

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 07.12.01.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 13.06.03 Bulletin 03/24.

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 :

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

72 Inventeur(s) : CANDAU DIDIER.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : L'OREAL.

54 COMPOSITION FILTRANTE CONTENANT UN DERIVE DE 1,3,5-TRIAZINE, UN DERIVE DU DIBENZOYLMETHANE, ET UN DERIVE DE 2-HYDROXYBENZOPHENONE AMINOSUBSTITUE.

57 L'invention se rapporte à une composition cosmétique ou dermatologique, à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable:

- (a) au moins un dérivé du dibenzoylméthane et
- (b) au moins un dérivé de 1, 3, 5-triazine photosensible en présence d'un dérivé du dibenzoylméthane et
- (c) au moins un dérivé de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitué particulier; ladite composition ne contenant pas de p-méthyl benzylidénecamphre.

L'invention se rapporte également à un procédé pour améliorer la photostabilité d'un dérivé de 1, 3, 5-triazine photosensible en présence d'un filtre UV du type dérivé de dibenzoylméthane dans une composition cosmétique ou dermatologique consistant à ajouter à l'association dérivé de triazine/ dérivé de dibenzoylméthane une quantité efficace d'au moins un dérivé de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitué particulier.



**COMPOSITION FILTRANTE CONTENANT UN DERIVE DE 1,3,5-TRIAZINE,
UN DERIVE DU DIBENZOYLMETHANE, ET UN DERIVE DE 2-
5 HYDROXYBENZOPHENONE AMINOSUBSTITUE**

L'invention se rapporte à une composition cosmétique ou dermatologique, à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable :

- (a) au moins un dérivé du dibenzoylméthane et
 - (d) au moins un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible en présence d'un dérivé du dibenzoylméthane et
 - (e) au moins un dérivé de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitué particulier ;
- 15 ladite composition ne contenant pas de p-méthylbenzylidèncamphre.

L'invention se rapporte également à un procédé pour améliorer la photostabilité d'un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible en présence d'un filtre UV du type dérivé de dibenzoylméthane consistant à ajouter à l'association dérivé de triazine/dérivé de dibenzoylméthane une quantité efficace d'au moins un dérivé de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitué particulier.

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

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises 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. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. 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.

A cet égard, une famille de filtres UV-A particulièrement intéressante est actuellement constituée par les dérivés du dibenzoylméthane, et notamment le 4-ter-butyl-4'-méthoxydibenzoyl méthane, qui présentent en effet un fort pouvoir d'absorption intrinsèque. Ces dérivés du dibenzoylméthane, qui sont maintenant des produits bien connus en soi à titre de filtres actifs dans les UV-

A, sont notamment décrits dans les demandes de brevets français FR-A-2326405 et FR-A-2440933, ainsi que dans la demande de brevet européen EP-A-0114607 ; le 4-ter-butyl- 4'-méthoxydibenzoyl méthane est par ailleurs
5 "PARSOL 1789" par la Société HOFFMANN LAROCHE.

Les dérivés de 1,3,5-triazine sont particulièrement recherchés dans la cosmétique solaire du fait qu'ils sont fortement actifs dans l' UVB et même dans l'UV-A pour certains de ces composés selon la nature des substituants mis en
10 jeu. Ils sont notamment décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP507691, EP796851, EP775698, EP878469 et EP933376, et on connaît en particulier :

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

- la 2-[(p-(tertiobutylamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-triazine ou « Diethylhexyl Butamido Triazone » (nom
INCI) vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V. Ils
20 de pouvoir les utiliser en association avec le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane cité ci-dessus dans le but d'obtenir des produits offrant une protection large et efficace dans l'ensemble du rayonnement UV.

On connaît dans les demandes de brevet DE 100 12 408 et EP1046391 des
25 compositions solaires de dérivés de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitués pouvant contenir d'autres filtres complémentaires comme les dérivés de dibenzoylméthane et les dérivés de triazine tels que mentionnés ci-dessus en présence de p-benzylidèncamphre.

Toutefois, la Demanderesse a constaté que certains de ces dérivés de 1,3,5-triazine, lorsqu'ils sont en présence de 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane sont photosensibles à savoir : sous irradiation UV, ils présentent l'inconvénient de se dégrader chimiquement de façon importante. Dans ces conditions, l'association des deux filtres ne permet plus une protection solaire large
35 prolongée de la peau et des cheveux.

Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a maintenant découvert que l'introduction d'un dérivé de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitué
40 particulier dans une composition contenant du 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane en association avec au moins un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible en présence dudit dibenzoylméthane, permettait d'améliorer de façon tout à fait remarquable la photostabilité de ce dérivé de 1,3,5-triazine au sein de telles compositions, et donc l'efficacité globale de ces
45 compositions.

Cette découverte est à la base de l'invention.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique ou dermatologique, à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins, dans un support cosmétiquement acceptable :

- 5 (a) un dérivé du dibenzoylméthane et
(b) un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible en présence d'un dérivé du dibenzoylméthane et
(c) un dérivé de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitué de formule (I) que l'on définira plus loin ; ladite composition ne contenant pas de p-méthylbenzylidèncamphre.
- 10

Ainsi, selon la présente invention, on peut réaliser des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques contenant du 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane en association avec au moins un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible, compositions dans lesquelles la concentration en dérivé de 1,3,5-triazine reste relativement constante même si ces compositions sont soumises à l'action de la lumière.

15

La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'un composé 4,4-diarylbutadiène pour la fabrication de, compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant un dérivé du dibenzoylméthane en association avec au moins un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible en vue d'améliorer dans lesdites compositions la stabilité au rayonnement UV (photostabilité) dudit dérivé de 1,3,5-triazine.

20

La présente invention a également pour objet un procédé pour améliorer la stabilité au rayonnement UV (photostabilité) d'un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible en présence d'un dérivé de dibenzoylméthane; ledit procédé consistant à ajouter à ladite association une quantité efficace d'un dérivé de 2-hydroxybenzophénone.

25

30

Par quantité efficace de dérivé de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitué conforme à l'invention, on entend une quantité suffisante pour obtenir une amélioration notable et significative de la photostabilité du dérivé de 1,3,5-triazine dans la composition cosmétique photoprotectrice. Cette quantité minimale en agent photostabilisant à mettre en œuvre, qui peut varier selon la nature du support cosmétiquement acceptable retenu pour la composition, peut être déterminée sans aucune difficulté au moyen d'un test classique de mesure de photostabilité.

35

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

40

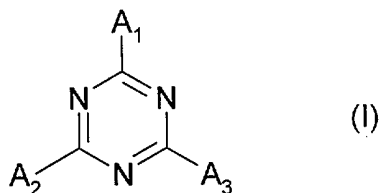
De façon préférentielle, le rapport en poids du composé 4,4-diarylbutadiène sur le dérivé de dibenzoylméthane est supérieur à 1.

45

Un premier composé des compositions selon l'invention est donc un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible en présence d'un dérivé du dibenzoylméthane.

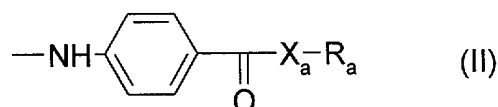
4

Parmi les dérivés de 1,3,5-triazine utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser notamment ceux répondant à la formule (I) suivante :



5

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

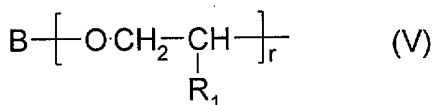
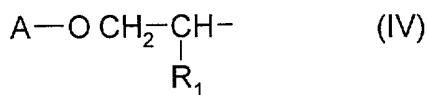
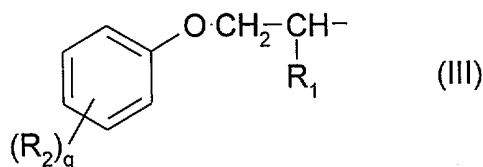


10

dans laquelle :

- X_a , identiques ou différents, représentent l'oxygène ou le radical -NH-;
 - R_a , identiques ou différents, sont choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou hydroxyalkyles; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{18} ; un radical cycloalkyle en C_5 - C_{12} éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1 - C_4 ; un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylé ; un radical de formule (III), (IV) ou (V) suivantes :

20



25

dans lesquelles :

- R_1 est l'hydrogène ou un radical méthyle;
 - R_2 est un radical alkyle en C_1 - C_9 ;
 - q est un nombre entier allant de 0 à 3;
 30 - r est un nombre entier allant de 1 à 10;
 - A est un radical alkyle en C_4 - C_8 ou un radical cycloalkyle en C_5 - C_8 ;
 - B est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_8 ; un radical cycloalkyle en C_5 - C_8 ; un radical aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1 - C_4 .

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

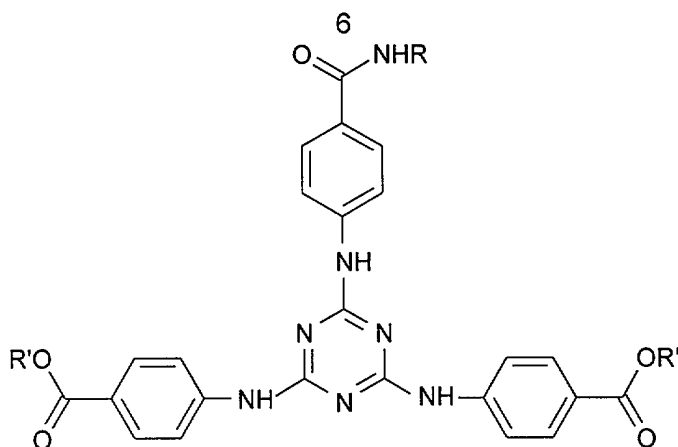
- 5 formule (II) et présentent les caractéristiques suivantes :
- un X_a-R_a représente le radical $-NH-R_a$ avec R_a choisi parmi : un radical cycloalkyle en C_5-C_{12} éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1-C_4 ; un radical de formule (III), (IV) ou (V) ci-dessus dans lesquelles :
 - 10 - B est un radical alkyle en C_1-C_4 ;
 - R_2 est le radical méthyle ;
 - les 2 autres X_a-R_a représentent le radical $-O-R_a$ avec R_a , identiques ou différents choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou
 - 15 hydroxyalkyles; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} ; un radical cycloalkyle en C_5-C_{12} éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1-C_4 ; un radical de formule (III), (IV) ou (V) ci-dessus dans lesquelles :
 - B est un radical alkyle en C_1-C_4 ;
 - 20 - R_2 est le radical méthyle.

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

- 25 formule (II) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :
- un ou deux X_a-R_a représente le radical $-NH-R_a$, avec R_a choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} ; un radical cycloalkyle en C_5-C_{12} éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1-C_4 ; un radical de formule (III), (IV) ou (V) ci-dessus dans lesquelles :
 - 30 - B est un radical alkyle en C_1-C_4 ;
 - R_2 est le radical méthyle ;
 - le ou les deux autres X_a-R_a étant le radical $-O-R_a$ avec R_a , identiques ou différents choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou
 - 35 hydroxyalkyles; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} ; un radical cycloalkyle en C_5-C_{12} éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1-C_4 ; un radical de formule (III), (IV) ou (V) ci-dessus dans lesquelles :
 - B est un radical alkyle en C_1-C_4 ;
 - 40 - R_2 est le radical méthyle.

Une 1,3,5-triazine particulièrement préférée de cette deuxième famille est la 2-[(p-(tertiobutylamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-triazine ou « Diethylhexyl Butamido Triazone » vendue sous le nom

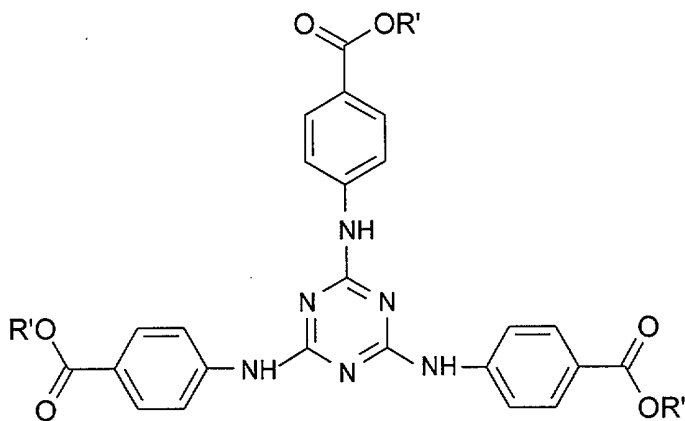
45 commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V et répondant à la formule suivante :



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

Une troisième famille préférée de composés utilisables dans le cadre de la présente invention, et qui est notamment décrite dans le document US 4,724,137, est celle des 1,3,5-triazines répondant à la formule (I) dans laquelle
 10 les A₁, A₂ et A₃ sont de formule (II) et présentent les caractéristiques suivantes :
 - X_a sont identiques et représentent l'oxygène;
 - R_a, identiques ou différents et représentent un radical alkyle en C₆-C₁₂ ou un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylé.

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



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

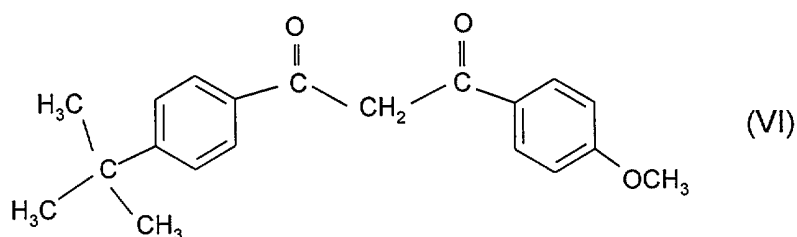
25 Le ou les dérivés de 1,3,5-triazine sont généralement présents dans les compositions de l'invention à une teneur pouvant aller de 0,5 % à 15 %, de préférence de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Un deuxième composé des compositions visées par la présente invention est le dérivé de dibenzoylméthane. Comme indiqué précédemment, les dérivés du dibenzoylméthane visés par la présente invention sont des produits déjà bien connus en soi et décrits notamment dans les documents FR-A- 2 326 405, FR-A- 2 440 933 et EP-A- 0 114 607, documents dont les enseignements sont, pour ce qui touche à la définition même de ces produits, totalement inclus à titre de références dans la présente description.

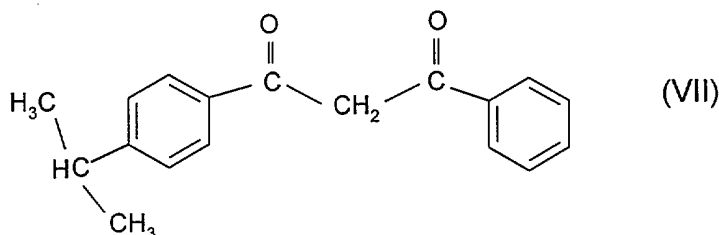
Parmi les dérivés du dibenzoylméthane plus particulièrement visés par la présente invention, on peut notamment citer, de manière non limitative :

- le 2-méthylidibenzoylméthane,
- le 4-méthylidibenzoylméthane,
- le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- le 4-tert.-butyldibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthylidibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthylidibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,6-diméthyl-4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus, on préfère tout particulièrement, selon la présente invention, mettre en oeuvre le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane, notamment celui proposé à la vente sous la dénomination commerciale de "PARSOL 1789" par la Société Hoffmann Laroche, ce filtre répondant à la formule développée (VI) suivante :

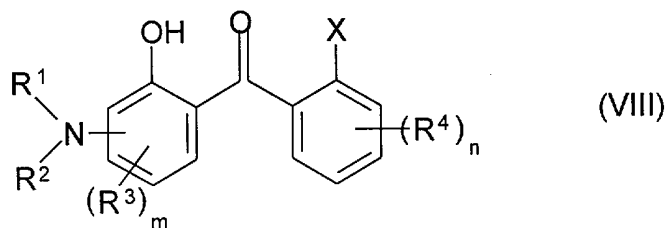


Un autre dérivé du dibenzoylméthane préféré selon la présente invention est le 4-isopropyldibenzoylméthane, filtre vendu sous la dénomination de "EUSOLEX 8020" par la Société Merck, et répondant à la formule développée (VII) suivante



Le ou les dérivés du dibenzoylméthane sont présents dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs qui sont de préférence allant de 0,5 à 15% en poids et plus préférentiellement de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les dérivés de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitués conformes à l'invention répondent à la formule (VIII) suivante :



10

dans laquelle :

R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20} , un radical alcényle en C_2-C_{10} , un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} , un radical cycloalcényle en C_3-C_{10} ;

15 R^1 et R^2 peuvent également former avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un cycle à 5 ou 6 chaînons ;

R^3 et R^4 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_{20} , un radical alcényle en C_2-C_{10} , un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} , un radical cycloalcényle en C_3-C_{10} , un radical alcoxy en C_1-C_{12} , un radical (C_1-C_{20}) alcoxycarbonyle, un radical alylamino en C_1-C_{12} , un radical dialkylamino en C_1-C_{12} , un radical aryle ou un hétéroaryle éventuellement substitué, un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;

X désigne un atome d'hydrogène, un groupe $COOR^5$ ou $CONR^6R^7$;

25 R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20} , un radical alcényle en C_2-C_{10} , un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} , un radical cycloalcényle en C_3-C_{10} , un groupe $-(YO)o-Z$ ou un groupe aryle ;

Y désigne $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH-CH_3-CH_2-$;

30 Z représente $-CH_2-CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$;

m est un entier variant de 0 à 3 ;

n est un entier variant de 0 à 3 ;

o est un entier variant de 1 à 2.

35 Comme radicaux alkyle en C_1-C_{20} , on peut citer par exemple : méthyle, éthyle, n-propyle, 1-méthyléthyle, n-butyle, 1-méthylpropyle, 2-méthylpropyle, 1,1-diméthyléthyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 2,2-diméthylpropyle, 1-éthylpropyle, n-hexyle, 1,1-diméthylpropyle, 1,2-diméthylpropyle, 1-méthylpentyle, 2-méthylpentyle, 3-méthylpentyle, 4-méthylpentyle, 1,1-diméthylbutyle, 1,2-diméthylbutyle, 1,3-diméthylbutyle, 2,2-diméthylbutyle, 2,3-diméthylbutyle, 3,3-diméthylbutyle, 1-éthylbutyle, 2-éthylbutyle, 1,2,2-triméthylpropyle, 1-éthyl-1-méthylpropyle, 1-éthyl-2-méthylpropyle, n-heptyle, n-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle,

40

n-tridécyle, n-tétradécyle, n-pentadécyle, n-hexadécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, n-nonadécyle ou n-eicosyle.

5 Comme groupes alcényle en C₂-C₁₀, on peut citer par exemple : vinyle, n-propènyle, isopropènyle, 1-butènyle, 2-butènyle, 1-pentènyle, 2-pentènyle, 2-méthyl-1-butènyle, 2-méthyl-2-butènyle, 3-méthyl-1-butènyle, 1-hexènyle, 2-hexènyle, 1-heptènyle, 2-heptènyle, 1-octènyle, 2-octènyle.

10 Comme radicaux alcoxy en C₁-C₁₂, on peut citer : méthoxy, éthoxy, n-propoxy, n-butoxy, n-pentoxy, 1-méthylpropoxy, 3-méthylbutoxy, 2,2-diméthyléthylpropoxy, 1-méthyl-1-éthylpropoxy, octoxy, 2-méthylpropoxy, 1,1-diméthylpropoxy, hexoxy, heptoxy, 2-éthylhexoxy.

15 Comme radicaux cycloalkyles en C₃-C₁₀, on peut citer par exemple : cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, 1-méthylcyclopropyle, 1-éthylcyclopropyle, 1-propylcyclopropyle, 1-butylcyclopropyle, 1-pentylcyclopropyle, 1-méthyl-1-butylcyclopropyle, 1,2-diméthylcyclopropyle, 1-méthyl-2-éthylcyclopropyle, cyclooctyle, cyclononyle ou cyclodécyle.

20 Comme radicaux cycloalcényles en C₃-C₁₀ ayant une ou plusieurs doubles liaisons, on peut citer : cyclopropènyle, cyclobutènyle, cyclopentènyle, cyclopentadiènyle, cyclohexènyle, 1,3-cyclohexadiènyle, 1,4-cyclohexadiènyle, cycloheptènyle, cycloheptatriènyle, cyclooctènyle, 1,5-cyclooctadiènyle, cyclooctétraènyle, cyclononènyle ou cyclodécènyle.

30 Les radicaux cycloalkyles ou cycloalcényles peuvent comporter un ou plusieurs substituants (de préférence de 1 à 3) choisis par exemple parmi halogène comme chlore, fluor ou brome ; cyano ; nitro ; amino ; C₁-C₄-alkylamino ; C₁-C₄ dialkylamino ; C₁-C₄alkyle ; C₁-C₄-alcoxy ; hydroxy ; ils peuvent également comporter de 1 à 3 hétéroatomes comme soufre, oxygène ou azote dont les valences libres peuvent être saturées par un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

35 Les groupes aryles sont de préférence choisis parmi les cycles phényle ou naphtyle, lesquels pouvant comporter un ou plusieurs substituants (de préférence de 1 à 3) choisis par exemple parmi halogène comme chlore, fluor ou brome ; cyano ; nitro ; amino ; C₁-C₄-alkylamino ; C₁-C₄ dialkylamino ; C₁-C₄alkyle ; C₁-C₄-alcoxy ; hydroxy. On préfère plus particulièrement phényle, méthoxyphényle et naphtyle.

Les groupes hétéroaryles comportent en général un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi soufre, oxygène ou azote.

45 Les groupes hydrosolubilisants sont par exemple des groupes carboxylates, sulfonates et plus particulièrement leurs sels avec des cations physiologiquement acceptables comme les sels de métaux alcalins ou les sels de trialkylammonium comme les sels de tri(hydroxyalkyl)ammonium ou de 2-méthylpropan-1-ol-2-ammonium. On peut également citer les groupes

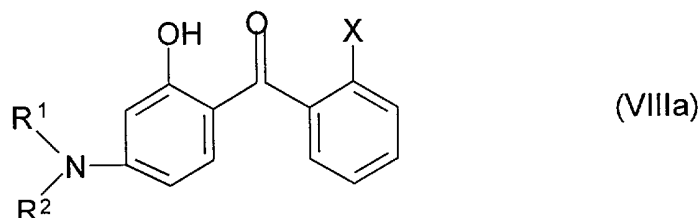
ammonium comme les alkylammoniums et leurs formes salifiées avec des anions physiologiquement acceptables.

5 Comme exemples de cycle à 5 ou 6 chaînons formé par les radicaux R^1 et R^2 avec l'atome d'azote, on peut citer en particulier pyrrolidine ou pipéridine.

Les groupes amino peuvent être fixés sur le noyau benzénique en position ortho, méta ou para par rapport au radical carbonyle et plus préférentiellement en para.

10

Une famille de composés de formule (VIII) préférentiels comprend ceux choisis parmi ceux de formule (VIIIa) suivante :



dans laquelle :

15 R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} ou forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un cycle à 5 ou 6 chaînons ;

X désigne $COOR^5$ ou $CONR^6R^7$;

R^5 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} , un radical cycloalkyle en C_3-C_6 .

20 R^6 et R^7 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} , un radical cycloalkyle en C_5-C_6 .

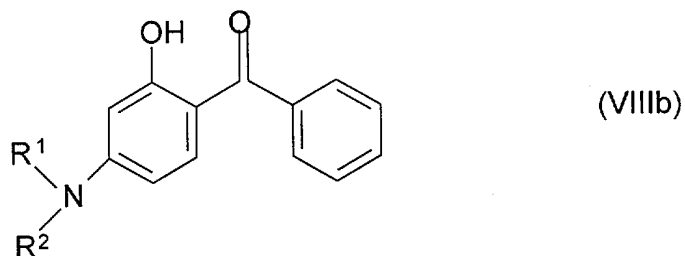
Les composés de formule (VIIIa) plus particulièrement préférés sont ceux pour lesquels :

25 R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_4 et plus particulièrement éthyle ;

R^5 désigne un radical alkyle en C_3-C_8 ,

R^6 et R^7 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_8 ,

30 Une autre famille de composés de formule (VIII) préférentiels comprend ceux choisis parmi ceux de formule (VIIIb) suivante :

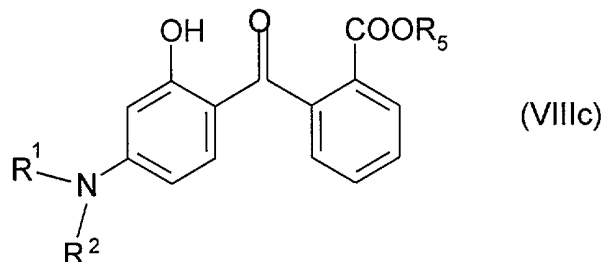


dans laquelle :

R¹ et R², identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₁₂ ou forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un cycle à 5 ou 6 chaînons.

- 5 Parmi les composés de formule (VIIIb), on peut citer plus particulièrement :
- le (4-diéthylamino-2-hydroxyphényl)-phénylcétone.
 - le (4-pyrrolidino-2-hydroxyphényl)-phénylcétone.

10 Une famille de composés de formule (VIII) plus particulièrement préférés comprend ceux choisis parmi ceux de formule (VIIIc) suivante :



dans laquelle :

R¹ et R², identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈ ou forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un cycle à 5 ou 6 chaînons ;

- 15 R⁵ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₂, un radical cycloalkyle en C₃-C₆.

Parmi les composés de formule (VIIIc), on peut citer :

- 20 - le 2-(4-pyrrolidino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate
- le 2-(4-pyrrolidino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate
- le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de méthyle
- le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de 2-éthylhexyle
- le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de cyclohexyle
- 25 - le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle
- le 2-(4-dibutylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate
- le 2-(4-dibutylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de méthyle
- le 2-(4-dibutylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate d'isobutyle.

30 Un composé de formule (VIII) tout particulièrement préféré est le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.

35 Les composés de formule (VIII) tels que définis ci-dessus sont connus en eux-mêmes et leurs structures et leurs synthèses sont décrites dans les demandes de brevet EP1046391 et DE100 12 408 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

40 Les dérivés de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitués conformes à l'invention sont présents de préférence dans la composition de l'invention dans des proportions allant de 0,1 à 15 % en poids et plus préférentiellement de 1 à 10% en poids et plus particulièrement de 2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus d'autres filtres UV organiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbants), hydrosolubles ou liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

5

Les filtres UV organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés salicyliques ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés du camphre autres que le p-méthylbenzylidèncamphre ; les dérivés de la benzophénone autres que ceux de formule (VIII) ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de triazine non-photosensibles ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US5,237,071, US5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586.

20

Comme exemples de filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

25 Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,
- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

30

Dérivés salicyliques :

- Homosalate vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,
- Dipropylèneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
- TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER.

40

Dérivés cinnamiques :

- Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Methoxy cinnamate,
- Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER,
- Cinoxate,

45

- DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyl Methylcinnamate,
- Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

5 Dérivés de β,β' -diphénylacrylate :

- Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,
- Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

10

Dérivés de la benzophénone :

- Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
- Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF
- Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,
- 15 - Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,
- Benzophenone-5
- Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « HELISORB 11 » par NORQUAY
- 20 - Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « SPECTRA-SORB UV-24 » PAR AMERICAN CYANAMID
- Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,
- 25 - Benzophenone-12

Dérivé du benzylidène camphre :

- 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,
- 30 - Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,
- Terephthalydene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,
- 35 - Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés de benzimidazole :

- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,
- 40 - Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés de triazine :

- 45 - Anisotriazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS
- la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmonate de diisobutyle)-s-triazine.

Dérivés de benzotriazole :

- Drometrisole Trisiloxane vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA CHIMIE ,
- 5 - Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol, vendu sous forme solide sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial « TINOSORB M » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

Dérivés anthraniliques :

- 10 - Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

- 15 - Ethylhexyl Diméthoxybenzylidène Dioximidazoline Propionate,

Dérivés de benzalmonate :

- Polyorganosiloxane à fonction benzalmonate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE et leurs mélanges.
- 20 Les filtres UV organiques plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :
 - Ethylhexyl Salicylate,
 - Ethylhexyl Méthoxycinnamate
 - Octocrylène,
 - 25 - Phénylbenzimidazole Sulfonique Acid,
 - Benzophénone-3,
 - Benzophénone-4,
 - Benzophénone-5,
 - 4-Méthylbenzylidène camphor,
 - 30 - Terephthalylidène Dicamphor Sulfonique Acid,
 - Disodium Phényl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
 - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmonate de diisobutyle)-s-triazine
 - Anisotriazine,
 - Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol
 - 35 - Drometrisole Trisiloxane
 et leurs mélanges.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

- 5 Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les antiinflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les polymères, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

20 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C. Ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras, linéaires ou cycliques tels que les dérivés d'acide benzoïque, trimellitique et hydroxy-benzoïque.

25 Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (paraffine); végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (comme le benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés; siliconées (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes.

35 Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

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

40 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier la photostabilité du dérivé de triazine, attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

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

Ces compositions 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, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

5

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

10

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

15

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

20

25

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

30

35

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

40

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

45

Comme indiqué en début de description, un objet de l'invention est l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour la fabrication d'une composition cosmétique ou dermatologique destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

Exemple 1

Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE) 80/20 (SINNOWAX AO -HENKEL)	7g
Mélange de mono et distéarate de glycérol (CERASYNT SD-V ISP)	2g
Alcool cétylique	1.5g
Polydiméthyl siloxane (DOW CORNING 200 FLUID -DOW CORNING)	1g
Benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₅ (WITCONOL TN -WITCO)	15g
2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle	2g
Ethyl hexyl triazone (UVINUL T150 – BASF)	2g
Butyl methoxydibenzoylmethane (PARSOL 1789 – HOFFMAN – LAROCHE)	1.5g
Glycérine	10g
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

5

10

15

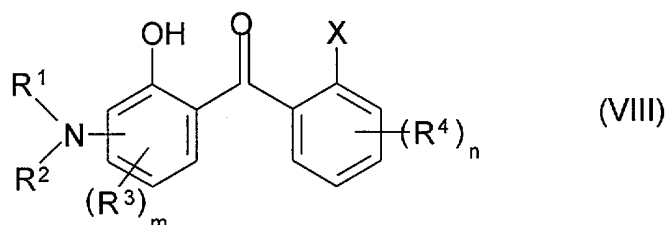
20

Exemple 2

Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2g
Alcool stéarylique (LANETTE 18 - HENKEL)	1g
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2.5g
Poly diméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5g
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	15g
Triéthanolamine	0.5g
2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle	1.5g
Ethyl hexyl triazone (UVINUL T150 – BASF)	2g
Butyl methoxydibenzoylmethane (PARSOL 1789 – HOFFMAN – LAROCHE)	1g
Glycérine	5g
Phosphate d'alcool hexadécylque, sel de potassium (AMPHISOL K - HOFFMAN LAROCHE)	1g
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.3g
Hydroxypropyl méthyl cellulose (METHOCEL F4M -DOW CHEMICAL)	0.1g
Triethanolamine	qs pH 7
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée	qsp 100 g

REVENDEICATIONS

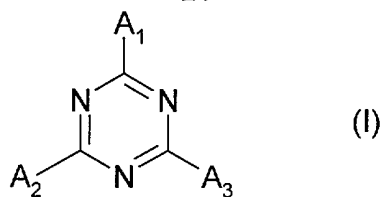
- 5 1. Composition cosmétique ou dermatologique, à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable :
- (a) au moins un dérivé du dibenzoylméthane et
- 10 (b) au moins un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible en présence d'un dérivé du dibenzoylméthane et
- (c) au moins un dérivé de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitué de formule (VIII) suivante



- dans laquelle :
- 15 R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20} , un radical alcényle en C_2-C_{10} , un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} , un radical cycloalcényle en C_3-C_{10} ;
- R^1 et R^2 peuvent également former avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un cycle à 5 ou 6 chaînons ;
- 20 R^3 et R^4 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_{20} , un radical alcényle en C_2-C_{10} , un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} , un radical cycloalcényle en C_3-C_{10} , un radical alcoxy en C_1-C_{12} , un radical (C_1-C_{20}) alcoxycarbonyle, un radical alkylamino en C_1-C_{12} , un radical dialkylamino en C_1-C_{12} , un radical aryle ou un hétéroaryle éventuellement substitué, un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate,
- 25 un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- X désigne un atome d'hydrogène, un groupe $COOR^5$ ou $CONR^6R^7$;
- R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20} , un radical alcényle en C_2-C_{10} , un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} , un radical cycloalcényle en C_3-C_{10} , un groupe $-(YO)o-Z$ ou un
- 30 groupe aryle ;
- Y désigne $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH-CH_3-CH_2-$;
- Z représente $-CH_2-CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$;
- m est un entier variant de 0 à 3 ;
- n est un entier variant de 0 à 3 ;
- 35 o est un entier variant de 1 à 2 ; ladite composition ne contenant pas de p-méthylbenzylidénecamphre.

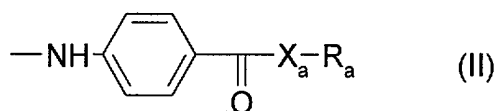
2. Composition selon la revendication 1, où le dérivé de 1,3,5-triazine répond à la formule (I) suivante :

21



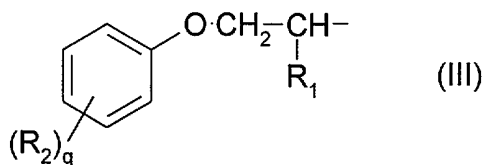
dans laquelle les radicaux A_1 , A_2 et A_3 , identiques ou différents sont choisis parmi les groupes de formules (II) :

5

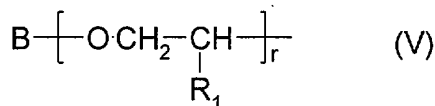
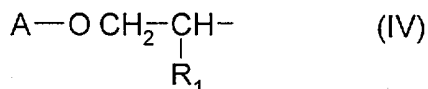


dans laquelle :

- 10 - X_a , identiques ou différents, représentent l'oxygène ou le radical -NH-;
 - R_a , identiques ou différents, sont choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou hydroxyalkyles; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{18} ; un radical cycloalkyle en C_5 - C_{12} éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1 - C_4 ;
 15 un radical polyoxyéthyléné comprenant de 1 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et dont le groupe OH terminal est méthylié ; un radical de formule (III), (IV) ou (V) suivantes :



20



dans lesquelles :

- 25 - R_1 est l'hydrogène ou un radical méthyle;
 - R_2 est un radical alkyle en C_1 - C_9 ;
 - q est un nombre entier allant de 0 à 3;
 - r est un nombre entier allant de 1 à 10;
 - A est un radical alkyle en C_4 - C_8 ou un radical cycloalkyle en C_5 - C_8 ;
 30 - B est choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_8 ; un radical cycloalkyle en C_5 - C_8 ; un radical aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1 - C_4 .

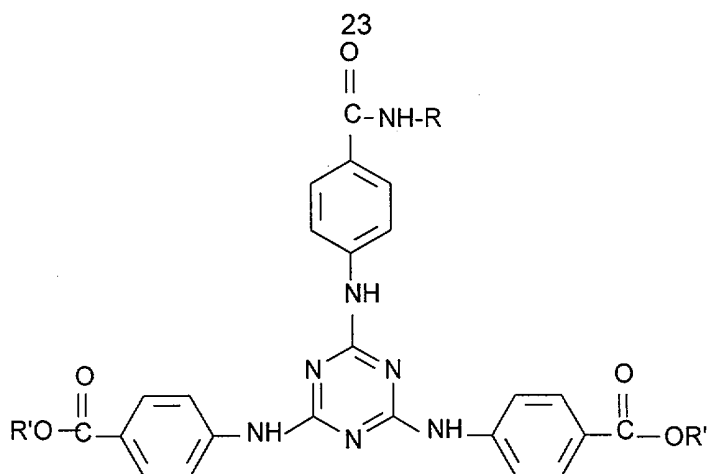
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le dérivé de 1,3,5-triazine de formule (I) est choisi parmi ceux où les A_1 , A_2 et A_3 sont de formule (II) et présentent les caractéristiques suivantes :

- 5 - un X_a-R_a représente le radical $-NH-R_a$ avec R_a choisi parmi : un radical cycloalkyle en C_5-C_{12} éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1-C_4 ; un radical de formule (III), (IV) ou (V) ci-dessus dans lesquelles :
- B est un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- R_2 est le radical méthyle ;
- 10 - les 2 autres X_a-R_a représentent le radical $-O-R_a$ avec R_a , identiques ou différents choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou hydroxyalkyles; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} ; un radical cycloalkyle en C_5-C_{12} éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1-C_4 ; un radical de formule (III), (IV) ou (V) ci-dessus dans lesquelles :
- 15 - B est un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- R_2 est le radical méthyle.

20 4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le dérivé de 1,3,5-triazine est choisi parmi ceux où les A_1 , A_2 et A_3 sont de formule (II) et présentant l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- un ou deux X_a-R_a représente le radical $-NH-R_a$, avec R_a choisi parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} ; un radical cycloalkyle en C_5-C_{12}
- 25 éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1-C_4 ; un radical de formule (III), (IV) ou (V) ci-dessus dans lesquelles :
- B est un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- R_2 est le radical méthyle ;
- le ou les deux autres X_a-R_a étant le radical $-O-R_a$ avec R_a , identiques ou
- 30 différents choisis parmi : l'hydrogène; un métal alcalin; un radical ammonium éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles ou hydroxyalkyles; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} ; un radical cycloalkyle en C_5-C_{12} éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1-C_4 ; un radical de formule (III), (IV) ou (V) ci-dessus dans
- 35 lesquelles :
- B est un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- R_2 est le radical méthyle.

40 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le dérivé de 1,3,5-triazine est celui répondant à la formule suivante :



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

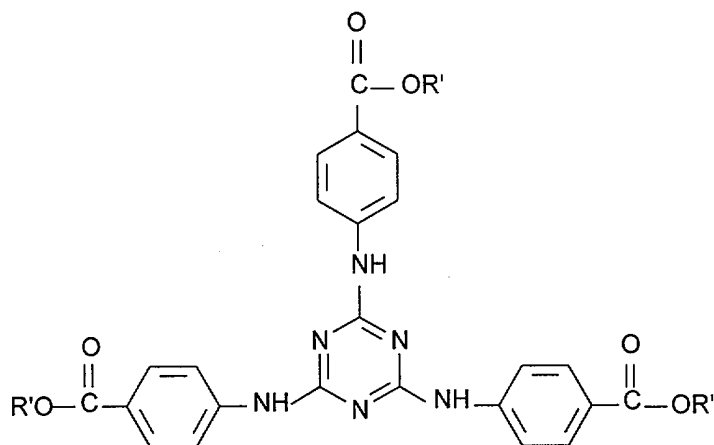
5

6. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le dérivé de 1,3,5-triazine répondant à la formule (I) est choisi parmi ceux où les A_1 , A_2 et A_3 sont de formule (II) et présentent les caractéristiques suivantes :

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

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le dérivé de 1,3,5-triazine est celui répondant à la formule suivante :

15



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

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le dérivé de 1,3,5-triazine est présent dans la composition est présent à des teneurs allant de 0,5 à 15% en poids et de préférence de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

5

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le dérivé de dibenzoylméthane est choisi parmi :

- le 2-méthylidibenzoylméthane
- le 4-méthylidibenzoylméthane
- 10 - le 4-isopropylidibenzoylméthane
- le 4-tert.-butylidibenzoylméthane
- le 2,4-diméthylidibenzoylméthane
- le 2,5-diméthylidibenzoylméthane
- le 4,4'-diisopropylidibenzoylméthane
- 15 - le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane
- le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane
- le 2-méthyl-5-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane
- 20 - le 2,6-diméthyl-4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

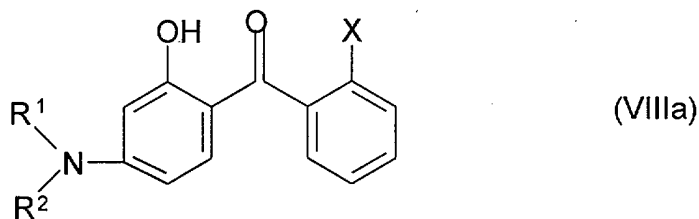
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le dérivé de dibenzoylméthane est le 4-(ter.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane.

25 11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le dérivé de dibenzoylméthane est le 4-isopropyl-dibenzoylméthane.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, où le dérivé du dibenzoylméthane est présent à des teneurs allant de 0,5 à 15% en poids et de préférence de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

30

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 où le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi ceux de formule (VIIIa) suivante :



35 dans laquelle :

R¹ et R², identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₂ ou forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un cycle à 5 ou 6 chaînons ;

X désigne COOR⁵ ou CONR⁶R⁷ ;

40 R⁵ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₂, un radical cycloalkyle en C₃-C₆.

R⁶ et R⁷, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₂, un radical cycloalkyle en C₅-C₆.

14. Composition selon la revendication 13, où les composés de formule (VIIIa) sont ceux pour lesquels :

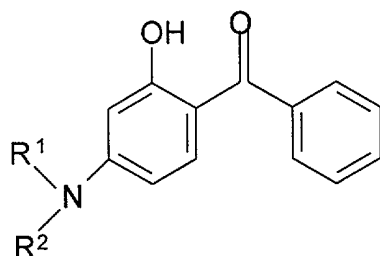
R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_4 et plus particulièrement éthyle ;

5 R^5 désigne un radical alkyle en C_3-C_8 ,

R^6 et R^7 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_8 ,

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 où le ou les composés de formule (VIII) sont choisis parmi ceux de formule (VIIIb) suivante :

10



(VIIIb)

dans laquelle :

R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_{12} ou forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un cycle à 5 ou 6 chaînons.

15

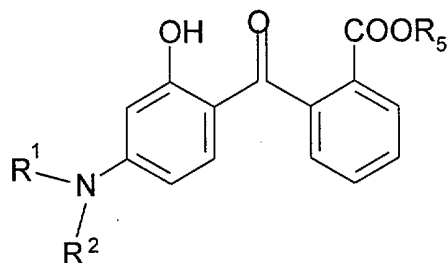
16. Composition selon la revendication 15, où le composé de formule (VIIIb) est choisi parmi :

- le (4-diéthylamino-2-hydroxyphényl)-phénylcétone.

20

- le (4-pyrrolidino-2-hydroxyphényl)-phénylcétone.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 où le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi ceux de formule (VIIIc) suivante :



(VIIIc)

25 dans laquelle :

R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 ou forment avec l'atome d'azote avec lequel ils sont liés un cycle à 5 ou 6 chaînons ;

R^5 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} , un radical cycloalkyle en C_3-C_6 .

30

18. Composition selon la revendication 17 où le composé de formule (VIIIc) est choisi parmi :
- le 2-(4-pyrrolidino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate
 - le 2-(4-pyrrolidino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate
 - 5 - le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de méthyle
 - le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de 2-éthylhexyle
 - le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de cyclohexyle
 - le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle
 - le 2-(4-dibutylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate
 - 10 - le 2-(4-dibutylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de méthyle
 - le 2-(4-dibutylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate d'isobutyle.
19. Composition selon la revendication 18 où le composé de formule (VIIIc) est le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle
- 15
20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle le ou les dérivés de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitués de formule (VIII) sont présents dans des proportions allant de 0,1 % à 15 % en poids
- 20
21. Composition selon la revendication 20, dans laquelle le ou les dérivés de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitués de formule (VIII) sont présents dans des proportions allant de 1 à 10% en poids
- 25
22. Composition selon la revendication 21, dans laquelle le ou les dérivés de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitués de formule (VIII) sont présents dans des proportions allant de 2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 30
23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait que le rapport en poids du un dérivé de 2-hydroxybenzophénone sur le dérivé de dibenzoylméthane étant supérieur à 1
- 35
24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus d'autres filtres organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B.
- 40
25. Composition selon la revendication 24, où le ou les filtres UV organiques complémentaires sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés salicyliques ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés du camphre autres que le p-méthylbenzylidèncamphre ; les dérivés de la benzophénone autres que ceux de formule (VIII) ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de triazine non-photosensibles ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés
- 45
- bis-benzoazolyle ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les polymères filtres et silicones ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène ; les 4,4-diarylbutadiènes.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le ou les filtres UV organiques sont choisis parmi les composés suivants :

- Ethylhexyl Salicylate,
 - Ethylhexyl Methoxycinnamate
 - 5 - Octocrylene,
 - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
 - Benzophenone-3,
 - Benzophenone-4,
 - Benzophenone-5,
 - 10 - 4-Methylbenzylidene camphor,
 - Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
 - Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
 - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmonate de diisobutyle)-s-triazine
 - Anisotriazine,
 - 15 - Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol
 - Drometrisole Trisiloxane
- et leurs mélanges.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les antiinflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.

5

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.

10

34. Utilisation d'une composition telle que définie dans les revendications 1 à 31 pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

15

35. Utilisation d'un dérivé de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitué tel que défini dans les revendications précédentes pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant au moins un dérivé de dibenzoylméthane en association avec au moins un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible tels que définis dans les revendications précédentes en vue d'améliorer dans lesdites compositions la stabilité au rayonnement UV (photostabilité) dudit dérivé de 1,3,5-triazine.

20

36. Procédé pour améliorer la stabilité au rayonnement UV d'un dérivé de 1,3,5-triazine photosensible en présence d'un dérivé de dibenzoylméthane tels que définis dans les revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il consiste à ajouter à ladite association une quantité efficace d'un dérivé de 2-hydroxybenzophénone aminosubstitué tel que défini dans les revendications précédentes.

25

30

35

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

FA 611786
FR 0115859

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	EP 1 133 980 A (BASF AG) 19 septembre 2001 (2001-09-19) * exemple 11 *	1,24-26	A61K7/42 A61K7/05
A	* page 5, ligne 54 - page 19, ligne 8; exemples 2, 4, 5, 8, 10-13 *	1-14, 17-36	
A,D	EP 1 046 391 A (BASF AG) 25 octobre 2000 (2000-10-25) * page 2, ligne 49 - page 4, ligne 42; page 14, ligne 36 - page 17, ligne 20, particulièrement, page 16, tableau, composés 28, 32 *	1,9,10, 13-19, 24-36	
A	WO 01 85123 A (SPIRIG PHARMA AG) 15 novembre 2001 (2001-11-15) * le document en entier *	1,9-11, 24-36	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 01, 31 janvier 2000 (2000-01-31) & JP 11 292748 A (26-101999) * abrégé *	1,2,6,7, 9-11, 34-36	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 septembre 2002		Van Amsterdam, L	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115859 FA 611786**

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 27-09-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1133980	A	19-09-2001	DE 10012408 A1	20-09-2001
			AU 2800301 A	20-09-2001
			BR 0101085 A	06-11-2001
			CN 1324610 A	05-12-2001
			EP 1133980 A2	19-09-2001
			JP 2001261540 A	26-09-2001
			US 2002001570 A1	03-01-2002
EP 1046391	A	25-10-2000	DE 19917906 A1	26-10-2000
			AU 2886900 A	26-10-2000
			CN 1273088 A	15-11-2000
			EP 1046391 A2	25-10-2000
			JP 2000319628 A	21-11-2000
			US 6409995 B1	25-06-2002
WO 0185123	A	15-11-2001	AU 5023701 A	20-11-2001
			WO 0185123 A1	15-11-2001
JP 11292748	A	26-10-1999	AUCUN	