(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 149 778***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **23 06215**

(51) Int Cl[8] : ***A 61 K 8/37*** *(2023.01), A 61 K 8/81, A 61 Q 19/00, 5/00*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 16.06.23.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 20.12.24 Bulletin 24/51.

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

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

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *L'OREAL S.A.* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** BIETTE Lorene et SOUDANI Salahddine.

(73) **Titulaire(s) :** L'OREAL S.A..

(54) **Composition comprenant au moins 1 % en poids d'acide ascorbique et un polymère lipophile convenablement sélectionné.**

(57) TITRE :: Composition comprenant au moins 1 % en poids d'acide ascorbique et un polymère lipophile convenablement sélectionné

La présente invention concerne une composition, et en particulier une composition cosmétique ou dermatologique, comprenant au moins 1 % en poids par rapport au poids total de la composition d'acide ascorbique et au moins un polymère lipophile convenablement sélectionné, ainsi que l'utilisation de la dite composition dans les domaines cosmétique et dermatologique, en particulier pour le soin, le traitement des matières kératiniques, et notamment pour le soin, la protection et/ou le maquillage de la peau du corps ou du visage, ou pour le soin des cheveux.

FR 3 149 778 - A1

Description

Titre de l'invention : Composition comprenant au moins 1 % en poids d'acide ascorbique et un polymère lipophile convenablement sélectionné

[0001] La présente invention concerne une composition, et en particulier une composition cosmétique ou dermatologique, comprenant au moins 1 % en poids par rapport au poids total de la composition d'acide ascorbique et au moins un polymère lipophile convenablement sélectionné, ainsi que l'utilisation de la dite composition dans les domaines cosmétique et dermatologique, en particulier pour le soin, le traitement des matières kératiniques, et notamment pour le soin, la protection et/ou le maquillage de la peau du corps ou du visage, ou pour le soin des cheveux.

Domaine technique

[0002] Dans les applications cosmétiques, il est courant d'ajouter l'acide ascorbique (vitamine C) comme actif régénérant de la peau grâce à la stimulation de la synthèse de collagène responsable de la fermeté de la peau, ou encore comme dépigmentant, car cette vitamine diminue la production de mélanine responsable des taches brunes. L'acide ascorbique est connu également pour ses propriétés anti-oxydantes.

[0003] Cependant, lorsque l'acide ascorbique est introduit en milieu aqueux (comme les émulsions ou les sérums) à des taux importants (i.e. par exemple supérieurs à 1 % en poids, de préférence supérieurs à 5 % en poids), sa formulation est difficile à réaliser, car il se déstabilise et change de couleur de façon drastique.

[0004] C'est pourquoi on trouve sur le marché des compositions aqueuses de type sérum ou solution, qui comprennent de l'acide ascorbique sous forme de poudre à solubiliser de façon extemporanée. L'inconvénient de ce type de produits est que la vitamine C finit par se dégrader dans le milieu aqueux. Ces produits perdent ainsi de leur attrait car les consommatrices préfèrent, pour des raisons de praticité, des sérums sans manipulation préalable, avec la garantie d'une stabilité de couleur et sans dégradation chimique.

[0005] De plus, l'introduction de vitamine C à fort taux dans une composition cosmétique peut conduire à la déstabilisation de la formule, par exemple lorsque celle-ci se présente sous la forme d'une émulsion, un déphasage avec relargage de la phase huileuse peut être observé.

[0006] Ainsi, il existe un besoin pour une composition cosmétique comprenant de l'acide ascorbique qui soit stable, i.e. qui reste de la même couleur qu'à l'origine (blanc en général) et de la même texture, et qui ne dégrade pas l'actif.

[0007] De manière surprenante, la Demanderesse a mis en évidence que l'utilisation d'un ou plusieurs polymères lipophiles convenablement sélectionnés permet d'améliorer la

stabilité dans le temps et en température des compositions comprenant de l'acide ascorbique, alors même que cet actif est utilisé à de fortes concentrations.

[0008] Par ailleurs, le marché de la photoprotection quotidienne est en pleine expansion. De plus en plus de produits hybrides assurant un soin de la peau et une protection à SPF 15-20 sont lancés mais il reste le défi d'avoir des valeurs de SPF plus élevées, par exemple supérieures ou égales à 30, voire supérieures ou égales à 50, avec une sensorialité agréable pour une application quotidienne. L'univers du soin de la peau reste très différent du domaine de la photoprotection au niveau de l'expérience consommateur, ce qui augmente la complexité du développement formulatoire.

[0009] On recherche donc à avoir des produits de soin avec une protection solaire élevée tout en gardant les codes sensoriels du soin de la peau : Aspect, texture, consistance, sensoriel.

[0010] En effet, on sait que les radiations lumineuses de longueur d'ondes comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain. Les rayons de longueur d'ondes plus particulièrement comprises entre 280 et 320 nm, connues sous la dénomination UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel.

[0011] Pour ces raisons, ainsi que pour des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau : il convient donc de filtrer le rayonnement UV-B. On sait également que les rayons UV-A, de longueur d'ondes comprise entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement cutané prématuré.

[0012] Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques, telles que la conservation de l'élasticité naturelle de la peau, par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

[0013] Dans le but d'assurer une protection de la peau et des matières kératiniques contre le rayonnement UV, on ajoute dans les compositions cosmétiques des filtres organiques, actifs dans l'UV-A et actifs dans l'UV-B.

[0014] De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection de la peau ont été proposées à ce jour. Ces compositions contiennent généralement, dans un support liquide émulsionné (de préférence émulsion huile-dans-eau), une ou plusieurs molécules organiques, capables d'absorber le rayonnement ultraviolet, solubles dans la phase huileuse et/ou aqueuse. L'utilisation de pigments minéraux d'oxyde métallique

comme le dioxyde de titane dans de telles compositions solaires est de plus en plus fréquente car ces particules, invisibles à l'œil nu grâce à leur petite taille, permettent d'augmenter l'indice de protection des compositions les contenant.

[0015] Il est également connu que des forts taux de filtres sont nécessaires pour atteindre de hauts niveaux d'efficacité filtrante.

[0016] Or, des taux élevés en filtres UV ne se prêtent pas à une élaboration aisée de compositions dotées d'une texture stabilisée et agréable.

[0017] Ainsi, les formulations à fort pouvoir filtrant présentent généralement des aspects sensoriels inconfortables voire désagréables masquant la fraîcheur et le confort des formules. En particulier, le point faible des formulations photoprotectrices de haut indice de protection est souvent une sensation importante de gras et de collant, et donc un manque de légèreté des textures obtenues, mais aussi un aspect blanc à l'application et donc non invisible sur la peau.

[0018] Par ailleurs, l'introduction de filtres UV à haute teneur provoque généralement des problèmes de déstabilisation. Cette instabilité peut même parfois provoquer un déphasage de l'émulsion et/ou une perte de viscosité de la composition, rendant la formulation inefficace voire inutilisable.

[0019] L'un des inconvénients majeurs de ces compositions photo-protectrices contenant des filtres organiques et/ou des filtres minéraux, réside dans la difficulté de concilier une bonne stabilité du produit, une facilité d'application du produit, une protection solaire efficace, et une bonne cosméticité, par exemple un touché frais et non collant.

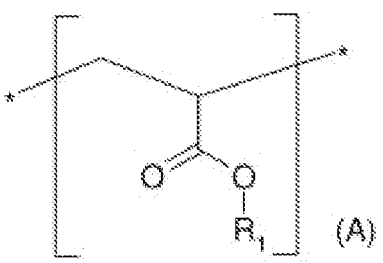
[0020] La Demanderesse a découvert de manière surprenante qu'une composition comprenant au moins 1 % en poids, de préférence au moins 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'acide ascorbique, au moins un polymère lipophile convenablement sélectionné, et au moins un filtre UV présente une stabilité améliorée, une bonne efficacité de filtration solaire, une bonne cosméticité et de bonnes propriétés filmogènes.

Exposé de l'invention

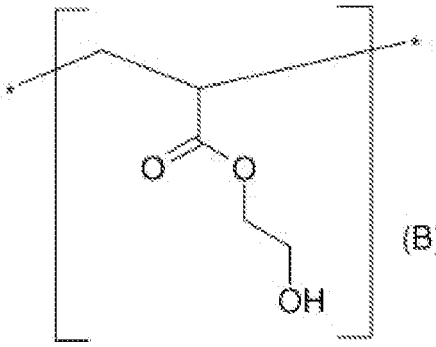
[0021] La présente invention a pour objet une composition, et en particulier une composition cosmétique ou dermatologique, comprenant :

a) au moins 1 % en poids, de préférence au moins 5% en poids d'acide ascorbique par rapport au poids total de composition ; et

b) au moins un polymère lipophile comprenant des unités monomériques de formule (A) et (B) :



(A)



(B)

dans lesquelles :

R1, indépendamment les uns des autres, sont choisis parmi les radicaux alkyle ou alcényle ;

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

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

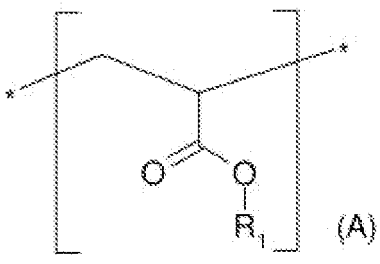
la somme du total des unités A et B est d'au moins 95 % en poids du poids total du polymère.

[0022] La présence dans la composition conforme à l'invention d'au moins polymère acrylique lipophile convenablement sélectionné lui confère une bonne stabilité dans le temps et en température, alors même que les quantités en acide ascorbique sont élevées.

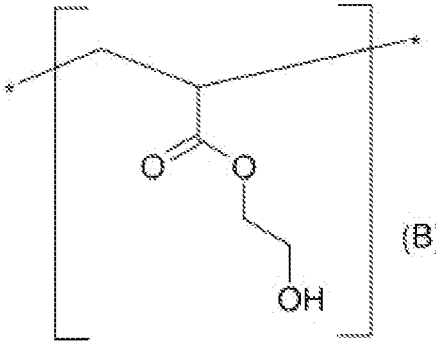
[0023] La présente invention a également pour objet une composition, et en particulier une composition cosmétique ou dermatologique, comprenant :

a) au moins 1 % en poids, de préférence au moins 5% en poids d'acide ascorbique par rapport au poids total de composition ; et

b) au moins un polymère lipophile comprenant des unités monomériques de formule (A) et (B) :



(A)



(B)

dans lesquelles :

R1, indépendamment les uns des autres, sont choisis parmi les radicaux alkyle ou alcényle ;

avec au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux choisis parmi les radicaux stéaryle et béhényle, le pourcentage en poids se rapportant à la somme de tous les groupes R1 présents dans le polymère ;
le ratio pondéral de la somme de toutes les unités acrylate d'hydroxyéthyle sur la somme de toutes les unités acrylates portant le groupe R1 va de 1 :30 à 1 : 1 ; et
la somme du total des unités A et B est d'au moins 95 % en poids du poids total du polymère ; et

[0024] c) au moins un filtre UV.

[0025] Contre toute attente, les inventeurs ont constaté que la mise en œuvre, dans une composition cosmétique, d'un filtre UV, d'un fort taux d'acide ascorbique, et d'un polymère acrylique lipophile convenablement sélectionné, permet d'accéder à une composition facile à étaler, à fort pouvoir photo-protecteur et qui soit néanmoins stabilisée dans le temps, présentant par ailleurs de bonnes propriétés cosmétiques telles qu'un pouvoir rafraichissant et une texture non grasse et non collante.

[0026] L'invention a également pour objet, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'une composition telle que celles qui sont définies ci-dessus, pour le soin des matières kératiniques, en particulier de la peau du corps et/ou du visage.

[0027] L'invention a également pour objet, selon encore un autre de ses aspects, un procédé cosmétique non thérapeutique de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, en particulier de la peau du corps et/ou du visage, comprenant au moins l'application sur lesdites matières kératiniques, d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

[0028] Elle concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant l'application sur la surface de la matière kératinique d'au moins une composition cosmétique telle que définie précédemment.

[0029] Elle concerne également un procédé cosmétique non-thérapeutique pour prévenir et/ou traiter les signes du vieillissement d'une matière kératinique comprenant l'application sur la surface de la matière kératinique d'au moins une composition cosmétique telle que définie précédemment.

[0030] La composition conforme à l'invention présente une bonne stabilité. Cette stabilité peut être évaluée macroscopiquement et/ou microscopiquement, après stockage durant 24 heures, une semaine, un mois, ou deux mois, à température ambiante (25 °C), à 4 °C, à 45 °C, ou à 55 °C. Une composition stable conserve généralement son agrément et sa signature sensorielle à l'application au cours du temps. Plus précisément, la stabilité d'une composition peut s'évaluer qualitativement par exemple par l'absence de phénomène de déphasage ou d'apparition de cristaux, ou quantitativement à travers le suivi de l'évolution de paramètres tels que la viscosité ou le pH.

[0031] Par « stable dans le temps » selon la présente invention, on entend une composition qui après 1 mois, de préférence après 2 mois, de stockage à une température allant de 4 à 45 °C ne présente que peu de changements macroscopiques tels que des changements de couleur, d'odeur, de viscosité, de pH, ainsi que de faibles variations d'aspect microscopique.

[0032] Dans le cadre de l'invention, l'efficacité filtrante est évaluée à partir de l'évaluation du SPF et de l'UVAPF.

[0033] Au sens de la présente invention, on entend par « *SPF* » (Sun Protection Factor en langue anglaise) : le facteur de protection solaire, qui mesure le niveau de protection contre les UVB. La valeur du SPF correspond au rapport entre la durée minimale qu'il faut pour obtenir un coup de soleil avec une composition photo-protectrice et celle sans produit. Plus précisément, le terme « *SPF* » est défini dans l'article *A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum*, J. Soc. Cosmet. Chem., 40, 127-133 (Mai/Juin 1989).

[0034] L'évaluation du SPF (Sun Protection Factor) peut être réalisée in vitro au spectrophotomètre Labsphere®. La plaque est le matériel sur lequel est appliquée la composition photo-protectrice. Pour ce protocole, les plaques de polyméthylméthacrylate (PMMA) se sont avérées idéales. Un protocole particulier est en cours d'agrément ISO sous le nom ISO Committee Draft 23675.

[0035] L'évaluation du facteur de protection Sun Protection Factor (SPF) des compositions peut également être effectuée in-vivo selon le protocole ISO 24444 : 2019 « Cosmetics-Sun protection test methodes-In-vivo determination of the sun protection factor (SPF) ».

[0036] Au sens de la présente invention, on entend par UVAPF l'indice caractérisant la protection vis à vis des UVA. En particulier, cet indice peut être mesuré in vivo selon la méthode « PPD » (Persistent Pigment Darkening en langue anglaise), protocole ISO-24442 : 2022, par la couleur de la peau observée 2 à 4 heures après une exposition aux UVA. L'évaluation de la protection vis à vis des UVA peut également être mesurée in vitro au spectrophotomètre Labsphere®. La plaque est le matériel sur lequel est appliquée la composition solaire. Pour ce protocole, les plaques de polyméthylméthacrylate (PMMA) se sont avérées idéales. Le protocole ISO 24443 : 2021 décrit une telle méthode in vitro.

[0037] D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

[0038] La composition selon l'invention est destinée à une application topique et contient donc un milieu physiologiquement acceptable. On entend ici par « milieu physiologiquement acceptable » un milieu compatible avec les matières kératiniques.

[0039] Dans le cadre de la présente invention, on entend notamment par « matière ké-

ratinique » la peau, le cuir chevelu, les fibres kératiniques telles que les cils, les sourcils, les cheveux, et les poils, les ongles, les muqueuses telles que les lèvres, et plus particulièrement la peau et les muqueuses (corps, visage, contour des yeux, paupières, lèvres, de préférence corps, visage et lèvres).

[0040] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de … à … ».

[0041] Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».

[0042] Par « prévenir » ou « prévention », on entend selon l'invention le fait de réduire le risque de survenue ou de ralentir la survenue d'un phénomène donné, à savoir, selon la présente invention, les signes du vieillissement d'une matière kératinique.

[0043] Par « filtre organique UVA » on entend toute molécule chimique organique capable d'absorber au moins les rayonnements UVA dans la gamme des longueurs d'onde comprise entre 320 et 400 nm ; ladite molécule pouvant également absorber en plus les rayonnements UVB dans la gamme des longueurs d'onde comprise entre 280 et 320 nm.

[0044] Par « filtre organique UVB », on entend toute molécule chimique organique capable d'absorber exclusivement les rayonnements UVB dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm.

[0045] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition se présente sous la forme d'une émulsion.

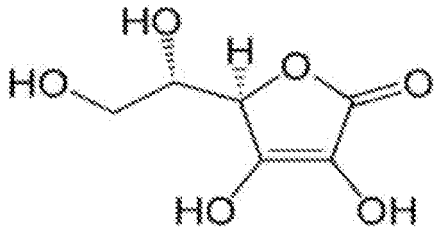
[0046] Par « émulsion », on entend toute composition macroscopiquement homogène stable cinétiquement comprenant au moins deux phases non-miscibles entre elles ; l'une étant la phase continue dispersante et l'autre étant dispersée dans ladite phase continue sous forme de gouttelettes. Les deux phases peuvent être stabilisées cinétiquement par au moins un système émulsionnant comprenant en général au moins un tensioactif émulsionnant.

[0047] On distingue les émulsions de type huile-dans-eau dites « directes » constituées d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse des émulsions du type eau-dans-huile appelées inverses constituées d'une phase continue dispersante huileuse et d'une phase discontinue dispersée aqueuse. Il existe également des émulsions multiples comme les émulsions eau-dans-huile-dans-eau ou huile-dans-eau-dans-huile.

Description détaillée de l'invention

Acide ascorbique

[0048] L'acide ascorbique au sens de l'invention correspond de préférence à l'acide L-ascorbique, ou vitamine C. Elle a pour structure la formule (I) :

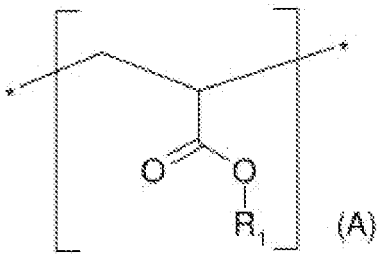


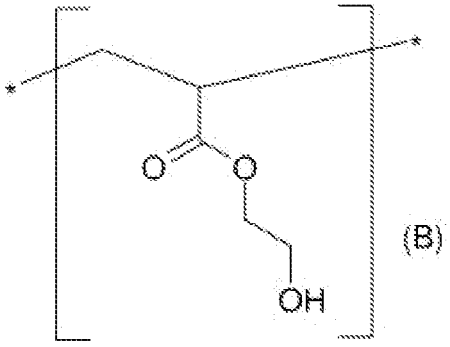
[0049] La composition selon l'invention comprend au moins 1 % en poids d'acide ascorbique par rapport au poids total de la composition, de préférence au moins 5 % en poids, et plus préférentiellement au moins 7 % en poids.

[0050] De préférence, la composition comprend de 1 % à 30 % en poids d'acide ascorbique, de préférence de 5 % à 25 % en poids, plus préférentiellement de 7 % à 20 % en poids, et encore plus préférentiellement de 8 % à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Polymères lipophiles

[0051] La composition conforme à l'invention comprend au moins un polymère lipophile comprenant des unités monomériques de formule (A) et (B) :





dans lesquelles :

R1, indépendamment les uns des autres, sont choisis parmi les radicaux alkyle ou alcényle ;

[0052] avec au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux choisis parmi les radicaux stéaryle et béhényle, le pourcentage en poids se rapportant à la somme de tous les groupes R1 présents dans le polymère ;

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

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

[0053] De préférence, R1 consiste en des radicaux alkyle, de préférence en des radicaux alkyle en C16-C22, et plus préférentiellement en des radicaux stéaryle (en C18) ou en des radicaux béhényle (en C22).

[0054] De préférence, au moins 70 % en poids des groupes R1 sont des radicaux stéaryle ou béhényle, préférentiellement au moins 80 % en poids, et plus préférentiellement au moins 90 % en poids.

[0055] Selon un mode de réalisation préféré, tous les groupes R1 sont des radicaux béhényle.

[0056] Selon un autre mode de réalisation préféré, tous les groupes R1 sont des radicaux stéaryle.

[0057] De préférence, ledit ratio pondéral va de 1:15 à 1:1, préférentiellement va de 1:10 à 1:4.

[0058] Avantageusement, les unités polymériques présentes dans le polymère consistent en les unités (A) et (B) décrites précédemment.

[0059] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polymère a un poids moléculaire moyen en nombre Mn allant de 2 000 à 9 000 g/mol, de préférence allant de 5 000 à 9000 g/mol. Le poids moléculaire moyen en nombre peut être mesuré avec la méthode de chromatographie par perméation de gel, par exemple selon la méthode décrite dans l'exemple ci-après.

[0060] De préférence, le polymère a une température de fusion allant de 40 °C à 70 °C, et préférentiellement allant de 45 °C à 67 °C. La température de fusion est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC : Differential Scanning Calorimetry), par exemple selon la méthode décrite dans l'exemple ci-après.

[0061] Selon un premier mode de réalisation, lorsque le polymère est tel qu'au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux stéaryle, alors le polymère a généralement un point de fusion allant de 40 à 60 °C, et préférentiellement allant de 45 à 55 °C.

[0062] Selon un deuxième mode de réalisation, lorsque le polymère est tel qu'au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle, alors le polymère a généralement un point de fusion allant de 60 à 70 °C, et préférentiellement allant de 63 à 67 °C.

[0063] Le polymère utilisé selon l'invention peut être préparé par polymérisation de monomère de formule CH2=CH-COO-R1, R1 ayant la signification décrite précédemment, et d'acrylate de 2-hydroxyéthyle.

[0064] La polymérisation peut être conduite selon les méthodes connues, telle que polymérisation en solution ou en émulsion.

[0065] La polymérisation est par exemple décrite dans le document US 2007/0264204.

[0066] Le ou les polymères lipophiles utilisés dans le cadre de l'invention et tels que décrits précédemment peuvent être présents dans la composition en une quantité de matière active allant de 0,05 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids, et mieux de 0,2 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Filtres UV

[0067] Selon un mode de réalisation particulier, la composition conforme à l'invention comprend au moins un filtre UV.

[0068] Le ou les filtres UV peuvent être choisis parmi les filtres UV organiques lipophiles, les filtres UV organiques hydrophiles et les filtres UV inorganiques.

Filtres UV organiques lipophiles

[0069] Par "filtre organique lipophile" on entend tout composé organique cosmétique ou dermatologique filtrant les radiations UV susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire dans une phase grasse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase grasse liquide.

[0070] Les filtres organiques lipophiles sont notamment choisis parmi les composés cinnamiques ; les composés anthranilates ; les composés salicyliques ; les composés dibenzoylméthane ; les composés benzylidène camphre ; les composés benzophénone ; les composés β,β-diphénylacrylate ; les composés triazine ; les composés benzotriazole ; les composés benzalmalonate notamment ceux cités dans le brevet US5624663 ; les dérivés de benzimidazole ; les composés imidazolines ; les composés bis-benzoazolyle tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US5,237,071, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les composés benzoxazole tels que décrits dans les demandes de brevet EP0832642, EP1027883, EP1300137 et DE10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d'α-alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les composés 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 et leurs mélanges.

[0071] De préférence, le ou les filtres organiques lipophiles sont choisis parmi les composés salicyliques ; les composés dibenzoylméthane ; les composés benzylidène camphre ; les composés benzophénone ; les composés triazine ; les composés benzotriazole ; et leurs mélanges.

[0072] Comme exemples d'agents photoprotecteurs organiques lipophiles, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI et/ou leur nom chimique.

[0073] <u>Composés cinnamiques :</u>

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial PARSOL® MCX par la société DSM Nutritional Products ;

Isoamyl p-Methoxycinnamate vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN E 1000 ® par la société Symrise,

[0074] <u>Composés dibenzoylméthane :</u>

Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial

PARSOL® 1789 par la société DSM Nutritional Products,

[0075] Composés salicyliques :

Homosalate vendu sous le nom « Parsol® HMS » par la société DSM Nutritional Products,

Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN® OS » par la société Symrise,

[0076] Composés β,β-diphénylacrylate :

Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL® N 539 T » par la société BASF,

[0077] Composés benzophénone :

Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL® M 40 » par la société BASF,

Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate vendu sous le nom commercial « UVINUL® A Plus » ou en mélange avec l'ethylhexyl methoxycinnamate sous le nom commercial « UVINUL® A Plus B » par la société BASF,

[0078] Composés benzylidène camphre :

4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX® 6300 » par la société MERCK,

[0079] Composés phenyl benzotriazole :

Drometrizole Trisiloxane fabriqué sous le nom « MEXORYL® XL » par la société NOVEAL,

[0080] Composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) :

Methylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol notamment sous forme solide comme le produit vendu sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 ® » par la société FAIRMOUNT CHEMICAL,

[0081] Composés triazine :

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

- Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine vendu sous le nom commercial « Parsol Shield® » par la société DSM et sous le nom commercial «TINOSORB® S » par la société BASF,

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

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

- les filtres triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles décrits dans le brevet US6,225,467, la demande WO2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symetrical Triazine De-

rivatives » IP.COM IPCOM000031257 Journal , INC WEST HENRIETTA, NY, US (20 septembre 2004),

[0082] Composés anthraniliques :

Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN® MA » par la société Symrise,

[0083] Composés benzalmalonate :

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

[0084] Selon un mode de réalisation particulier, la composition conforme à l'invention comprend le Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine.

Filtres UV organiques hydrophiles

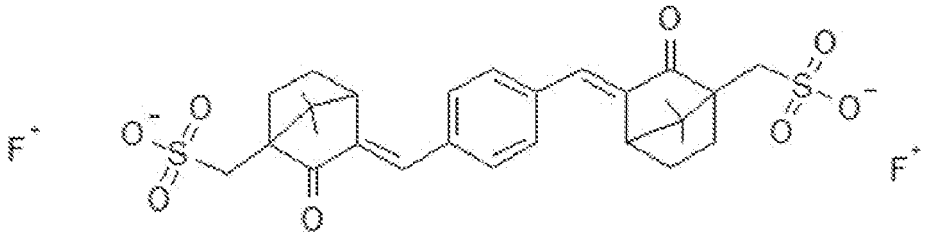
[0085] Par filtre UV organique hydrophile, on entend, au sens de la présente invention un filtre UV organique hydrosoluble ou un filtre UV organique hydrodispersible.

[0086] Par « filtre organique hydrosoluble », on entend tout filtre organique capable d'être totalement dissous sous forme moléculaire dans une phase aqueuse liquide, ou d'être dissous sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase aqueuse liquide.

[0087] Par « filtre organique hydrodispersible », on entend tout filtre organique capable de former dans une phase aqueuse liquide une suspension homogène de particules de taille moyenne en volume inférieure à 100 microns. La taille moyenne en volume est déterminée par granulométrie à diffraction laser.

[0088] Parmi les filtres UVA organiques hydrosolubles utilisables selon la présente invention, on peut citer l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) et ses différents sels, décrits notamment dans les demandes de brevets FR-A-2528420 et FR-A-2639347. On peut notamment citer l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) tel que celui qui est fabriqué sous le nom « MEXORYL® SX » par la société NOVEAL.

[0089] Ces filtres répondent à la formule générale (II) suivante :



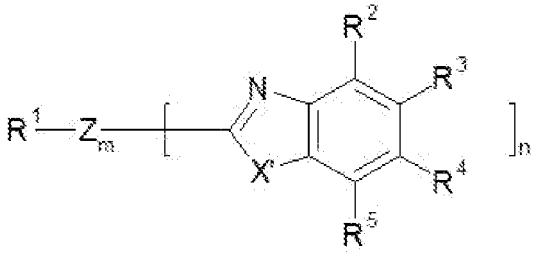
dans laquelle, F désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou encore un radical $NH(R_1)_3^+$ dans lequel les radicaux R_1, qui peuvent être identiques ou différents,

désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1 à C_4, ou encore un groupement Mn+, Mn+ désignant un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4, Mn+ désignant de préférence un cation métallique choisi parmi Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+} et Zr^{4+}. Il est bien entendu que les composés de formule (I) ci-dessus peuvent donner lieu à l'isomère "cis-trans" autour d'une ou plusieurs double(s) liaison(s) et que tous les isomères rentrent dans le cadre de la présente invention.

[0090] Parmi les filtres UVA organiques hydrosolubles utilisables selon la présente invention, on peut également citer les composés comportant au moins deux groupes benzoazolyle à groupes sulfoniques tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0669323.

[0091] Ils sont décrits et préparés selon les synthèses indiquées dans le brevet US 2,463,264 ainsi que dans la demande de brevet EP-A-0669323.

[0092] Les composés comportant au moins deux groupes benzoazolyle conformes à l'invention répondent à la formule générale (III) suivante :

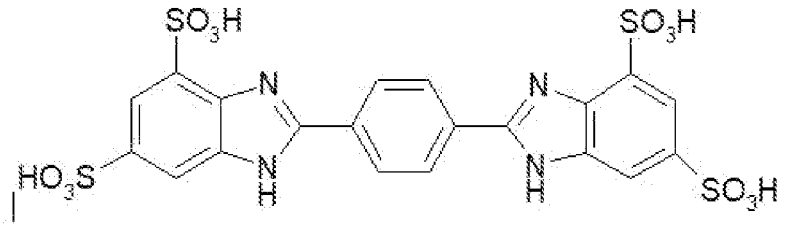


dans laquelle :

- Z représente un reste organique de valence (1 + n) comportant une ou plusieurs doubles liaisons placées de telle sorte que qu'elle complète le système de doubles liaisons d'au moins deux groupes benzoazolyle tels que définis à l'intérieur des crochets pour former un ensemble totalement conjugué ;
- X' désigne S, O ou NR^6 ;
- R^1 désigne un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_{18}, un alcoxy en C_1 à C_4, un aryle en C_5 à C_{15}, un acyloxy en C_2 à C_{18}, un groupe SO_3Y ou COOY ;
- les radicaux R^2, R^3, R^4 et R^5, identiques ou différents, désignent un groupe nitro ou un radical R^1 ;
- R^6 désigne un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_4 ou un hydroxyalkyle en C_1 à C_4 ;
- Y désigne un atome d'hydrogène, Li, Na, K, NH_4, 1/2Ca, 1/2Mg, 1/3Al ou un cation résultant de la neutralisation d'un groupe acide libre par une base azotée organique ;
- m est 0 ou 1 ;

- n est un nombre de 2 à 6 ;
- l est un nombre de 1 à 4 ;
- sous réserve que l + n ne dépasse pas la valeur 6.

[0093] Parmi ces composés on préfèrera tout particulièrement l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phènylèn-3,3',5,5'-tétrasulfonique (nom INCI : Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate) ou l'un de ses sels de structure (IV) suivante vendu notamment sous la dénomination de « NEO HELIOPAN® AP » par la société Symrise :



[0094] De préférence, le filtre hydrosoluble capable d'absorber les UVA est l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) tel que celui qui est fabriqué sous le nom "MEXORYL SX" par NOVEAL.

[0095] Les filtres UVB organiques hydrosolubles utilisables selon la présente invention sont notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques hydrosolubles comme l'acide férulique ou acide 3-méthoxy-4-hydroxycinnamique ; les composés benzylidène camphre hydrosolubles ; les composés phenylbenzimidazole hydrosolubles ; les composés p-aminobenzoïques (PABA) hydrosolubles ; les composés salicyliques hydrosolubles, et leurs mélanges.

[0096] Comme exemples de filtres UVB organiques hydrosolubles, on peut citer les composés phényl benzimidazoles, tels que l'acide 2-phényl-1H-benzimidazole-5-sulfonique (nom INCI : phenylbenzimidazole sulfonic acid) vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232® » par MERCK.

[0097] La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un filtre hydrosoluble mixte capable d'absorber les UVA et les UVB.

[0098] Lorsque le filtre UV hydrosoluble est de type acide sulfonique, il est de préférence associé à une base organique, telle qu'une alcanolamine.

[0099] Par « alcanolamine », on entend un composé en C_2-C_{10} comprenant au moins une fonction amine, primaire, secondaire ou tertiaire, et au moins une fonction alcool, généralement primaire. A titre d'alcanolamine appropriée, on peut citer le 2-amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol (nom INCI : TROMETHAMINE) et la triéthanolamine.

[0100] Parmi les filtres organiques hydrodispersibles, on peut citer les filtres suivants.

[0101] Composés benzophénone :

1,1'-(1,4-piperazinediyl)bis[1-[2-[4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl]phenyl]-metha none (CAS 919803-06-8) tel que décrit dans la demande WO2007/071584 ; ce composé étant avantageusement utilisé sous forme micronisée (taille moyenne en volume de 0,02 à 2 µm) pouvant être obtenue par exemple selon le procédé de micronisation décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 et notamment sous forme de dispersion aqueuse,

[0102] Composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) :

Methylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol

sous forme d'une dispersion aqueuse de particules micronisées ayant une taille moyenne en volume des particules qui varie de 0,01 à 5 µm, et plus préférentiellement de 0,01 à 2 µm, et plus particulièrement de 0,020 à 2 µm, avec au moins un tensioactif alkylpolyglycoside de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité ($C_6H_{10}O_5$) et varie de 1,4 à 1,6 telle que les dispersions aqueuses décrites dans le brevet GB-A-2 303 549, notamment le produit vendu sous le nom commercial « TINOSORB® M » par la société BASF, ou

sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules micronisées ayant une taille moyenne en volume des particules qui varie de 0,02 à 2 µm, et plus préférentiellement de 0,01 à 1,5 µm, et plus particulièrement de 0,02 à 1 µm, en présence d'au moins un mono-(C_8-C_{20})alkyl-ester de polyglycérol ayant un dégré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 telle que les dispersions aqueuses décrites dans la demande WO2009/063392, notamment le produit commercialisé sous la dénomination Tinosorb WPGL par la société BASF,

[0103] Composés triazine :

- Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine sous sa forme hydrodispersible de nom INCI Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (and) Acrylates/ C12-22 Alkyl Methacrylate Copolymer, sous le nom commercial TINOSORB® S LiteAqua par la société BASF,

- les filtres triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles utilisés sous forme micronisée (taille moyenne de particule de 0,02 à 3 µm) pouvant être obtenue par exemple selon le procédé de micronisation décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119, et notamment sous forme dispersion aqueuse, notamment la 2,4,6-tris(bi-phenyl)-triazine et la 2,4,6-tris(ter-phenyl)-triazine commercialisée sous la dénomination TINOSORB® A2B par la société BASF et qui est reprise dans les demandes de brevet WO06/035000, WO06/034982, WO06/034991, WO06/035007, WO2006/034992, WO2006/034985,

[0104] Composés benzoxazole :

Le 2-[4-(1,3-benzoxazol-2-yl)phényl]-1,3-benzoxazole, de numéro cas 904-39-2.

Filtres UV inorganiques

[0105] Les filtres UV inorganiques pouvant être utilisés conformément à la présente invention sont des pigments d'oxyde métallique. Plus préférentiellement, les filtres UV inorganiques de l'invention sont des particules d'oxyde métallique ayant une taille moyenne de particule élémentaire inférieure ou égale à 0,5 µm, plus préférentiellement comprise entre 0,005 et 0,5 µm, et encore plus préférentiellement comprise entre 0,01 et 0,2 µm, encore mieux entre 0,01 et 0,1 µm, et plus particulièrement entre 0,015 et 0,05 µm. Ils sont notamment décrits dans l'annexe VI mise à jour le 22/09/2021 du règlement européen des produits cosmétiques numéro 1223/2009, mais ne se limitent pas à cette liste.

[0106] Ils peuvent être notamment choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium ou leurs mélanges.

[0107] De tels pigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés sont en particulier décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 518 773. A titre de pigments commerciaux on peut mentionner les produits vendus les sociétés CRODA, TAYCA, et MERCK.

[0108] Les pigments d'oxydes métalliques peuvent être enrobés ou non enrobés.

[0109] Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécanochimique et/ou mécanique avec des composés tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

[0110] Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés :

- de silice hydratée tels que le produit « MT-100WP » de la société TAYCA,
- de silice et d'oxyde de fer tels que le produit "SUNVEIL F®" de la société IKEDA,
- de silice et d'alumine tels que les produits " MT-500SA®" et " MT-100SA®" de la société TAYCA, "TIOVEIL™ AQ-N" de la société CRODA,
- d'alumine tels que les produits "TTO-55 (A)®" de la société ISHIHARA,
- d'alumine et de stéarate d'aluminium tels que les produits " MT-100TV®, MT-100Z®, MT-01®" de la société TAYCA, le produit "Solaveil™ CT100" de la société CRODA et le produit "Eusolex T-AVO®" de la société MERCK,
- de silice, d'alumine et d'acide alginique tel que le produit "MT-100AQ®" de la société TAYCA,
- d'alumine et de laurate d'aluminium,
- d'oxyde de fer et de stéarate de fer,
- d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc,

- de silice et d'alumine et traités par une silicone tels que les produits " MTY-500SAS®" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT-100SAS®" de la société TAYCA,
- de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traités par une silicone,
- de silice et traité par une silicone,
- d'alumine et traités par une silicone tels que les produits "TTO-55(S)®" de la société ISHIHARA,
- de triéthanolamine,
- d'acide stéarique tels que le produit "TTO-55 (C)®" de la société ISHIHARA,
- d'hexamétaphosphate de sodium,
- le TiO2 traité par l'octyl triméthyl silane,
- le TiO2 traité par un polydiméthylsiloxane,
- le TiO2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane,
- le TiO2 enrobé de triethylhexanoin, de stéarate d'aluminium, d'alumine vendu sous la dénomination commerciale « Solaveil™ CT-200 » de CRODA,
- le TiO2 enrobé de stearate d'aluminium, d'alumine et de silicone vendu sous la dénomination commerciale « Solaveil™ CT-12W » de CRODA,
- le TiO2 enrobé de lauroyl lysine,
- le TiO2 enrobé de C9-C15 fluoroalcohol phosphate et d'hydroxyde d'aluminium.

[0111] On peut également citer les pigments de TiO2 dopés par au moins un métal de transition tel que le fer, le zinc, le manganèse et plus particulièrement le manganèse. De préférence lesdits pigments dopés sont sous forme de dispersion huileuse. L'huile présente dans la dispersion huileuse est de préférence choisie parmi les triglycérides dont ceux des acides capriques/capryliques. La dispersion huileuse de particules d'oxyde de titane peut comporter en plus un ou plusieurs agents dispersants comme par exemple un ester de sorbitan comme l'isostéarate de sorbitan, un ester d'acide gras et de glycérol polyoxyalkyléné comme le TRI-PPG3 MYRISTYLETHER CITRATE et le POLYGLYCERYL-3 POLYRICINOLEATE. De préférence, la dispersion huileuse de particules d'oxyde de titane comporte au moins un agent dispersant choisi parmi les esters d'acide gras et de glycérol polyoxyalkyléné. On peut citer plus particulièrement la dispersion huileuse de particules de TiO2 dopées au manganèse dans le triglycéride d'acide caprique/caprylique en présence de TRI-PPG-3 MYRISTYLETHER CITRATE et de POLYGLYCERYL-3-POLYRICINOLEATE et de SORBITAN ISOSTERATE de nom INCI : TITANIUM DIOXIDE (and) TRI-PPG-3 MYRISTYLETHER CITRATE (and) POLYGLYCERYL-3 RICINOLEATE (and) SORBITAN ISOSTEARATE ou le produit vendu sous le nom commercial « OPTISOL™ OTP-1 » par la société CRODA.

[0112] Les pigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales " MT-500B" ou " MT-600B®", par la

société Evonik sous la dénomination "DEGUSSA P 25".

[0113] Les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, sont par exemple :

- ceux commercialisés sous la dénomination "Z-COTE®" par la société BASF ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "NanoArc® Zinc Oxide" par la société Nanophase Technologies.

[0114] Les pigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple :

- ZnO enrobé par polymethylhydrogenesiloxane ;
- le « Solaveil™ CZ-100 » de CRODA dispersé dans C12-15 alkyl benzonate (INCI : Zinc Oxide (and) C12-15 Alkyl Benzoate (and) Polyhydroxystearic Acid (and) Isostearic Acid) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination et "DAITOPERSION Zn-60VA®" par la société Daito Kasei (dispersions dans C9-12 alcane avec un agent dispersant) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "SPD-Z5®" par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthyl-siloxane).

[0115] Les pigments d'oxyde de cérium non enrobés peuvent être par exemple ceux vendus sous la dénomination RHODIGARD® W185 par la société Solvay.

[0116] On peut également citer les mélanges d'oxydes métalliques, notamment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium, dont le mélange équipondéral de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice, ainsi que le mélange de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine.

[0117] Lorsque la composition conforme à l'invention comprend des filtres UV inorganiques, les pigments d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés, sont particulièrement préférés.

[0118] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité totale en filtres UV présents dans la composition est supérieure ou égale à 15 % en poids du poids total de la composition. Selon un mode de réalisation préféré, la quantité totale en filtres UV présents dans la composition est comprise entre 15 % et 35 % en poids, de préférence entre 16 % et 25 % en poids du poids total de la composition.

[0119] Par « quantité totale en filtres UV » on entend au sens de la présente invention la somme des concentrations en matière active de chacun des filtres UV présents dans la composition, en particulier les filtres UV organiques lipophiles, les filtres UV organiques hydrophiles, et les filtres UV inorganiques.

Gommes de scléroglucane

[0120] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend une ou plusieurs gommes de scléroglucane.

[0121] Les gommes de scléroglucane sont des polysaccharides d'origine microbienne

produits par un champignon de type Sclerotium, en particulier Sclerotium rolfsii. Ce sont des polysaccharides constitués uniquement de motifs glucose.

[0122] Les gommes de scléroglucane peuvent être modifiées ou non. De préférence, les gommes de scléroglucane utilisées dans la présente invention sont non modifiées.

[0123] Des exemples de gommes de scléroglucane utilisables dans la présente invention sont, de manière non limitative, les produits vendus sous la dénomination ACTIGUM CS, en particulier ACTIGUM CS 11, par la société SANOFI BIO INDUSTRIES et sous la dénomination AMIGUM ou AMIGEL par la société ALBAN MULLER INTERNATIONAL.

[0124] D'autres gommes de scléroglucane, telles que celle traitée au glyoxal décrite dans la demande de brevet français n° 2 633 940, peuvent également être utilisées.

[0125] La ou les gommes de scléroglucane utilisables selon l'invention représentent de préférence une teneur totale allant de 0,01 à 10 % en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Phase aqueuse

[0126] La composition conforme à l'invention comprend au moins une phase aqueuse.

[0127] La phase aqueuse contient de l'eau, et éventuellement d'autres solvants organiques solubles ou miscibles dans l'eau à 25 °C.

[0128] L'eau utilisée peut contenir de l'eau déminéralisée stérile et/ou une eau florale telle que de l'eau de rose, de l'eau de bleuet, de l'eau de camomille ou de l'eau de tilleul, et/ou une eau thermale ou minérale naturelle.

[0129] Une phase aqueuse convenant à l'invention peut comprendre, par exemple, une eau choisie parmi une eau de source naturelle, telle que l'eau de La Roche-Posay, l'eau de Vittel, l'eau de Saint Gervais Mont Blanc, ou les eaux de Vichy, ou une eau florale.

[0130] Les solvants solubles ou miscibles dans l'eau convenant à l'invention comprennent les monoalcools à chaîne courte par exemple en C_1-C_4 comme l'éthanol et l'isopropanol, les diols ou les polyols comme l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, l'hexylèneglycol, le diéthylèneglycol, le dipropylène glycol, le 2-éthoxyéthanol, le diéthylène glycol monométhyléther, le triéthylène glycol monométhyléther, le glycérol, et le sorbitol, et leurs mélanges.

[0131] Selon une forme particulière de l'invention, la phase aqueuse globale, en incluant toutes les substances hydrophiles de la composition susceptibles d'être solubilisés dans cette même phase, y compris les filtres hydrophiles, représente de 40 % à 80 % en poids, et préférentiellement de 55 % à 75 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Phase grasse

[0132] La composition conforme à l'invention peut comprendre au moins une phase grasse.

[0133] La phase grasse peut être constituée par tous les corps gras classiquement utilisés dans les domaines cosmétique ou dermatologique, elle peut notamment comprendre au moins une huile. La phase grasse comprend en outre le ou les filtres lipophiles présents dans la composition selon l'invention.

[0134] On entend par huile, tout corps gras sous forme liquide à température ambiante (20 – 25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg). Ces huiles peuvent être volatile ou non volatile.

[0135] Par " huile volatile", on entend au sens de l'invention une huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau ou de la fibre kératinique en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les huiles volatiles de l'invention sont des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

[0136] Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).

[0137] On entend par « huile hydrocarbonée » au sens de la présente invention toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes en particulier azote et oxygène. Ainsi ces huiles peuvent notamment contenir un ou plusieurs groupements ester, éther, fluoré, acide carboxylique et/ou alcool.

[0138] On entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.

[0139] Comme huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables selon l'invention, on peut notamment citer :

(i) les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triesters de glycérides qui sont en général des triesters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C_4 à C_{24}, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéa-

rineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel ;
(ii) les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
(iii) les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges ;
(iv) les esters de synthèse comme les huiles de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R + R' soit ≥ 10, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcools en C12-C15 comme le produit vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN® » ou « Witconol TN® » par la société WITCO ou « TEGOSOFT TN ®» par la société EVONIK GOLDSCHMIDT, le Benzoate de 2-éthylphenyle comme le produit commercial vendu sous le nom « X-TEND 226®» par la société ISP, le lanolate d'isopropyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oléyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le sebacate de diisopropyle comme le produit vendu sous la dénomination de « Dub Dis » par la société Stearinerie Dubois, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ; les citrates ou tartrates comme les tartrates de di-alkyle linéaire en C12-C13 tels que ceux vendus sous le nom COSMACOL ETI® par la Société ENICHEM AUGUSTA INDUSTRIALE ainsi que les tartrates de di-alkyle linéaire en C14-C15 tels que ceux vendus sous le nom COSMACOL ETL® par la même société ; les acétates ;
(v) les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;
(vi) les carbonates comme le dicaprylyl carbonate comme le produit vendu sous la dénomination « Cetiol CC® » par la société Cognis ;
et leurs mélanges.

[0140] Parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables selon l'invention, on préfèrera plus particulièrement les triesters de glycéride et notamment les triglycérides des acides caprylique/caprique, les esters de synthèse et notamment le diisopropyl adipate, le diisopropyl sebacate, l'isopropyl palmitate, le dicaprylyl carbonate, l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oléyle, le benzoate d'alcools en C12-C15, le

benzoate de 2-éthylphenyle et les alcools gras notamment l'octyldodécanol. De préférence, les huiles hydrocarbonées non volatiles sont choisies parmi le diisopropyl adipate, le diisopropyl sebacate, l'isopropyl palmitate, le dicaprylyl carbonate.

[0141] Comme huiles hydrocarbonées volatiles utilisables selon l'invention, on peut notamment citer les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C8-C16 comme les isoalcanes en C8-C16 d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane,, les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, les esters ramifiés en C8-C16 , le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges.

[0142] On peut citer aussi les alcanes décrits dans les demandes de brevets de la société Cognis WO 2007/068371, ou WO2008/155059 (mélanges d'alcanes distincts et différent d'au moins un carbone). Ces alcanes sont obtenus à partir d'alcools gras, eux-mêmes obtenus à partir d'huile de coprah ou de palme. on peut citer les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis. On peut également citer le n-dodécane (C12) et le n-tétradécane (C14) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97®, ainsi que leurs mélanges.

[0143] D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt® par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. Selon un mode de réalisation, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

[0144] Les huiles siliconées non volatiles peuvent être choisies notamment parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

[0145] Comme huiles volatiles siliconées, on peut citer par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité $\leq$ 8 centistokes (8 10^{-6} m^2/s), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

[0146] On peut également citer les huiles linéaires alkyltrisiloxanes volatiles telles que :
le 3-butyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane,
le 3-propyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane, et
le 3-éthyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane.

[0147] On peut également utiliser des huiles volatiles fluorées, telles que le nonafluorométhoxybutane le nonafluorométhoxybutane, le décafluoropentane, le tétradécafluorohexane, le dodecafluoropentane et leurs mélanges.

[0148] La phase grasse selon l'invention peut comprendre en outre, mélangés à ou solubilisé dans l'huile, d'autres corps gras.

[0149] Un autre corps gras pouvant être présent dans la phase huileuse peut être, par exemple :

- un acide gras tel que les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ; de préférence, les acides gras supérieurs en C12-C22, tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ;
- une cire choisi parmi les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ;
- une gomme choisie parmi les gommes de silicone (diméthiconol),
- un composé pâteux, comme les composés siliconés polymériques ou non, les esters d'un glycérol oligomère, le propionate d'arachidyle, les triglycérides d'acides gras et leurs dérivés,
- et leurs mélanges.

[0150] Lorsqu'elle est présente, la phase grasse globale, en incluant toutes les substances lipophiles de la composition susceptibles d'être solubilisés dans cette même phase, y compris les filtres lipophiles, représente de 20 % à 60 % en poids, et préférentiellement de 25 % à 45 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Ingrédients actifs cosmétiques

[0151] La composition de la présente invention peut comprendre au moins un actif cosmétique.

[0152] A titre d'exemples d'actifs cosmétiques, on peut citer les agents hydratants ; les extraits naturels ; les vitamines autres que la vitamine C, ainsi que leurs dérivés (en particulier les esters) ; les dérivés de la vitamine C (en particulier les esters) ; l'urée ; la caféine ; l'acide salicylique et ses dérivés ; les alpha-hydroxyacides tels que l'acide lactique ou l'acide glycolique et leurs dérivés ; les rétinoïdes ; les extraits d'algues, de champignons, de plantes, de levures et de bactéries ; les enzymes ; les agents de serrage ; les agents agissant sur la microcirculation, et leurs mélanges.

Adjuvants ou additifs supplémentaires

[0153] La composition de la présente invention peut également contenir des adjuvants ou additifs cosmétiques conventionnels, par exemple des parfums, des agents chélatants (par exemple, le glutamate tétrasodique diacétate et l'EDTA disodique), des conservateurs (par exemple, la chlorphénésine et le phénoxy éthanol) et des bactéricides, des épaississants supplémentaires (tels que copolymère acrylamide / acryloyldiméthyltaurate de sodium, polysaccharides différents des scléroglucanes, notamment la gomme de xanthane), des régulateurs de pH (par exemple triéthanolamine, acide citrique et hydroxyde de sodium), des charges (par exemple l'octénylsuccinate d'amidon d'aluminium et le polyméthiylsisesquioxane) et leurs mélanges.

[0154] L'homme du métier sélectionnera la quantité de principes actifs cosmétiques, d'adjuvants ou d'additifs supplémentaires de manière à ne pas nuire à l'utilisation finale de la composition selon la présente invention.

Formes galéniques

[0155] Les compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art.

[0156] Les compositions conformes à l'invention peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E), telle qu'une crème ou un lait, d'un gel crème, d'un sérum ou d'un fluide.

[0157] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition se présente sous la forme d'une émulsion. Elle peut notamment se présenter sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau (émulsion directe) ou sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile (émulsion inverse). De préférence, la composition se présente sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau.

[0158] Dans le cas de compositions sous la forme d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans huile, les procédés d'émulsification pouvant être utilisés sont de type pâle ou hélice, rotor-stator et HHP.

[0159] Pour obtenir des émulsions stables avec un faible taux de polymère (ratio huile/ polymère >25), il est possible de faire la dispersion en phase concentrée puis de diluer la dispersion avec le reste de la phase aqueuse.

[0160] Il est également possible, par HHP (entre 50 et 800 bars), d'obtenir des dispersions stables avec des tailles de gouttes pouvant descendre jusqu'à 100 nm.

[0161] Les émulsions peuvent contenir au moins un émulsionnant choisi parmi les émulsionnants amphotères, anioniques, cationiques ou non ioniques, utilisés seuls ou en mélange. Les émulsionnants sont choisis de manière appropriée suivant l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E).

[0162] Comme exemple de tensioactifs émulsionnants E/H, on peut citer les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol, de polyol, de glycérol ou de sucres ; les tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination « DC 5225 C® » par la société Dow Corning, et les alkyl-dimethicone copolyols tels que le Laurylmethicone copolyol vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning ; le Cetyl dimethicone copolyol tel que le produit vendu sous la dénomination Abil EM 90R® par la société Goldschmidt et le mélange de cétyl diméthicone copolyol, d'isostéarate de polyglycérole (4 moles) et de laurate d'hexyle vendu sous la dénomination ABIL WE O9® par la société Goldschmidt. On peut y ajouter aussi un ou plusieurs co-émulsionnants, qui, de manière avantageuse, peuvent être choisis dans le groupe comprenant les esters alkylés de polyol.

[0163] On peut citer également les tensioactifs émulsionnants non siliconés notamment les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol, de polyol ou de sucres.

[0164] Comme esters alkylés de polyol, on peut citer notamment les esters de polyéthylèneglycol comme le PEG-30 Dipolyhydroxystearate tel que le produit commercialisé sous le nom Arlacel P135® par la socité ICI.

[0165] Comme esters de glycérol et/ou de sorbitan, on peut citer par exemple l'isostéarate de polyglycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GI 34®par la société Goldschmidt ; l'isostéarate de sorbitan, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 987® par la société ICI ; l'isostéarate de sorbitan et le glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986® par la société ICI, et leurs mélanges.

[0166] Pour les émulsions H/E, on peut citer par exemple comme tensioactifs émulsionnants non ioniques les esters d'acides gras et de glycérol polyoxyalkylénés (plus particulièrement polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés) tels que l'ester de polyéthylène glycol et d'acide stearique de nom INCI PEG-100 STEARATE commercialisé sous la dénomination Myrj S100-PA-(SG) par la société CRODA ; les esters d'acides gras et de sorbitan oxyalkylénés ; les esters d'acides gras polyoxyalkylénés (en particulier polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés) éventuellement en association avec un ester d'acide gras et de glycérol comme le mélange PEG-100 Stearate / Glyceryl Stearate commercialisé par exemple par la société ICI sous la dénomination Arlacel 165 ; les éthers d'alcools gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) ; les esters de sucres comme le stéarate de sucrose ; les éthers d'alcool gras et de sucre, notamment les alkylpolyglucosides (APG) tels que le décylglucoside et le laurylglucoside commercialisés par exemple par la société Henkel sous les dénominations respectives Plantaren 2000® et Plantaren 1200®, le cétostéarylglucoside éventuellement en mélange avec l'alcool cétostéarylique, commercialisé par exemple sous la déno-

mination Montanov 68® par la société Seppic, sous la dénomination Tegocare CG90® par la société Goldschmidt et sous la dénomination Emulgade KE3302® par la société Henkel, ainsi que l'arachidyl glucoside, par exemple sous la forme du mélange d'alcools arachidique et béhénique et d'arachidylglucoside commercialisé sous la dénomination Montanov 202® par la société Seppic. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le mélange de l'alkylpolyglucoside tel que défini ci-dessus avec l'alcool gras correspondant peut être sous forme d'une composition auto-émulsionnante, comme décrit par exemple dans le document WO-A-92/06778.

[0167] A titre de tensioactifs anioniques permettant de réaliser des émulsions H/E, on peut citer les tensioactifs choisis parmi les acides aminés modifiés par au moins une chaîne hydrocarbonée en C_8-C_{30}, de préférence en C_8-C_{24}, et leurs sels, en particulier les acides acyl glutamiques (nom INCI : acyl glutamic acid) ou l'un de leurs sels (acyl glutamates), tels que l'acide stearoyl glutamique ou l'un de ses sels, notamment le sodium stearoyl glutamate (nom INCI).

[0168] De tels composés sont commercialisés sous la dénomination AMISOFT par la société AJINOMOTO et notamment sous les références Amisoft CA, Amisoft LA, Amisoft HS 11 PF, Amisoft MK-11, Amisoft LK-11, Amisoft CK-11, ou encore sous la dénomination EUMULGIN SG par la société COGNIS.

[0169] A titre de tensioactifs anioniques permettant de réaliser des émulsions H/E, on peut également citer les polysaccharides modifiés hydrophobes, notamment les inulines modifiées par des chaines hydrophobes telles que des groupements alkylcarbamate, en particulier alkyl C8-C18 carbamate, et plus particulièrement laurylcarbamate.

[0170] A titre d'exemple de ces composés, on peut notamment citer le produit vendu sous la dénomination INUTEC SL1 par la société CREACHEM.

[0171] Les compositions selon l'invention peuvent également être des solutions aqueuses, plus préférentiellement des solutions aqueuses d'apparence légèrement gélifiée.

[0172] Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention est une composition aqueuse monophasique. Cette composition peut être appelée « sérum ». Par « sérum », on entend une composition de texture fluide, d'aspect légèrement gélifié, coulante.

[0173] Selon ce mode de réalisation, la composition est de préférence substantiellement exempte de tensioactifs. Par « substantiellement exempte de tensioactifs », on entend que la composition selon l'invention présente une teneur en tensioactifs inférieure ou égale à 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence inférieure ou égale à 1 % en poids. Les tensioactifs peuvent être préférentiellement des peptisants, dont la concentration est comprise entre 0,1 et 2 % en poids ; ils permettent la solubilisation d'une faible quantité d'huile(s) ou de composés lipophiles ou de parfum(s) (i.e. concentration de parfum(s) ou huile(s) ou composé(s) lipophile(s)

comprise entre 0,05 % et 2 %).

EXEMPLES

[0174] La présente invention va maintenant être décrite de manière plus spécifique par le biais d'exemples, qui ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention. Toutefois les exemples permettent de supporter des caractéristiques spécifiques, variantes, et modes de réalisation préférés de l'invention.

[0175] A/ Exemples de synthèse de polymères lipophiles comprenant des unités monomériques de formule (A) et (B) conformes à l'invention

[0176] Détermination du poids moléculaire par chromatographie par perméation de gel (GPC) :

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

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

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

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

[0177] Détermination du point de fusion par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC) :

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

[0178] **Copolymère acrylate de béhényle / acrylate de 2-hydroxyéthyle (Polymère 1) :**

Dans un flacon à 4 cols équipé d'un agitateur à lame latérale, d'un thermomètre interne, deux entonnoirs, un condensateur à reflux, et une extension pour deux autres cols, 175 g acrylate de béhényle, 25 g d'acrylate de 2-hydroxyéthyle et 0,4 g de 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile (Akzo Nobel) ont été ajoutés pendant 60 minutes à

80 °C dans 40 g d'isopropanol sous agitation après avoir éliminé l'oxygène du système à l'aide d'une purge d'azote pendant 20 minutes. Le mélange a été agité à 80 °C pendant 3 heures. Puis le solvant a été éliminé par distillation sous vide, puis on a ajouté 1 g de peroxyde de dilauryle et la réaction a été poursuivie pendant 60 minutes à 110 °C. L'étape a été répétée. Le mélange a ensuite été refroidi à 90 °C et un jet d'eau déminéralisée a été ajouté puis on a agité. L'eau a été éliminée par distillation sous vide.

Poids moléculaire : Mn = 7300 g/mol , Mw = 21000 , Mw/Mn = 2,8

Point de fusion : 65 °C

[0179] **Copolymère acrylate de stéaryle / acrylate de 2-hydroxyéthyle (Polymère 2) :**

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

Poids moléculaire : Mn = 7500 g/mol , Mw = 19000 , Mw/Mn = 2,6

Point de fusion : 49 °C

[0180] B/ Exemples de formulations

[0181] Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif. Dans ces exemples, les quantités des ingrédients présents dans les compositions sont données en % en poids de matières premières (MP) ou de matières actives (MA) par rapport au poids total de la composition.

[0182] Protocole d'évaluation de la stabilité des compositions de l'invention

La stabilité des compositions est évaluée macroscopiquement (Aspect, Couleur, Odeur, pH et viscosité) et microscopiquement, à 24 heures, 1 mois et 2 mois, à 4 °C, 25 °C et 45 °C.

La stabilité macroscopique est évaluée à l'œil nu et la stabilité microscopique est évaluée à l'aide d'un microscope optique en lumière blanche.

[0183] Mode de préparation des compositions

Le procédé de fabrication des compositions exemplifiées est classique.

Fabrication dans la cuve principale :

[0184] Introduire les matières premières de la phase A1 dans la cuve. Mettre la cuve sous

vide, agiter avec pale et turbine afin d'homogénéiser la phase A1 et chauffer jusqu'à obtenir une température de 47 °C. Une fois la température atteinte, arrêter la chauffe et aspirer les matières premières de la phase A2. Appliquer une efficacité de turbine entre 2000 rpm et 2500 rpm toujours sous vide à une température de 47 °C. Attention de bien disperser jusqu'à l'obtention d'un milieu homogène et sans grain de gel.

[0185] Une fois les phases A1 et A2 bien homogènes, introduction de la phase B telle que préparée selon le procédé de fabrication défini ci-dessous, bien agiter le mélange jusqu'à l'obtention d'une émulsion conforme, pendant un minimum de 10-15 minutes avec une efficacité de turbine comprise entre 2500 rpm et 3000 rpm toujours sous vide et avec une température comprise entre 50 °C et 55 °C. Une fois l'obtention d'une émulsion conforme, refroidir la préparation sous pales raclantes et sous vide jusqu'à obtenir une température inférieure à 35 °C. A ce stade, introduire les matières premières des phases C1 et C2 avec une agitation comprise entre 2500 rpm et 3000 rpm. Disperser jusqu'à l'obtention d'une émulsion conforme et une bonne dispersion des charges avec une agitation comprise entre 2500 rpm et 3000 rpm. Continuer de refroidir sous pales raclantes et sous vide si nécessaire. A 33 °C, inerter la cuve de fabrication et ce jusqu'à la fin de la fabrication, puis à une température inférieure à 33 °C, introduire les matières premières de la phase D sous agitation avec une efficacité de turbine comprise entre 2500 rpm et 3000 rpm. Continuer l'agitation jusqu'à l'obtention d'une émulsion conforme au microscope. Une fois cette étape atteinte, introduire les matières premières des phases E1, E2 et E3 dans cet ordre et agiter avec une efficacité de turbine comprise entre 2500 rpm et 3000 rpm pendant 15 minutes.

Procédé de fabrication pour la phase B :

[0186] Dans une deuxième cuve, introduire les matières premières de la phase B, chauffer jusqu'à une température de 65-70 °C avec une défloculeuse. Homogénéiser jusqu'à fonte et solubilisation complète du milieu.

[0187] Transférer la phase B dans la cuve principale pour la mise en émulsion.

[0188] Exemple comparatif - Compositions 1 à 4

Les compositions 1 à 4 suivantes sont préparées.

[Table 1]

Phase	Composition	1 (invention)	2 (invention)	3 (comparatif)	4 (comparatif)
A1	WATER / AQUA	QSP 100	QSP 100	QSP 100	QSP 100
A1	GLYCERIN	3	3	3	3
A1	PROPANEDIOL	2,5	2,5	2,5	2,5

A1	CAPRYLYL GLYCOL	0,3	0,3	0,3	0,3
A1	ACTIF(S)	0,413	0,413	0,413	0,413
A1	SODIUM STEAROYL GLUTAMATE	-	-	-	0,5
A2	POLYQUATERNIUM-67	0,11	0,11	0,11	0,11
A2	SCLEROTIUM GUM	0,1	-	-	-
B	ACTIF(S)	0,3	0,3	0,3	0,3
B	ISOPROPYL MYRISTATE	4	4	4	4
B	ISOPROPYL PALMITATE	3,5	3,5	3,5	3,5
B	DIISOPROPYL SEBACATE	4	4	4	4
B	C12-15 ALKYL BENZOATE	4,8	4,8	4,8	4,8
B	BUTYL METHOXY-DIBENZOYLMETHANE (PARSOL 1789 de DSM NUTRITIONAL PRODUCTS)	3,5	3,5	3,5	3,5
B	ETHYLHEXYL TRIAZONE (UVINUL T150 de BASF)	4,5	4,5	4,5	4,5
B	DROMETRIZOLE TRISILOXANE (MEXORYL XL de NOVEAL)	5	5	5	5
B	BIS-ETHYLHEXYL	3	3	3	3

	OXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE (TINOSORB S de BASF)				
B	C12-22 ALKYL ACRYLATE/HYDROXYETHYLACRYLATE COPOLYMER (Polymère 1)	2	2	-	-
B	STEARIC ACID	-	-	-	1,5
C1	CHARGE(S)	1	1	1	1
C1	ACTIF(S)	2	2	2	2
C2	PARFUM	0,2	0,2	0,2	0,2
C2	WATER / AQUA	0,896	0,896	0,896	0,896
C2	PENTYLENE GLYCOL	0,1	0,1	0,1	0,1
C2	TOCOPHEROL	1	1	1	1
D	ALCOHOL DENAT.	8	8	8	8
E1	ASCORBIC ACID	12	12	12	12
E2	AJUSTEUR DE pH	QSP pH = 6	QSP pH = 6	QSP pH = 6	QSP pH = 6
E3	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID (EUSOLEX 232 de MERCK)	0,75	0,75	0,75	0,75

[0189] Résultats obtenus

Les résultats de stabilité obtenus sont les suivants.

[Table 2]

Composition	1 (invention)	2 (invention)	3 (comparatif)	4 (comparatif)
Aspect macroscopique	**Après 24 heures à 25°C**	**Après 24 heures à 25°C**	**Après 24 heures à 25°C**	**Après 24 heures à 25°C**

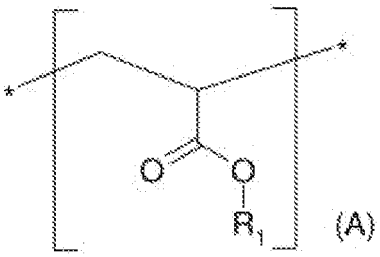
	Fluide lisse homogène brillant de couleur ivroire. Pas de déphasage, pas de relargage. **Après 2 mois à 4°C et 25°C** Fluide lisse homogène brillant de couleur ivroire. Pas de déphasage, pas de relargage. **Après 2 mois à 45°C** Fluide lisse homogène brillant de couleur brun clair. Pas de déphasage, pas de relargage.	Fluide lisse homogène brillant de couleur ivroire. Pas de déphasage, pas de relargage. **Après 2 mois à 4°C et 25°C** Fluide lisse homogène brillant de couleur ivroire. Pas de déphasage, pas de relargage. **Après 2 mois à 45°C** Fluide lisse homogène brillant de couleur brun clair. Pas de déphasage, pas de relargage.	Fluide lisse homogène brillant de couleur ivroire. Pas de déphasage, pas de relargage. **Après 1 mois à 4°C, 25°C, 45°C** Relargage important de la phase grasse dans la partie inférieure de la composition.	Fluide lisse homogène brillant de couleur ivroire. Pas de déphasage, pas de relargage. **Après 5 jours à 4°C, 25°C, 45°C** Changement de couleur vers le jaune et relargage de la phase grasse dans la partie supérieure de la composition.
Aspect micro-scopique	**Après 24 heures à 25°C** Emulsion fine, régulière, avec des bords nets. **Après 2 mois à 4°C, 25°C, 45°C** Emulsion fine, régulière, avec des bords nets	**Après 24 heures à 25°C** Emulsion fine, régulière, avec des bords nets mouvants. **Après 2 mois à 4°C, 25°C, 45°C** Emulsion fine, régulière, avec	**Après 24 heures à 25°C** Emulsion moyenne, ir-régulière, bords lâches. **Après 1 mois à 4°C, 25°C, 45°C** Emulsion ir-régulière	**Après 24 heures à 25°C** Emulsion grossière, ir-régulière, présence de trous dans l'émulsion, bords lâches. **Après 5 jours à 25°C**

	fuyant.	des bords nets fuyant.	moyenne, bords lâches.	Emulsion grossière, irrégulière, présence de trous dans l'émulsion, bords lâches.

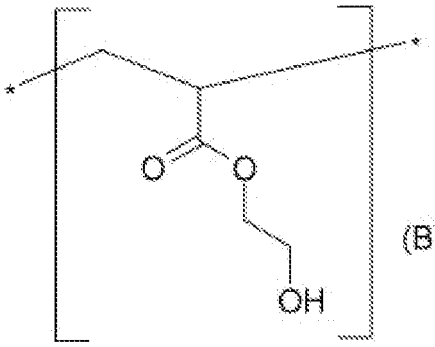
[0190] Les compositions 1 et 2 conformes à l'invention présentent une meilleure stabilité dans le temps et en température que les compositions comparatives 3 et 4 qui ne contiennent pas de polymère lipophile convenablement sélectionné.

Revendications

[Revendication 1] Composition, notamment cosmétique ou dermatologique, comprenant :
a) au moins 1 % en poids d'acide ascorbique par rapport au poids total de composition ; et
b) au moins un polymère lipophile comprenant des unités monomériques de formule (A) et (B) :



(A)



(B)

dans lesquelles :
R1, indépendamment les uns des autres, sont choisis parmi les radicaux alkyle ou alcényle ;
avec au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux choisis parmi les radicaux stéaryle et béhényle, le pourcentage en poids se rapportant à la somme de tous les groupes R1 présents dans le polymère ;
le ratio pondéral de la somme de toutes les unités acrylate d'hydroxyéthyle sur la somme de toutes les unités acrylates portant le groupe R1 va de 1 :30 à 1 : 1 ; et
la somme du total des unités A et B est d'au moins 95 % en poids du poids total du polymère.

[Revendication 2] Composition selon la revendication 1 comprenant au moins un filtre UV.

[Revendication 3] Composition selon la revendication 2 dans laquelle le ou les filtres UV sont choisis parmi les filtres UV organiques lipophiles, les filtres UV organiques hydrophiles, et les filtres UV inorganiques.

[Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 2 et 3 dans laquelle le ou les filtres UV organiques lipophiles sont choisis parmi les composés cinnamiques ; les composés anthranilates ; les composés salicyliques ; les composés dibenzoylméthane ; les composés benzylidène camphre ; les composés benzophénone ; les composés β,β-diphénylacrylate ; les composés triazine ; les composés benzotriazole ; les composés benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ;

les composés imidazolines ; les composés bis-benzoazolyle ; les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les composés benzoxazole ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d'α-alkylstyrène ; les composés 4,4-diarylbutadiènes et leurs mélanges ; de préférence les composés salicyliques, les composés dibenzoylméthane, les composés benzylidène camphre ; les composés benzophénone ; les composés triazine ; les composés benzotriazole ; et leurs mélanges.

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant le Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine.

[Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 dans laquelle le ou les filtres UV organiques hydrophiles sont choisis parmi les filtres UV organiques hydrosolubles et les filtres UV organiques hydrodispersibles.

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 dans laquelle le ou les filtres UV organiques hydrosolubles sont choisis parmi l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) ; l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) ; et leurs sels.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 dans laquelle le ou les filtres UV organiques hydrodispersibles sont choisis parmi le Methylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol sous forme de dispersion aqueuse de particules micronisées ayant une taille moyenne des particules qui varie de 0,01 à 5 μm, et plus préférentiellement de 0,01 à 2 μm, et plus particulièrement de 0,020 à 2 μm, avec au moins un tensioactif alkylpolyglycoside de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité ($C_6H_{10}O_5$) et varie de 1,4 à 1,6 ; le Methylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules micronisées ayant une taille moyenne des particules qui varie de 0,02 à 2 μm, et plus préférentiellement de 0,01 à 1,5 μm, et plus particulièrement de 0,02 à 1 μm, en présence d'au moins un mono-(C_8-C_{20})alkyl-ester de polyglycérol ayant un dégré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 ; le Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine sous sa forme hydrodispersible de nom INCI Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (and) Acrylates/C12-22 Alkyl Methacrylate Copolymer ; les

filtres triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles utilisés sous forme micronisée (taille moyenne de particule de 0,02 à 3 µm), et notamment sous forme dispersion aqueuse, notamment la 2,4,6-tris(bi-phenyl)-triazine et la 2,4,6-tris(ter-phenyl)-triazine.

[Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle l'acide ascorbique est l'acide L-ascorbique.

[Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 au moins 5 % en poids, de préférence au moins 7 % en poids d'acide ascorbique par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comprenant de 1 % à 30 % en poids d'acide ascorbique, de préférence de 5 % à 25 % en poids, plus préférentiellement de 7 % à 20 % en poids, et encore plus préférentiellement de 8 % à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans laquelle dans le polymère acrylique lipophile R1 consiste en un radical alkyle, de préférence en un radical alkyle en C_{16}-C_{22}, et plus préférentiellement en un radical béhényle ou stéaryle.

[Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle dans le polymère acrylique lipophile au moins 70 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle ou stéaryle, de préférentiellement au moins 80 % en poids, plus préférentiellement au moins 90 % en poids.

[Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans laquelle dans le polymère acrylique lipophile tous les groupes R1 sont des radicaux stéaryle ou béhényle.

[Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans laquelle dans le polymère acrylique lipophile le ratio pondéral de la somme de toutes les unités acrylate d'hydroxyéthyle sur la somme de toutes les unités acrylates portant le groupe R1 va de 1:15 à 1:1, préférentiellement va de 1:10 à 1:4.

[Revendication 16] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans laquelle le polymère acrylique lipophile a un poids moléculaire moyen en nombre Mn allant de 5 000 à 9000 g/mol.

[Revendication 17] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans laquelle le polymère acrylique lipophile a une température de fusion allant de 40 °C à 70 °C, et préférentiellement allant de 45 °C à 67 °C.

[Revendication 18] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans laquelle dans le polymère acrylique lipophile au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux stéaryle, et ledit polymère a un point de fusion allant de 40 à 60 °C, et préférentiellement allant de 45 à 55 °C.

[Revendication 19] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans laquelle dans le polymère acrylique lipophile au moins 60 % en poids des groupes R1 sont des radicaux béhényle, et ledit polymère a un point de fusion allant de 60 °C à 70 °C, et préférentiellement allant de 63 °C à 67 °C.

[Revendication 20] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 dans laquelle le ou les polymères acryliques lipophiles sont présents en une teneur en matière active allant de 0,05 % à 10 % en poids, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids, de préférence allant de 0,2 % à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 21] Composition selon l'une qquelconque des revendications 1 à 20 comprenant au moins une gomme de scléroglucane.

[Revendication 22] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 sous la forme d'une émulsion, de préférence sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 922196
FR 2306215

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		
X Y	FR 3 073 405 A1 (OREAL [FR]) 17 mai 2019 (2019-05-17) * page 2, ligne 6 - ligne 18; revendications 1-5, 7-10, 16-19 * * page 3, ligne 24 - ligne 28 * * page 6, ligne 20 - ligne 21 * * page 7, ligne 5 - ligne 10 * * page 13 - page 24 * * page 6, ligne 4 - ligne 6 * -----	1-17,19, 20,22 18,21	A61K 8/37 A61K 8/81 A61Q 19/00 A61Q 5/00 A61K 8/72 A61K 8/96 A61Q 17/04
Y	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 11 janvier 2007 (2007-01-11), anonymous: "Kids Sunblock", XP093161092, Database accession no. 636672 * abrégé * -----	18	
Y	WO 2019/096959 A1 (OREAL [FR]) 23 mai 2019 (2019-05-23) * revendication 1; exemples * -----	18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	FR 3 115 457 A1 (OREAL [FR]) 29 avril 2022 (2022-04-29) * alinéa [0168]; revendications 1-3, 10-11, 13-14 * * alinéa [0310] * -----	21	A61K A61Q
Y	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 14 avril 2015 (2015-04-14), anonymous: "pH 5.5 Sensitive Sun Face Cream SPF 50", XP093159311, Database accession no. 3101169 * abrégé * -----	21	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
10 mai 2024	Blott, Catherine

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2306215 FA 922196

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 **10-05-2024**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3073405 A1	17-05-2019	BR 112020008448 A2	20-10-2020
		CN 111356503 A	30-06-2020
		CN 116650362 A	29-08-2023
		EP 3710117 A1	23-09-2020
		FR 3073405 A1	17-05-2019
		JP 7028971 B2	02-03-2022
		JP 2021502395 A	28-01-2021
		RU 2020116462 A	15-12-2021
		US 2020281829 A1	10-09-2020
		WO 2019096961 A1	23-05-2019
WO 2019096959 A1	23-05-2019	BR 112020008465 A2	20-10-2020
		CN 111356502 A	30-06-2020
		EP 3710116 A1	23-09-2020
		FR 3073406 A1	17-05-2019
		JP 7135085 B2	12-09-2022
		JP 2021502393 A	28-01-2021
		US 2020330334 A1	22-10-2020
		WO 2019096959 A1	23-05-2019
FR 3115457 A1	29-04-2022	BR 112023005793 A2	25-04-2023
		CN 116367813 A	30-06-2023
		EP 4231986 A1	30-08-2023
		FR 3115457 A1	29-04-2022
		JP 2023549471 A	27-11-2023
		US 2023414467 A1	28-12-2023
		WO 2022084458 A1	28-04-2022

EPO FORM P0465