la dénomination commerciale de "UVINUL T 150" par la Société BASF et répond à la formule suivante :



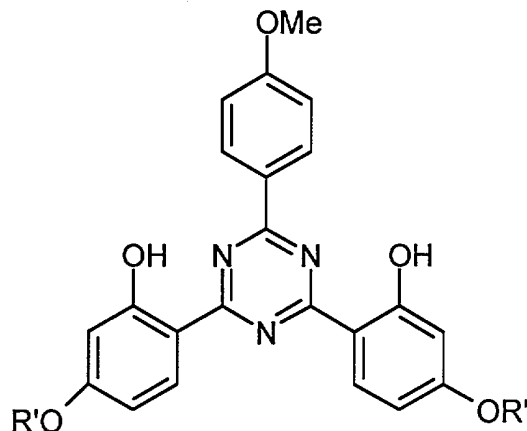
dans laquelle R' désigne un radical 2-éthyl hexyle.

15 Une quatrième famille préférée de composés utilisables dans le cadre de la présente invention, et qui est notamment décrite dans la demande de brevet EP-A-0775698 est celle des 1,3,5-triazines répondant à la formule (I) dans laquelle les A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> sont de formule (III) et A<sub>3</sub> est de formule (IX) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes : R<sub>1</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> ; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> ou bien un

20 reste de formule -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-OT<sub>1</sub> où T<sub>1</sub> est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ; R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

25 Une 1,3,5-triazine particulièrement préférée de cette quatrième famille est la 2,4-bis {[4-2-éthyl-hexyloxy]-2-hydroxy}-phenyl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ou « Anisotriazine » vendue sous le

nom commercial «TINOSORB S» par CIBA SPECIALTY CHEMICALS et répond à la formule suivante :



5

dans laquelle R' désigne un radical éthyl-2 hexyle.

Une cinquième famille préférée de composés utilisables dans le cadre de la présente invention, et qui est notamment décrite dans les demandes de brevet EP507691, EP507692, EP790243 et EP944624 et dont le contenu technique est intégré totalement à la présente description est celle des 1,3,5-triazines répondant à la formule (I) dans laquelle les A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> sont de formules (VII) à (XI) citées précédemment.

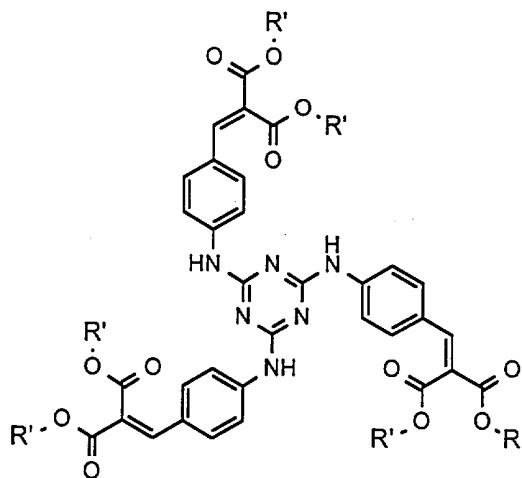
A titre d'exemples de ces composés de formule utilisables, on peut citer :

- 15 - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle))-s-triazine,
- 20 - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle))-6-chloro-s-triazine,
- la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle))-6-(4'-aminobenzoate de 2-éthylhexyle)-s-triazine,
- 25 - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-butoxy-s-triazine,

- la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(2-éthylhexylamino)-s-triazine,
- la 2,4-bis-(4'-aminobenzylidène camphre)-6-(2-éthylhexylamino)-s-triazine,
- 5 - la 2,4-bis-(4'-aminobenzylidène camphre)-6-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
- 10 - la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris( $\alpha$ -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.
- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl)phenylamino]-s-triazine,
- 15 - 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl)phénylamino]-s-triazine.

Une 1,3,5-triazine particulièrement préférée de cette cinquième famille est la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine qui répond à la formule suivante :

20



Les compositions selon la présente invention comprennent de préférence, dans un milieu physiologiquement acceptable de 0,05 à 15%, de préférence de 0,1 à 10 % de dérivés 1,3,5 triazine en poids par rapport au poids total de ladite composition.

5 Les compositions selon la présente invention comprennent de préférence, dans un milieu physiologiquement acceptable, de 0,1 à 50%, de préférence de 1 à 30 % d'esters N-acylés d'acides aminés en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Ladite composition selon la présente invention est de préférence une composition cosmétique contenant outre le dérivé 1,3,5 triazine en tant que filtre organique, au moins un autre filtre organique complémentaire actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B (absorbeur) hydrosolubles, liposolubles ou insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

15 Ces filtres UV organiques sont choisis parmi les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés cinnamiques, les anthranilates ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de  
20 benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-hydroxyphényl benzotriazole tels que décrits dans les demandes  
25 US5,237,071, US5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet  
30 DE19855649, les 4,4-diarylbutadiènes tels que ceux décrits dans les demandes de brevet EP0967200 et DE19755649 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Les dérivés de l'acide para-benzoïque utilisables dans les compositions selon la présente invention sont les suivants, leur nom INCI est ajouté entre parenthèses :

- l'acide p-aminobenzoïque (PABA),
- l'acide 2-éthyl p-aminobenzoïque (Ethyl PABA)
- (Ethyl Dihydroxypropyl PABA) vendu sous le nom Amerscreen-P par la société Amerchol
- 5 - le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle (Ethylhexyl diméthyl PABA) vendu notamment sous le nom commercial "ESCALOL 507" par la société ISP
- le p-aminobenzoate de glycérol (GlycerylPABA),
- le p-aminobenzoate éthoxylé (25 moles) (PEG-25PABA)
- 10 - le p-aminobenzoate éthoxylé (25 moles) (PEG-25PABA) vendu sous le nom commercial "UNIVUL P25" par la société BASF,
- le p-aminobenzoate d'éthyle N-propoxylé.

Les dérivés salicyliques utilisables dans les compositions selon la présente invention sont les suivants, leur nom INCI est ajouté entre parenthèses :

- le salicylate d'homomenthyle (homosalate) vendu sous le nom commercial "EUSOLEX HMS" par la société RONA/EM INDUSTRIES,
- le salicylate de 2-éthylhexyle (Ethylhexyl Salicylate) vendu sous le nom commercial "NEO HELIOPAN OS" par la société HAARMANN et REIMER,
- 20 - le (Dipropyleneglycol Salicylate) vendu sous le nom commercial "DIPSAL" par la société SCHER,
- le salicylate de triéthanolamine (TEA Salicylate) vendu sous le nom commercial "NEO HELIOPAN TS" par la société HAARMANN et REIMER,
- 25 - le salicylate de 4-isopropylbenzyle.

Les dérivés du dibenzoylméthane utilisables dans les compositions selon la présente invention sont les suivants :

- 30 - le 2-méthylidibenzoylméthane,
- le 4-méthylidibenzoylméthane,
- le 4-isopropylidibenzoylméthane,
- le 4-tert-butylidibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthylidibenzoylméthane,

- le 2,5-diméthyl dibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- 5 - le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

10 Parmi les dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus, on préfère en particulier, le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane (Butyl methoxydibenzoylméthane), vendu notamment sous la dénomination commerciale de "PARSOL® 1789" par la société HOFFMANN-LAROCHE.

15 Un autre dérivé du dibenzoylméthane préféré selon la présente invention est le 4-isopropyldibenzoylméthane (Isopropyl Dibenzoylméthane) vendu sous la dénomination de "EUSOLEX® 8020" par la société MERCK

- Les dérivés cinnamiques utilisables dans les compositions selon la présente invention sont les suivants :
- 20 - le 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle (Ethylhexyl Methoxycinnamate) vendu sous le nom commercial "PARSOL MCX" par la société HOFFMANN LA ROCHE,
- l'isopropyl Methoxy cinnamate,
- le 4-méthoxycinnamate d'isoamyle (Isoamyl methoxy cinnamate) vendu sous le nom commercial "NEO
- 25 HELIOPAN E 1000" par la société HAARMANN et REIMER,
- le cinoxate,
- le 4-méthoxycinnamate de diéthanolamine, (DEA methoxycinnamate),
- 30 - le diisopropylcinnamate de méthyle (Diisopropyl Methylcinnamate),
- (Glyceryl Ethylhexanoate dimethoxycinnamate).

Les dérivés  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate utilisables dans les compositions selon la présente invention sont les suivants :

- 5 - le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthylhexyle (Octocrylene) vendu sous le nom commercial "UVINUL N539" par la société BASF,
- le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate d'éthyle (Etocrylene) vendu sous le nom commercial "UVINUL N35" par la société BASF.

10 Les dérivés de la benzophénone utilisables dans les compositions selon la présente invention sont les suivants :

- la 2,4-dihydroxybenzophénone (benzophénone-1), produit vendu sous le nom UVINUL® 400 par BASF ;
- la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone (benzophénone-2), produit vendu sous le nom UVINUL® D50 par BASF ;
- 15 - la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone encore appelée oxybenzone (benzophénone-3), produit vendu sous le nom UVINUL® M40 par BASF ;
- l'acide 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique, encore appelé sulisobenzone (benzophénone-4), produit
- 20 vendu sous le nom UVINUL® MS40 par BASF ; ainsi que sa forme sulfonate de sodium (benzophénone-5);
- la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone (benzophénone-6), produit vendu sous le nom HELISORB® 11 par NORQUAY ;
- 25 - la 5-chloro-2-hydroxybenzophénone (benzophénone-13) ;
- la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone, encore appelée dioxybenzone ou benzophénone-8, produit vendu sous le nom SPECTRA-SORB® UV-24 par AMERICAN CYANAMID ;
- 30 - le sel disodique du diacide 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone-5,5'-disulfonique (benzophénone-9), produit vendu sous le nom UVINUL® DS49 par BASF ;
- la 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone (benzophénone-7) ;

- la 2-hydroxy-4-(octyloxy)benzophénone (benzophénone-12).

Les dérivés du benzylidène camphre utilisables dans les compositions selon la présente invention sont les suivants :

- 5 - le 3-benzylidène-d,l-camphre (3-Benzylidene Camphor) fabriqué sous le nom commercial "MEXORYL SD" par CHIMEX,
- le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre (4-methylbenzylidene Camphor) vendu sous le nom commercial "EUSOLEX 6300" par MERCK,
- 10 - (Benzylidene Camphor Sulfonic acid) fabriqué sous le nom commercial "MEXORYL SL" par CHIMEX,
- (Camphor Benzalkonium Methosulfate) fabriqué sous le nom commercial "MEXORYL SO" par CHIMEX,
- 15 - (Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic acid) fabriqué sous le nom commercial "MEXORYL SX" par CHIMEX,
- (Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor) fabriqué sous le nom commercial "MEXORYL SW" par CHIMEX

Les dérivés du benzimidazole utilisables dans les compositions selon la présente invention sont les suivants :

- 20 - l'acide 2-phényl benzimidazolyle-5 sulfonique vendu sous le nom commercial "EUSOLEX 232" par la société MERCK
- le benzimidazilate vendu sous le nom commercial "NEO HELIOPAN AP" par la société HAARMANN et REIMER.

Les dérivés de benzotriazole utilisables dans les compositions selon la présente invention sont les suivants :

- 25 - le drometrizole trisiloxane vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA CHIMIE,
- le méthylène bis-benzotriazolyl tetraméthylbutylphénol, vendu sous forme solide sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme
- 30 micronisée en dispersion aqueuse sous le nom commercial « TINOSORB M » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Parmi les anthranilates utilisables selon la présente invention, on peut citer tout particulièrement l'anthranilate de menthyle (Menthyl

Anthranilate) vendu sous le nom commercial "NEO HELIOPAN MA®" par la société HAARMANN et REIMER.

5 Parmi les dérivés d'imidazoline utilisables selon la présente invention, on peut citer tout particulièrement l'ethylhexyl dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline propionate.

Parmi les dérivés du benzalmalonate utilisables selon la présente invention, on peut citer les polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate tel que le produit vendu sous le nom commercial "PARSOL SLX" par la société HOFFMANN LAROCHE.

10 Les filtres UV organiques préférés au sens de la présente invention sont choisis parmi les composés suivants :

- Ethylhexyl Salicylate,
- Octocrylene,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- 15 - 4-Methylbenzylidene camphor,
- Benzimidazilate,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,.
- Benzophenone-3,
- Benzophenone-4,
- 20 - Benzophenone-5,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
- Drometrizole Trisiloxane
- et leurs mélanges.

25 Ladite composition peut en outre comprendre des nacres, des pigments, ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non, comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutilé et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium et leurs mélanges qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De 30 tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont

en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques autres que ceux utilisés  
5 spécifiquement dans le cadre de la présente invention, les émulsionnants, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti-radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les  $\alpha$ -  
10 hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les anti-inflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou  
15 tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les  
20 alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone volatiles ou non, les isoparaffines, les polyoléfinés, les huiles fluorées et perfluorées, les dérivés alkyles de l'acide benzoïque et  
25 del'acide hydrobenzoïque. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

Parmi les solvants organiques on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

30 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier l'augmentation du facteur de protection des dérivés de 1,3,5-triazine dans l'ester N-acylé

d'acide aminé, ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H).

Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe : double (H/E ou E/H) ou triple (E/H/E ou H/E/H) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème ; de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

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), FR2315991 et FR2416008).

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de poudre, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou

un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

5 Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des ongles, des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans  
10 huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles)  
15 représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids,  
20 de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

La présente invention concerne encore l'utilisation d'une composition selon la présente invention dans ou pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection  
25 de la peau et/ou des lèvres et/ou des phanères (cils, sourcils, cheveux et ongles) contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, ainsi qu'un procédé de traitement cosmétique, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur la peau, les lèvres, ou les phanères, une composition selon la présente invention.

30 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

## EXEMPLE

On a préparé deux compositions anti-solaire (C1 conforme à l'invention et C2 comparative) sous la forme d'émulsions de type huile-dans-eau.

5

Composition	C1	C2
• Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE) 80/20 (SINNOWAW AO -HENKEL)	7	7
• Mélange de mono et distéarate de glycérol (CERASYNT SD-V ISP)	2	2
• Alcool cétylique	1,5	1,5
• Polydiméthyl siloxane (DOW CORNING 200 FLUID -DOW CORNING)	1,5	1,5
• Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN-WITCO)		15
• Lauroyl sarcosinate d'isopropyle (ELDEW SL205-AJINOMOTO)	15	
• Uvinul T150	10	10
• Glycérine	20	20
• Conservateurs	qs	qs
• Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g

Pour chacune des formulations ainsi préparées, on a ensuite déterminé le facteur de protection solaire (FPS) qui leur était attaché. Celui-ci a été déterminé en utilisant la méthode *in vitro* décrite par B.L. DIFFEY et al. dans J. Soc. Cosmet. Chem. 40-127-133 (1989), cette méthode consiste à déterminer les facteurs de protection monochromatiques tous les 5 nm dans une gamme de longueurs d'onde de 290 à 400 nm et à calculer à partir de ceux-ci le facteur de protection solaire selon une équation mathématique donnée.

15

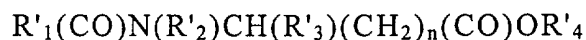
Les résultats obtenus ont été les suivants :

<b>Formules</b>	<b>Huile</b>	<b>FPS in vitro</b>
C1	Ester N-acylé d'acide aminé	10,1+0,4
C2 comparatif	Miglyol 212	7,9+0,7

5 Ces résultats montrent clairement l'amélioration du facteur de protection solaire de la composition selon l'invention due à la présence d'un ester N-acylé d'acide aminé.

## REVENDICATIONS

1. Composition caractérisée par le fait qu'elle comprend,  
 (i) au moins un dérivé de 1,3,5-triazine, et  
 5 (ii) au moins un ester choisi parmi les esters N-acylés d'acide aminé de formule



10 dans laquelle :

n est un entier égal à 0,1 ou 2,

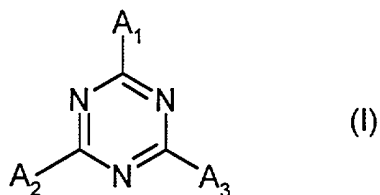
R'<sub>1</sub> représente un radical alkyle ou alcényle en C<sub>5</sub> à C<sub>21</sub>, linéaire ou ramifié,

15 R'<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>,

R'<sub>3</sub> représente un radical choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>,

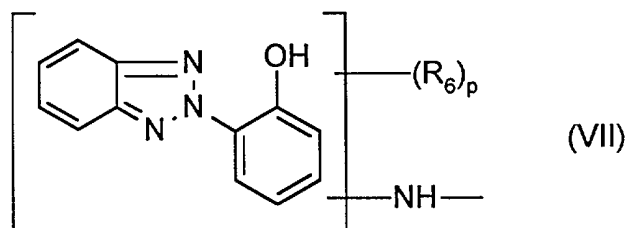
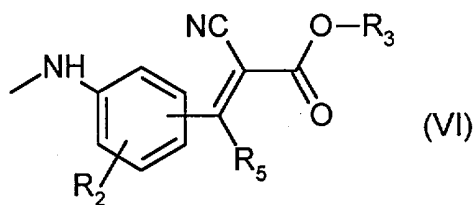
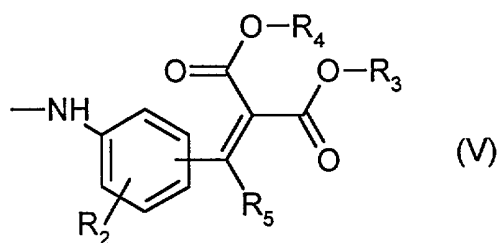
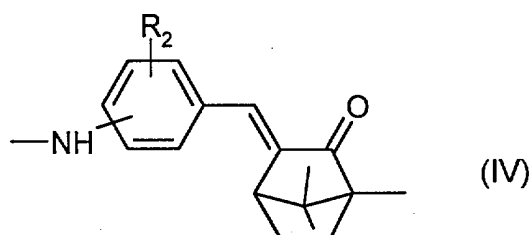
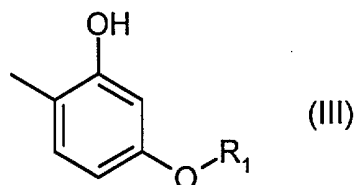
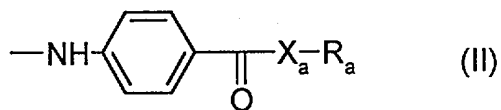
20 R'<sub>4</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> linéaire ou ramifié, ou un radical alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> linéaire ou ramifié ou un reste stérol.

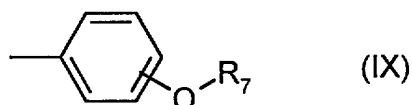
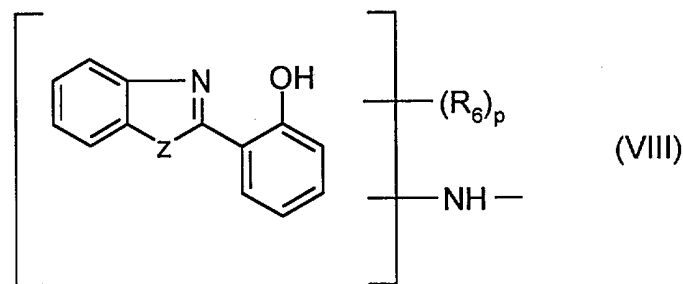
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé de 1,3,5-triazine répond à la formule (I) suivante :



25

dans laquelle les radicaux  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ , identiques ou différents sont choisis parmi les groupes de formules (II) à (IX) suivantes :





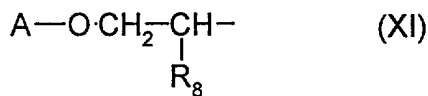
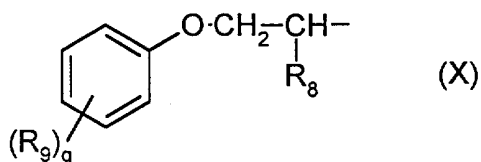
5

dans laquelle :

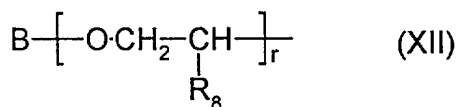
-  $X_a$  représente l'oxygène ou  $-NH-$ ;

10 -  $R_a$  est choisi parmi l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$  ou hydroxyalkyles linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ , de préférence en  $C_6-C_{12}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylé ; un radical de formule (X),

15 (XI) ou (XII) suivantes :



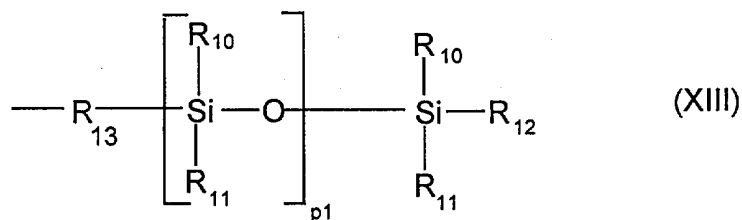
20



dans lesquelles :

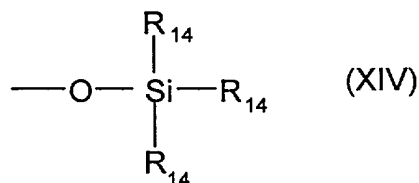
- R<sub>8</sub> est l'hydrogène ou un radical méthyle;
- R<sub>9</sub> est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>;
- q est un nombre entier égal à 0; 1; 2; 3;
- r est un nombre entier égal à 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10;
- 5 - A est un radical alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>;
- B est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; un radical cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>; un radical aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- R<sub>1</sub> désigne un radical alkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> ; un radical alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> ; un reste de formule -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-OT<sub>1</sub> où T<sub>1</sub> est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ; un reste de formule (XIII) suivante :



dans laquelle :

- R<sub>13</sub> désigne une liaison covalente ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou bien un radical de formule -C<sub>m<sub>1</sub></sub>H<sub>2m<sub>1</sub></sub>- ou -C<sub>m<sub>1</sub></sub>H<sub>2m<sub>1</sub></sub>-O- où m<sub>1</sub> est un entier égal à 1; 2; 3; 4 ;
- 20 - p<sub>1</sub> est un entier égal à 0; 1; 2; 3; 4; 5 ;
- les radicaux R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou un radical de formule :



où  $R_{14}$  est un radical alkyle en  $C_1-C_5$ .

-  $R_2$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  linéaire ou ramifié ou un radical alkoxy en  $C_1-C_4$  ;

5 -  $R_3$  et  $R_4$  , identiques ou différents désignent un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{20}$  ;

-  $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical phényle éventuellement substitué par un halogène ou par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un radical alkoxy en  $C_1-C_4$  ;

10 -  $R_6$  est un radical alkyle en  $C_1-C_8$  linéaire ou ramifié, alkoxy en  $C_1-C_3$  étant entendu que, dans ce dernier cas, deux  $R_6$  adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone, OH,  $NHCOCH_3$  ou  $NH_2$ ,

15 -  $R_7$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , un radical de formule :  $-(CH_2CHR_5-O)_{n_1}R_8$  où  $n_1$  est un nombre de 1 à 16, ou bien un radical de structure  $-CH_2-CH-(OH)-CH_2OT_1$  avec  $R_8$  et  $T_1$  ayant la même signification indiquée ci-dessus.

-  $Z$  représente l'oxygène, le soufre,  $-NH-$  ou  $-NR_3-$  avec  $R_3$  représentant un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$  linéaire ou ramifié;

20 -  $p$  est 0, 1, 2 ou 3,

$A_1$  peut également être un halogène, un radical  $-N(R_3)_2$ , les deux  $R_3$  pouvant former ensemble un cycle de 4 ou 5 atomes de carbone, ou un groupe  $-OR_3$ ,  $R_3$  ayant la même définition qu'au dessus.

25 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le dérivé de 1,3,5-triazine répond à la formule (I) dans laquelle les  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont de formule (II) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

30 - l'un des groupements  $X_a-R_a$  représente le radical  $-NH-R_a$  avec  $R_a$  choisi parmi : un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical de formule (X), (XI) ou (XII) ci-dessus dans lesquelles :

-  $B$  est un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

-  $R_9$  est le radical méthyle ;

5 - les 2 autres  $X_a-R_a$  représentent le radical  $-O-R_a$  avec  $R_a$ , identiques ou différents choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou hydroxyalkyles; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical de formule (X), (XI) ou (XII) ci-dessus dans lesquelles :

- B est un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;

-  $R_9$  est le radical méthyle.

10 4. Composition selon la revendication 2 telle que la 1,3,5-triazine répond à la formule (I) dans laquelle les  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont de formule (II) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

15 - un ou deux  $X_a-R_a$  représente le radical  $-NH-R_a$ , avec  $R_a$  choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical de formule (X), (XI) ou (XII) ci-dessus dans lesquelles :

- B est un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;

-  $R_9$  est le radical méthyle ;

20 le ou les deux autres  $X_a-R_a$  étant le radical  $-O-R_a$  avec  $R_a$ , identiques ou différents choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou hydroxyalkyles; un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{18}$ ; un radical cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en  $C_1-C_4$ ; un radical de formule (X), (XI) ou (XII) ci-dessus dans lesquelles :

- B est un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;

-  $R_9$  est le radical méthyle.

30 5. Composition selon la revendication 4 telle que la 1,3,5-triazine est la 2-[(p-(tertiobutylamido)anilino)]-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)]-1,3,5-triazine.

6. Composition selon la revendication 2, telle que la 1,3,5-triazine répond à la formule (I) dans laquelle les  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont de formule (II) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

-  $X_a$  sont identiques et représentent l'oxygène;  
 -  $R_a$ , identiques ou différents et représentent un radical alkyle en  $C_6-C_{12}$  ou un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylé.

5           7. Composition selon la revendication 6 telle que la 1,3,5-triazine est la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine.

10           8. Composition selon la revendication 2 telle que la 1,3,5-triazine répond à la formule (I) dans laquelle les  $A_1$  et  $A_2$  sont de formule (III) et  $A_3$  est de formule (IX) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :  $R_1$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_3-C_{18}$  ; un radical alcényle en  $C_2-C_{18}$  ou bien un reste de formule  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-OT_1$  où  $T_1$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ;  $R_7$  désigne un atome  
 15 d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ .

9. Composition selon la revendication 8 telle que la 1,3,5-triazine est la 2,4-bis {[4-2-éthyl-hexyloxy]-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine.

20           10. Composition selon la revendication 2 telle que la 1,3,5-triazine répond à la formule (I) dans laquelle les  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sont de formules (VII) à (XI).

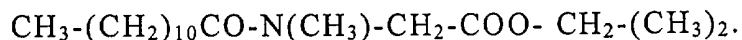
11. Composition selon la revendication 10 telle que la 1,3,5-triazine est choisie dans le groupe formé par

- 25           - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine,  
             - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle))-s-triazine,  
             - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle))-6-chloro-s-triazine,  
 30           - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de di(2-éthylhexyle))-6-(4'-aminobenzoate de 2-éthylhexyle)-s-triazine,  
             - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-butoxy-s-triazine,

- la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-6-(2-éthylhexylamino)-s-triazine,
- la 2,4-bis-(4'-aminobenzylidène camphre)-6-(2-éthylhexylamino)-s-triazine,
- 5 - la 2,4-bis-(4'-aminobenzylidène camphre)-6-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
- 10 - la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris( $\alpha$ -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.
- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl)phenylamino]-s-triazine,
- 15 - 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl)phénylamino]-s-triazine.

12. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que l'ester d'acide aminé et le N-lauroylsarcosinate d'isopropyle

20



13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend dans un milieu physiologiquement acceptable de 0,05 à 15%, de préférence de 0,1 à 10 % de dérivé de 1,3,5-triazine en poids par rapport au poids total de la composition.

25

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend dans un milieu physiologiquement acceptable de 0,1 à 50 %, de préférence de 1 à 30 % de dérivé d'ester N-acylés d'acide aminé en poids par rapport au poids total de la composition.

30

15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition cosmétique qui

contient outre le dérivé 1,3,5 triazine au moins un autre filtre organique, complémentaire, actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B.

5 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le ou les filtres UV organiques sont choisis parmi les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés cinnamiques, les anthranilates ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de 10 benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-hydroxyphényl benzotriazole, les polymères filtres et silicones filtres, ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène et les 4,4-diarylbutadiènes.

15 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les filtres UV organiques sont choisis parmi les composés suivants :

- Ethylhexyl Salicylate,
- Octocrylene,
- 20 - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- 4-Methylbenzylidene camphor,
- Benzimidazilate,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,.
- Benzophenone-3,
- 25 - Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- Methylene bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
- Drometrisole Trisiloxane
- et leurs mélanges.

30 18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des nacres, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de

titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

5 20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant  
choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les émulsionnants, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les silicones, les  $\alpha$ -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents  
10 répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les antiinflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.

15 21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme, d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type eau-dans huile, de type huile-dans-eau, d'une crème, ou d'une émulsion triple (E/H/E ou  
20 H/E/H), d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

25 22. Composition selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.

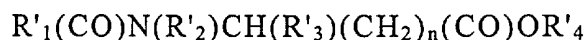
30 23. Composition selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.

24. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications précédentes dans ou pour la fabrication de

compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des lèvres et/ou des phanères contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

5 25. Procédé de traitement cosmétique caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères une composition selon l'une des revendications 1 à 21.

26. Utilisation d'au moins un ester N-acylés d'acide aminé de formule



10

dans laquelle :

n est un entier égal à 0, 1 ou 2,

R'<sub>1</sub> représente un radical alkyle ou alcényle en C<sub>5</sub> à C<sub>21</sub>, linéaire ou ramifié,

15

R'<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>,

R'<sub>3</sub> représente un radical choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>,

20

R'<sub>4</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> linéaire ou ramifié, ou un radical alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> linéaire ou ramifié ou un reste stérol dans des compositions anti-solaires contenant un dérivé de 1,3,5-triazine en vue d'améliorer le facteur de protection solaire de cette composition.

25



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 605912  
FR 0108426

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		
D,Y	EP 0 928 608 A (AJINOMOTO KK) 14 juillet 1999 (1999-07-14) * page 6, ligne 17 - ligne 30; revendications 1-3,5 *	1,24	A61K7/42
D,Y	EP 0 863 145 A (HOFFMANN LA ROCHE) 9 septembre 1998 (1998-09-09) * revendications 1,8-10 *	1,24	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29 février 1996 (1996-02-29) & JP 07 277937 A (AJINOMOTO CO INC), 24 octobre 1995 (1995-10-24) * abrégé *	1,24-26	
A	EP 0 913 390 A (AJINOMOTO KK) 6 mai 1999 (1999-05-06) * revendications 1,4 *	1	
D,A	EP 1 044 676 A (AJINOMOTO KK) 18 octobre 2000 (2000-10-18) * revendications 1,6 *	1,25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	EP 0 766 959 A (OREAL) 9 avril 1997 (1997-04-09) * page 5, ligne 16; revendications 1,9-12 *	1,24-26	A61K
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29 octobre 1999 (1999-10-29) & JP 11 189522 A (AJINOMOTO CO INC), 13 juillet 1999 (1999-07-13) * abrégé *	1	
	--- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 mai 2002		Voyiazoglou, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

3

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 605912  
FR 0108426

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 813 861 A (HENKEL KGAA) 29 décembre 1997 (1997-12-29) * revendications 1,3,4,10 * ---	1,24	
A	EP 1 034 778 A (BEIERSDORF AG) 13 septembre 2000 (2000-09-13) * revendications 1,4 * -----	1,24	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 mai 2002		Voyiazoglou, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

3

EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0108426 FA 605912**

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 03-05-2002  
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
EP 0928608	A	14-07-1999	JP 11246841 A JP 11240828 A EP 0928608 A2 JP 2000007942 A	14-09-1999 07-09-1999 14-07-1999 11-01-2000
EP 0863145	A	09-09-1998	EP 0863145 A2 AU 735412 B2 AU 5541998 A BR 9800799 A CN 1192441 A JP 10251273 A NO 980841 A US 5976512 A	09-09-1998 05-07-2001 03-09-1998 14-03-2000 09-09-1998 22-09-1998 04-09-1998 02-11-1999
JP 07277937	A	24-10-1995	AUCUN	
EP 0913390	A	06-05-1999	EP 0913390 A2 JP 11241093 A	06-05-1999 07-09-1999
EP 1044676	A	18-10-2000	JP 2000355531 A EP 1044676 A2	26-12-2000 18-10-2000
EP 0766959	A	09-04-1997	FR 2739555 A1 AT 173611 T AU 697289 B2 AU 6991396 A BR 9606664 A CA 2208110 A1 DE 69601023 D1 DE 69601023 T2 DK 766959 T3 EP 0766959 A1 ES 2127610 T3 WO 9712590 A1 GR 3029316 T3 JP 3014459 B2 JP 11503174 T KR 248321 B1 PL 320500 A1 RU 2138245 C1 US 5772987 A	11-04-1997 15-12-1998 01-10-1998 28-04-1997 30-09-1997 10-04-1997 07-01-1999 15-04-1999 23-06-1999 09-04-1997 16-04-1999 10-04-1997 28-05-1999 28-02-2000 23-03-1999 15-03-2000 13-10-1997 27-09-1999 30-06-1998
JP 11189522	A	13-07-1999	AUCUN	
EP 0813861	A	29-12-1997	DE 19624455 A1 EP 0813861 A2	08-01-1998 29-12-1997

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0108426 FA 605912**

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 03-05-2002

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
EP 1034778 A	13-09-2000	DE 19910477 A1	14-09-2000
		EP 1034778 A2	13-09-2000
		JP 2000309520 A	07-11-2000
-----			