

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 février 2005 (24.02.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/016301 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61K 7/42**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050375

(22) Date de dépôt international : 5 août 2004 (05.08.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0309744 7 août 2003 (07.08.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **SOCI-
ETE D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES
INDUSTRIES CHIMIQUES - SEPPIC** [FR/FR]; 75,
Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **AMAL-
RIC, Chantal** [FR/FR]; La Brugue, F-81700 Blan
(FR). **ROSO, Alicia** [FR/FR]; Chemin Mercadel Bas,
F-81710 Saix (FR). **MICHEL, Nelly** [FR/FR]; 7, rue
Raspail, F-94700 Maisons Alfort (FR). **TABACCHI, Guy**
[FR/FR]; 101, rue Saint Dominique, F-75007 Paris (FR).

(74) Mandataires : **HUBERT, Philippe?** etc.; Cabinet Beau
de Lomenie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex
07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: OILY EXTERNAL PHASE SOLAR EMULSIONS

(54) Titre : EMULSIONS SOLAIRES A PHASE EXTERNE HUILEUSE

(57) Abstract: The invention relates to a novel solar emulsion consisting of an external oily phase and two internal aqueous phases one of which is gelled and to a method for preparing said emulsion. Said oily and/or aqueous phases are provided with one or several solar filter(s).

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une nouvelle émulsion solaire constituée d'une phase externe huileuse et de deux phases internes aqueuses dont une est gélifiée, ainsi qu'un procédé de préparation de ladite émulsion. Un ou plusieurs filtres solaires est (sont) présent (s) dans la phase huileuse et/ou la phase aqueuse gélifiée.



WO 2005/016301 A1

EMULSIONS SOLAIRES A PHASE EXTERNE HUILEUSE

La présente invention a pour objet une nouvelle émulsion solaire constituée d'une phase externe huileuse et de deux phases internes aqueuses, ainsi qu'un procédé de
5 préparation de ladite émulsion.

Arrière-plan technologique

Les émulsions solaires doivent satisfaire à un certain nombre de critères :

- elles doivent présenter un effet photoprotecteur suffisant. On quantifie ce facteur par la mesure de la capacité d'une composition solaire à réduire
10 l'érythème provoqué par les rayonnements ultra-violets ;
- il est souhaitable qu'elles possèdent des propriétés de résistance à l'eau, c'est-à-dire qu'une fois étalées sur la peau, elles conservent le plus possible leur fonction photoprotectrice après baignade ;
- pour le confort de l'utilisateur, il est également souhaitable que les
15 compositions topiques solaires possèdent des qualités pratiques et sensorielles. Elles devraient notamment être faciles à étaler, ne devraient pas provoquer une sensation de gras, ni être collantes.

Un grand nombre de compositions solaires a été développé à base d'émulsions de type huile-dans-eau. Avec suffisamment de phase grasse, ce type d'émulsion a l'avantage
20 de faciliter la dissolution de filtres solaires, qui sont pour la plupart des composés organiques lipophiles ou lipodispersibles, et permet également d'atteindre de bonnes propriétés sensorielles : toucher doux et étalement facile.

La résistance à l'eau des émulsions huile-dans-eau est cependant faible. Il peut par conséquent s'avérer nécessaire d'ajouter des additifs qui « structurent » ou « rigidifient »
25 la phase aqueuse, tels que la poly(vinylpyrrolidone), les polyacrylates, les polyacrylamides ou encore les huiles siliconées qui augmentent les propriétés hydrofuges du film obtenu en étalant l'émulsion.

L'ajout de tels additifs est souvent nuisible en ce qui concerne les propriétés sensorielles recherchées.

30 Il a donc été envisagé de formuler des émulsions de type eau-dans-huile. De telles émulsions présentent toutefois l'inconvénient d'être difficiles à étaler et sont perçues comme grasses au niveau sensoriel.

Résumé de l'invention

Les présents inventeurs ont découvert que l'utilisation de certains types d'émulsion de type eau-dans-huile permet de répondre de façon satisfaisante à l'ensemble des critères mentionnés ci-dessus.

5 Il est notamment possible de combiner un niveau de photoprotection élevé avec une résistance à l'eau importante tout en gardant une facilité d'étalement acceptable et en respectant d'autres paramètres sensoriels (toucher non gras, non collant).

Les émulsions eau-dans-huile utilisées dans la présente invention sont formées par l'addition d'une émulsion de type eau-dans-huile à un gel aqueux (ou vice-versa). Dans
10 ces circonstances, l'homme du métier s'attend généralement à obtenir une émulsion de type « eau-dans-huile-dans-eau » ou une séparation de phase. Cependant, le système selon la présente invention permet l'obtention d'une émulsion à phase externe huileuse, présentant une texture fraîche, agréable et non collante.

Ainsi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet une émulsion solaire
15 constituée d'une phase externe huileuse et de deux phases internes aqueuses dont l'une est un gel, la phase huileuse comprenant un système émulsionnant, un ou plusieurs filtres solaires étant incorporé(s) dans la phase huileuse et/ou dans la phase aqueuse gélifiée.

Avantageusement, l'huile de la phase externe huileuse représente au moins 2 % en poids, de préférence de 5 à 20 % en poids, et généralement au plus 50 % en poids de
20 l'émulsion.

Selon un second aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation de l'émulsion décrite ci-dessus, ledit procédé comprenant le mélange d'une émulsion « eau-dans-huile » (que l'on appellera par la suite « émulsion primaire à phase externe huileuse »), elle-même obtenue par dispersion de la phase aqueuse dans la phase
25 huileuse, et d'un gel aqueux.

Avantageusement, ledit mélange comprend 5 à 80 % en poids, de préférence 10 à 60 % en poids de l'émulsion primaire à phase externe huileuse, et 20 à 95 % en poids, de préférence 40 à 90 % en poids de gel aqueux.

Conformément au procédé de l'invention, il importe peu que l'on introduise
30 l'émulsion primaire à phase externe huileuse dans le gel aqueux ou le gel aqueux dans l'émulsion primaire à phase externe huileuse. Néanmoins, il peut être avantageux d'ajouter l'émulsion primaire à phase externe huileuse dans le gel aqueux, de préférence sous agitation modérée.

Le procédé de préparation d'une émulsion selon la présente invention permet l'obtention d'émulsions solaires photoprotectrices, présentant une excellente résistance à l'eau, c'est-à-dire permettant de limiter la diminution de la protection (ou la perte de protection) de la peau de l'utilisateur contre le rayonnement des ultra-violets après un contact prolongé avec l'eau (baignade, douche,...), ainsi que des propriétés de mise en œuvre améliorées : émulsions peu grasses, faciles à étaler et non collantes.

Description détaillée de la présente invention

L'émulsion primaire à phase externe huileuse comprend généralement de 5 à 90 %, de préférence 2 à 50%, en poids d'huile.

Cette huile peut être choisie parmi une ou plusieurs des huiles suivantes :

- les huiles d'origine végétale, telles que l'huile d'amandes douces, l'huile de coprah, l'huile de monoï, l'huile de ricin, l'huile de jojoba, l'huile d'olive, l'huile de colza, l'huile d'arachide, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de germes de maïs, l'huile de soja, l'huile de coton, l'huile de luzerne, l'huile de pavot, l'huile de potiron, l'huile d'onagre, l'huile de millet, l'huile d'orge, l'huile de seigle, l'huile de carthame, l'huile de bancoulier, l'huile de passiflore, l'huile de noisette, l'huile de palme, le beurre de karité, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum, l'huile de sysymbrium, l'huile d'avocat, l'huile de calendula ;
- les huiles végétales modifiées telles que les produits connus sous les dénominations Apricot Kernel Oil PEG-6 esters, Olive Oil PEG-6 esters et LABRAFIL®;
- les huiles d'origine animale, telles que le squalène, le squalane ;
- les huiles minérales, telles que l'huile de paraffine ou huile de vaseline, et les huiles minérales, notamment issues de coupes pétrolières, telles que les isoparaffines, ayant un point d'ébullition compris entre 300 et 400°C ;
- les huiles synthétiques, notamment les esters d'acides gras tels que le néopentanoate d'isodécyle, le myristate de butyle, le myristate de propyle, le myristate de cétyle, le cocoate d'éthylhexyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'isostéarate de propyle ou d'isostéaryle, l'oléate de décyle ou de dodécyle, le laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylèneglycol, les esters dérivés d'acide lanolique, tels que le lanolate d'isopropyle, le lanolate d'isocétyle, les

5 monoglycérides, diglycérides et triglycérides d'acides gras comme le triheptanoate de glycérol, le triglycéride caprylique-caprique, l'adipate de diisopropyle ou d'éthylhexyle, le diheptanoate de néopentylglycol, le sébacate de diisopropyle ou de diéthylhexyle, le lactate de lauryle ou de myristyle, le maléate de diéthylhexyle ;

10 - d'autres huiles synthétiques comme les benzoates d'alkyle, les isoparaffines, les polyalphaoléfines, les polyoléfines, comme le polyisobutène, les isoalcane de synthèse comme l'isohexadecane, l'isododécane, les huiles perfluorées et les huiles de silicone. Parmi ces dernières, on peut plus
15 particulièrement citer les diméthylpolysiloxanes, les méthylphénylpoly-siloxanes, les silicones modifiés par des amines, les silicones modifiés par des acides gras, les silicones modifiés par des alcools, les silicones modifiés par des alcools et des acides gras, des silicones modifiés par des groupements polyéthers, des silicones époxy modifiés, des silicones modifiés
20 par des groupements fluorés, des silicones cycliques et des silicones modifiés par des groupements alkyles.

Cette huile peut également être choisie parmi les acides gras, les alcools gras, les cires d'origine naturelle ou synthétique, et plus généralement encore tout corps gras d'origine végétale, animale ou synthétique.

20 De préférence, on utilisera une ou plusieurs huiles synthétiques, choisies parmi le groupe constitué des esters d'acides gras tels que le néopentanoate d'isodécyle, le myristate de butyle, le myristate de propyle, le myristate de cétyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'oléate dodécyle, le
25 laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylèneglycol, les esters dérivés d'acide lanolique, tels que le lanolate d'isopropyle, le lanolate d'isocétyle, les monoglycérides, diglycérides et triglycérides d'acides gras comme le triheptanoate de glycérol et le triglycéride caprylique caprique, le benzoate d'alkyle en C₁₂-C₁₅, l'adipate de diisopropyle, le cocoate d'éthylhexyle, l'adipate de diisopropyle ou d'éthylhexyle, le sébacate de diisopropyle ou
30 de diéthylhexyle, le lactate de lauryle ou de myristyle, le maléate de diéthylhexyle.

L'émulsion primaire à phase externe huileuse comprend également de 0,1 à 25 %, de préférence 1 à 5%, en poids d'un système émulsionnant à caractère lipophile, comprenant un ou plusieurs tensioactifs émulsionnants.

Parmi les tensioactifs émulsionnants susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention on citera notamment les lipoaminoacides et leurs sels ; les lipopeptides et leurs sels; les esters de sorbitan comme par exemple le produit commercialisé sous la dénomination MONTANE® 80 par la société SEPPIC; les esters de mannitan et de xylitan ; les esters de polyglycérol comme par exemple les produits commercialisés sous la dénomination ISOLAN® GI34 par BASF et PLUROL® DIISOSTEARIQUE par GATTEFOSSE ; l'huile de ricin éthoxylée et l'huile de ricin hydrogénée éthoxylée comme par exemple le produit commercialisé sous la dénomination SIMULSOL® 989 par la société SEPPIC ; le stéarate de glycérol ; les polyhydroxystéarates de polyglycol ou de polyglycérol comme par exemple les produits dénommés HYPERMER® B246, ARLACEL® P135 commercialisés par la société UNIQEMA, le produit dénommé DEHYMULS® PGPH commercialisé par la société COGNIS, le produit dénommé DECAGLYN® 5HS commercialisé par la société NIKKO ; les copolymères polyéthylèneglycol-alkylglycol comme le PEG-45 dodécylglycol copolymère tel que le produit commercialisé sous la dénomination ELFACOS ST 9® par la société AKZO ; les esters de sorbitan éthoxylés comme par exemple les produits commercialisés sous la dénomination MONTANOX® par la société SEPPIC ; les acylats de protéines faiblement éthoxylés (de 1 à 3 groupements d'oxyde d'éthylène) ; la cire d'abeille éthoxylée comme par exemple le produit dénommé APIFIL® commercialisé par la société GATTEFOSSE; les émulsionnants cationiques comme les aminoxydes, le polyquaternium 82 et les tensio-actifs décrits dans la demande de brevet WO 96/00719 et principalement ceux dont la chaîne grasse comprend au moins 16 atomes de carbone ; les esters de sucrose, les esters de méthylglucoside éthoxylés ou non ; les acides gras éthoxylés ; les alcools gras éthoxylés ; les émulsionnants anioniques comme le décylphosphate ou le cétéarylsulfate ; le polyoxystéarate d'aluminium, tel que par exemple le produit commercialisé sous la dénomination MANALOX® commercialisé par la société RHODIA ; le stéarate de magnésium ; le stéarate d'aluminium.

Des tensioactifs émulsionnants siliconés non-ioniques et anioniques sont également susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention.

Il est également possible d'utiliser des tensioactifs émulsionnants de type alkylpolyglycoside, par exemple ceux décrits dans les demandes de brevets FR-A-2668080, FR-A-2734496, FR-A-2762317, FR-A-2784904 et dans la demande de brevet FR-A-2790977, en particulier les dérivés de xylose.

On pourra également utiliser avantageusement un émulsionnant à base d'alkylpolyglycosides et de diols gras, comprenant notamment :

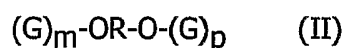
- 5 à 95 parties en poids d'un mélange d'alkylpolyglycosides constitué des produits de réaction d'un saccharide et d'un dimerdiol ayant 36 atomes de carbone ;
- 5 - 95 à 5 parties en poids d'un dimerdiol ayant 36 atomes de carbone.

Les émulsionnants préférés, répondant à la définition ci-dessus comprennent :

- 5 à 60 parties en poids du mélange précité d'alkylpolyglycosides ; et
- 95 à 40 parties en poids de dimerdiol ayant 36 atomes de carbone.

10 Le mélange d'alkylpolyglycosides constitué des produits de réaction d'un saccharide et d'un dimerdiol ayant 36 atomes de carbone est en fait constitué d'un mélange en toutes proportions d'hydroxyalkylpolyglycosides (produits résultant de l'acétalisation de l'un des deux groupes hydroxyles du dimerdiol) et de polyglycosylalkylpolyglycosides (produits résultant de l'acétalisation des deux groupes hydroxyles du dimerdiol).

15 Ces alkylpolyglycosides peuvent être représentés, respectivement par les formules I et II suivantes :



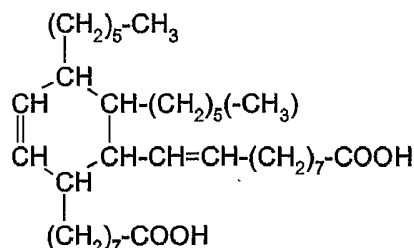
20 dans lesquelles :

G représente un reste de saccharide ;

R représente un groupe disubstitué dérivé de l'alcool dimère provenant de l'hydrogénation de l'acide dimère ;

25 n, m et p représentent le degré de polymérisation moyen de chaque reste de saccharide.

Le produit connu sous la dénomination "acide dimère" est un acide dibasique ayant 36 atomes de carbone dont le composé majoritaire peut être représenté par la formule :



Les alkylpolyglycosides précités peuvent comporter, à titre de reste de saccharide, un reste de glucose ou dextrose, fructose, galactose, mannose, ribose, xylose, de préférence un reste de glucose ou de xylose.

Il est en outre à noter que chaque unité de la partie polyoside des alkylpolyglycosides précités peut être sous forme anomérique α ou β , et le reste de saccharide peut être de type furanoside ou pyranoside.

Le degré de polymérisation moyen de chaque reste de saccharide est généralement compris entre 1,05 et 2,5, de préférence encore entre 1,1 et 2.

L'expression "alkylpolyglycoside" utilisée dans le cadre de la présente demande désigne donc indifféremment un alkylmonooside (degré de polymérisation égal à 1) ou un alkylpolyglycoside (degré de polymérisation supérieur à 1).

Le dimerdiol utilisé pour la préparation du tensioactif émulsionnant ci-dessus est un diol provenant de l'hydrogénation de l'acide dimère.

Il est notamment commercialisé par la Société COGNIS sous la dénomination SPEZIOL® C 36/2.

Ce composé, en raison de son origine, peut contenir des proportions mineures d'impuretés. De telles impuretés peuvent être présentes en des quantités allant jusqu'à 30 % en poids du poids total de diol.

Par conséquent, les tensioactifs émulsionnants à base d'alkylpolyglycosides et de diols gras peuvent comprendre, en des proportions mineures correspondantes, de telles impuretés, ou les produits de réaction de ces impuretés avec un saccharide.

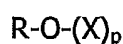
Les tensioactifs émulsionnants à base d'alkylpolyglycosides et de diols gras utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être préparées par simple mélange de leurs constituants en des proportions prédéterminées souhaitées.

A l'échelle industrielle, on les préparera de préférence selon l'une des deux voies classiquement utilisées pour la synthèse des alkylpolyglycosides, et par exemple par

réaction, en milieu acide, entre le dimerdiol et un saccharide disposant d'un OH anomérique, tel que le glucose ou le dextrose.

Le cas échéant, cette synthèse pourra être complétée par des opérations de neutralisation, de filtration, de distillation ou d'extraction partielle du diol gras en excès ou
5 de décoloration.

Il pourra également être particulièrement avantageux d'utiliser un tensioactif émulsionnant à base d'alkylpolyxyloside, tel que décrit dans la demande EP-A-1142901, de formule :



10 dans laquelle :

p représente un nombre décimal compris entre 1 et 5,

X représente le reste du xylose, et

R représente un radical alkyl ramifié :



15 dans lequel m est un nombre entier compris entre 6 et 18, n est un nombre entier compris entre 4 et 18 et la somme $n + m$ est supérieure ou égale à 14 ;

ou bien une composition consistant en un mélange d'au moins deux composés tels que définis ci-dessus ;

ou bien encore, dans un mode de réalisation préférentiel, une composition
20 comprenant :

plus de 0% en poids et moins de 100% en poids, de préférence de 1% à 60% en poids, d'un composé ou d'un mélange de composés définis ci-dessus, et

plus de 0% en poids et moins de 100% en poids, de préférence de 40% à 99% en poids, d'un composé ou d'un mélange de composés de formule ROH dans laquelle R a

25 la signification mentionnée précédemment.

Dans ce mode de réalisation, les compositions comprenant un alkylpolyxyloside $R-O-(X)_p$ et son alcool correspondant ROH, dans les proportions indiquées ci-dessus, sont particulièrement préférées.

De manière avantageuse, on utilise un système émulsionnant contenant au
30 moins un tensioactif émulsionnant choisi parmi les alkylpolyglycosides, les compositions d'alkylpolyglycosides et d'alcools gras, les esters de polyglycérols ou de polyglycols ou de polyols éventuellement alcoylés tels que les polyhydroxystéarates de polyglycols ou de polyglycérols éventuellement alcoylés, les copolymères polyéthylèneglycol-alkylglycols.

De manière encore plus avantageuse, on utilise un système émulsionnant contenant un polyhydroxystéarate de polyglycols, un polyhydroxystéarate de polyol éventuellement alcoylé, un ester de polyglycérol, ou un copolymère polyéthylèneglycol-alkylglycols en combinaison avec un alkylpolyglycoside ou avec une composition
5 d'alkylpolyglycosides et d'alcools gras.

Les émulsions selon la présente invention peuvent contenir jusqu'à 10 % en poids d'un co-émulsionnant.

Parmi les co-émulsionnants susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on citera notamment les lipoaminoacides et leurs sels, les lipopeptides
10 et leurs sels, les esters de sorbitan et de mannitan, l'huile de ricin hydrogénée éthoxylée, le stéarate de glycérol, les émulsionnants cationiques comme par exemple les aminoxydes, le quaternium 82, les esters de sucrose, les esters de méthylglucoside éthoxylés ou non, les acides gras éthoxylés, les alcools gras éthoxylés, les émulsionnants anioniques comme le décylphosphate ou le cétéarylsulfate.

15 Des tensioactifs émulsionnants siliconés non-ioniques et anioniques sont également susceptibles d'être utilisés en tant que co-émulsionnants dans le cadre de la présente invention.

L'émulsion primaire à phase externe huileuse peut également comprendre un agent stabilisant.

20 Parmi les agents stabilisants susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer l'huile de ricin hydrogénée ; les cires végétales ou animales comme par exemple la cire d'abeille, la cire de candellila et la cire de carnauba ; l'acide stéarique ; les silices y compris les silices hydrophobes ; les polymères tels que les produits commercialisés sous la dénomination KRATON® ; les cires minérales comme
25 l'ozokérite ; les argiles comme l'hectorite ou la bentonite ; les amidons modifiés hydrophobes comme par exemple le produit commercialisé sous la dénomination DRY FLOW PC® ; les méthacrylates et polyméthylméthacrylates hydrophobes tels que le produit commercialisé sous la dénomination MICROPEARL MHB® ou sous la dénomination POLYTRAP®.

30 L'émulsion primaire à phase externe huileuse comprend aussi avantageusement un ou plusieurs sels minéraux, comme par exemple le chlorure de magnésium, le sulfate de magnésium ou le chlorure de sodium, en une quantité allant de 0,05 % à 5 % en poids, de préférence entre 0,1 % et 2%.

Les émulsions solaires selon l'invention comprennent un système photoprotecteur comprenant un ou plusieurs filtres solaires, qui peuvent être incorporés dans la phase huileuse et/ou dans la (les) phase(s) aqueuse(s).

Généralement, le(s) filtre(s) solaire(s) est (sont) incorporé(s) dans la phase
5 huileuse, dans la phase aqueuse gélifiée ou, avantageusement, dans chacune de ces phases. Il peut néanmoins également arriver que la phase aqueuse « non gélifiée » de l'émulsion comprenne un ou plusieurs filtres solaires hydrosolubles ou hydrodispersibles.

Lorsque la phase aqueuse gélifiée de l'émulsion comprend un (des) filtre(s)
10 solaire(s), celui-ci (ceux-ci) est (sont) généralement directement dispersé(s) dans la phase aqueuse gélifiée s'il(s) est (sont) liquide(s) ou, s'il(s) est (sont) solide(s), il(s) est (sont) généralement préalablement dispersé(s) dans un solvant tel que l'éthanol ou dans un autre filtre solaire liquide qui le(s) solubilise avant d'être incorporé(s) dans le gel aqueux.

Les filtres solaires peuvent être de nature organique ou de nature inorganique, et il
15 est possible de combiner filtres organiques et inorganiques dans une même émulsion solaire.

Parmi les filtres organiques, on peut distinguer la famille des dérivés de l'acide benzoïque comme les acides para-aminobenzoïques (PABA), notamment les esters de monoglycérol de PABA, les esters éthyliques de N,N-propoxy PABA, les esters éthyliques
20 de N,N-diéthoxy PABA, les esters éthyliques de N,N-diméthyl PABA, les esters méthyliques de N,N-diméthyl PABA, les esters butyliques de N,N-diméthyl PABA; la famille des dérivés de l'acide anthranilique comme l'homomenthyl-N-acétyl anthranilate ; la famille des dérivés de l'acide salicylique comme le salicylate d'amyle, le salicylate d'homomenthyle, le salicylate d'éthylhexyle, le salicylate de phényle, le salicylate de benzyle, le salicylate de p-
25 isopropanolphényle ; la famille des dérivés de l'acide cinnamique comme le cinnamate d'éthylhexyle, le cinnamate d'éthyl-4-isopropyle, le cinnamate de méthyl-2,5-diisopropyle, le cinnamate de p-méthoxypropyle, le cinnamate de p-méthoxyisopropyle, le cinnamate de p-méthoxyisoamyle, le cinnamate de p-méthoxyoctyle (le cinnamate de p-méthoxy 2-éthylhexyle), le cinnamate de p-méthoxy 2-éthoxyéthyle, le cinnamate de p-
30 méthoxycyclohexyle, le cinnamate d'éthyl- α -cyano- β -phényle, le cinnamate de 2-éthylhexyl- α -cyano- β -phényle, le cinnamate de diparaméthoxy mono-2-éthylhexanoyl de glycéryle ; la famille des dérivés de la benzophénone comme la 2,4-dihydroxybenzophénone, la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone, la 2,2',4,4'-

tétrahydroxybenzophénone, la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone, la 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone, la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate, la 4-phénylbenzophénone, le 2-éthylhexyl-4'-phénylbenzophénone-2-carboxylate, la 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone, la 4-hydroxy-3-carboxybenzophénone ; le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre, le 3-(benzylidène)-d,l-camphre, le benzalkonium méthosulfate camphre ; l'acide urocanique, l'urocanate d'éthyle ; la famille des dérivés de l'acide sulfonique comme l'acide sulfonique 2-phenylbenzimidazole-5 et ses sels ; la famille des dérivés de la triazine comme l'hydroxyphényl triazine, l'éthylhexyloxyhydroxyphényl-4-méthoxyphényl triazine, le 2,4,6-trianillino-(p-carbo-2'-éthylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazine, le 4,4-((6-(((1,1-diméthyléthyl) amino)carbonyl)phényl)amino)-1,3,5-triazine-2,4-diyl diimino) bis-(2-éthylhexyl) ester de l'acide benzoïque, le 2-phényl-5-méthylbenzoxazole, le 2,2'-hydroxy-5-méthylphénylbenzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-t-octylphényl)benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-méthyphényl)benzotriazole; la dibenzazine; le dianisoylméthane, le 4-méthoxy-4''-t-butylbenzoylméthane ; la 5-(3,3-diméthyl-2-norbornylidène)-3-pentan-2-one ; la famille des dérivés du diphenylacrylate comme le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3-diphényl-2-propénoate, l'éthyl-2-cyano-3,3-diphényl-2-propénoate ; la famille des polysiloxanes comme le malonate de benzylidène siloxane.

Parmi les filtres inorganiques, également appelés « écrans minéraux », on peut distinguer les oxydes de titane, les oxydes de zinc, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, les oxydes de fer jaune, rouge ou noir, les oxydes de chrome. Ces écrans minéraux peuvent être micronisés ou non, avoir subi ou non des traitements de surface et être éventuellement présentés sous formes de pré-dispersions aqueuses ou huileuses.

Les émulsions primaires à phase externe huileuse conformes à la présente invention, peuvent être préparées par simple dispersion, à une température comprise entre 15°C et 90°C, de la phase aqueuse dans la phase huileuse, en présence du ou des tensioactifs émulsionnants, et éventuellement du ou des ingrédients stabilisants.

D'une façon connue en soi, ces émulsions peuvent en outre comprendre un ou plusieurs composés choisis parmi les humectants, comme par exemple la glycérine, les glycols, le sel sodique de l'acide 5-carboxylique de la 2-pyrrolidone, les conservateurs comme par exemple les produits connus sous la dénomination SEPICIDE®, les colorants, les parfums, les actifs cosmétiques comme par exemple les vitamines et les dérivés de vitamines hydrosolubles, les vitamines et les dérivés de vitamines liposolubles, des

oligosaccharides, des protéines, des polypeptides, des acides aminés, des dérivés N-acylés d'acides aminés et/ou de polypeptides et/ou de protéines, des extraits de plantes, des extraits d'algues marines, des sels minéraux, les charges minérales comme le talc, le mica, la silice, les séricites, les charges synthétiques modificatrices de texture comme les
5 nylons et les poly(méthacrylate de méthyle) réticulés ou non, les élastomères silicone.

Ces composés pourront être introduits dans la phase aqueuse ou dans la phase huileuse, selon leur affinité pour ces phases, soit au cours de la phase de dispersion précitée, soit en ce qui concerne les composés sensibles à la température, postérieurement au cours de la phase de refroidissement dans le cas où la dispersion est
10 réalisée à chaud.

Comme précisé précédemment, l'émulsion primaire à phase externe huileuse peut être ajoutée au gel aqueux ou inversement. Le gel aqueux est obtenu en gélifiant une phase aqueuse par un polymère, préférentiellement de type polyélectrolyte. Ledit polymère est avantageusement présent en une quantité comprise entre 0,02 et 10 % en
15 poids, de préférence entre 0,4 et 8 % en poids du gel aqueux. Parmi les polymères susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention pour gélifier (épaissir) la phase aqueuse, on citera notamment les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique, de dérivés d'acide acrylique, d'acrylamide, de l'acide acrylamidométhanepropanesulfonique, de monomère vinylique, ou de chlorure de
20 triméthylaminoéthylacrylate, comme par exemple les produits commercialisés sous la dénomination CARBOPOL®, PEMULEN®, SIMULGEL®A, SIMULGEL®NS, SIMULGEL®EPG, SIMULGEL®EG, LUVIGEL®EM, SALCARE®SC91, SALCARE®SC92, SALCARE®SC95, SALCARE®SC96, FLOCARE®ET100, HISPAGEL®, SEPIGEL®305, SEPIGEL®501, SEPIGEL®502, FLOCARE®ET58, STABILEZE®06 ; les hydrocolloïdes d'origine végétale ou
25 biosynthétique comme par exemple la gomme de xanthane, la gomme de karaya, les carraghénates, les alginates ; les silicates ; la cellulose et ses dérivés ; l'amidon et ses dérivés hydrophiles.

De préférence, on utilisera un ou plusieurs polymères tels que les homopolymères et les copolymères contenant l'acide acrylamidométhanepropanesulfonique et ses sels,
30 l'acide acrylique et ses sels et ses dérivés, l'acrylamide et ses dérivés.

Le gel aqueux possède une viscosité supérieure à 2 Pa.s (2000 cPs), de préférence supérieure à 20 Pa.s (20,000 cPs), mesurée sur un viscosimètre BROOKFIELD LV 6 rpm.

L'émulsion résultante, constituée d'une phase aqueuse externe huileuse et de deux phases internes aqueuse dont l'une est un gel, comprend de 1 à 40% de filtres solaires en poids de l'émulsion, de préférence entre environ 2% et environ 35%, et encore plus préférentiellement entre 5% et 25 % en poids de l'émulsion.

5 L'invention est illustrée par les exemples suivants, donnés à titre purement indicatif.

EXEMPLES

Protocole général de préparation d'émulsions selon la présente invention

10 Le préparation d'émulsions solaires selon la présente invention peut être effectuée selon le mode opératoire suivant :

- 15 a) on prépare une phase huileuse « A » comprenant la ou les huile(s), le système émulsionnant lipophile, et éventuellement le co-émulsionnant. On mélange ces ingrédients puis on porte à 50°C la phase huileuse qui en résulte. On ajoute ensuite un ou plusieurs filtre(s) solaire(s) à cette phase huileuse chauffée; cette phase peut éventuellement contenir des écrans minéraux lipodispersibles.
- 20 b) on prépare, en parallèle à la préparation (a) ci-dessus, une phase aqueuse « B » contenant l'eau, un ou des sel(s) minéral(aux) éventuel(s), et éventuellement la glycérine comme humectant. On porte cette phase également à 50°C; cette phase peut éventuellement contenir des filtres solaires hydrosolubles ou des écrans minéraux hydrodispersibles.
- 25 c) on forme une émulsion primaire « C » à phase externe huileuse en mélangeant la phase aqueuse « B » dans la phase huileuse « A » en maintenant une agitation suffisante jusqu'à complet refroidissement ;
- d) on forme séparément un gel aqueux « D » par dispersion d'un ou des polymère(s) épaississants dans de l'eau, qui peut aussi contenir des conservateurs et des parfums ;
- 30 e) le cas échéant, on peut ajouter un ou plusieurs filtre(s) solaire(s) préalablement dispersés de façon à constituer une phase liquide puis rajouter cette solution au gel aqueux « D »; si ce(s) filtre(s) est(sont) solide(s), l'éthanol ou un autre filtre liquide peuvent être utilisés pour le(s) solubiliser avant l'ajout ;

- f) on incorpore l'émulsion dans le gel (ou le gel dans l'émulsion) sous agitation modérée.

5 Selon le cas de figure d'émulsion solaire à préparer, certaines des étapes (a) à (f) décrites ci dessus peuvent être soit modifiées soit supprimées. Les températures auxquelles sont portées les phases huileuse « A » et aqueuse « B » avant leur mélange peuvent aussi être adaptées en fonction des caractéristiques physico-chimiques des filtres solaires à incorporer.

10 Protocoles généraux de mesure des propriétés des émulsions solaires
Détermination du FPS (facteur de protection solaire)

15 L'indice de protection solaire (IP) ou facteur de protection solaire (FPS) est défini comme étant égal au rapport de la dose érythémale minimale obtenue en utilisant un produit photoprotecteur (DEMp) sur la dose érythémale minimale sans produit (DEMnp), selon le calcul suivant :

$$\text{FPS} = \text{DEMp} / \text{DEMnp}$$

20 La DEM, exprimée en millijoules, correspond à la plus petite énergie lumineuse entraînant un érythème perceptible et homogène, à contours nets.

25 Dans les conditions normales d'un essai pour évaluer le FPS, les volontaires invités au laboratoire lisent une fiche d'information qui leur rappelle les conditions de l'essai avant de signer un formulaire de consentement.

30 On effectue dans un premier temps des mesures colorimétriques sur les sites à irradier à l'aide d'un appareil tel que le Chromamètre® MINOLTA. En effet, le type de peau doit être déterminée, car le résultat de l'essai est très dépendant de la couleur de la peau du sujet. On répartit les types de peau en six catégories, le type 1 correspondant à la peau la plus blanche rencontrée, qui brûle après une exposition au soleil et qui ne bronze pas du tout. Le type 6 correspond aux teints de peau les plus foncés, les personnes présentant ce phototype (généralement d'origine africaine) possédant une peau qui ne brûle (presque) jamais.

On choisit préférentiellement les sujets de phototypes II et III qui sont les plus représentatifs des phototypes sujets à une augmentation importante de l'érythème par les rayonnements ultra-violets.

5 Ensuite on applique le produit solaire sur la zone à irradier à raison de 2 mg / cm². Des produits témoins normalisés par le COLIPA (European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association) sont systématiquement testés simultanément et permettent de contrôler la qualité de la manipulation.

10 Quinze minutes après l'application des produits sur la peau du volontaire, les zones concernées sont irradiées à l'aide d'une lampe au Xénon suivant une progression géométrique de raison 1,25, selon l'indice supposé du produit et de la référence. La lampe au Xénon peut par exemple être une lampe à arc court IDEM 3000® Arquantiel, irradiant sur un spectre allant de 290 à 400 nm. Les rayonnements infrarouges sont filtrés à l'aide d'un filtre de type UG11 (1 mm), et l'élimination des IR est aussi réalisée grâce à un filtre à l'eau et de la ventilation. La surface d'irradiation est d'au moins 1 cm². La puissance de
15 l'émetteur est d'environ 1000 W.

Un système typique comporte six orifices avec des obturateurs indépendants. L'ouverture successive de chaque orifice à un intervalle de temps fixé par l'opérateur permet d'obtenir une progression géométrique ($r = 1,25$) de la dose d'UV reçue par le volontaire.

20 A un moment situé entre 16 et 24 heures après l'irradiation, on réalise la lecture simultanée de la Dose Erythémale Minimale non protégée (DEMnp) et des DEM protégées par la référence et par le produit.

Détermination de la résistance à l'eau des compositions solaires

25 La rémanence d'un produit solaire est étudiée par irradiation UV après un test de résistance à l'eau. Ce test consiste à faire prendre deux bains aux volontaires à $30 \pm 2^\circ\text{C}$ de 20 minutes avec une pause de dix minutes entre chaque bain (« bain standardisé »). Le premier bain est pris 15 minutes après l'application de la composition solaire à tester.

30 Le pourcentage de rémanence est calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{ de rémanence} = \text{FPSwr}/\text{FPS} \times 100$$

avec :

FPS = Indice de protection sec

FPS_{wr} = Indice de protection déterminé après le test de résistance à l'eau

- 5 On estime en général que les produits présentant un pourcentage de rémanence inférieur à 50% ne peuvent pas être caractérisés comme étant résistants à l'eau. Un pourcentage de rémanence compris entre 50% et 80% correspond à un degré acceptable de résistance à l'eau pour un produit solaire. En revanche, les compositions solaires possédant un pourcentage de rémanence supérieur ou égal à 80% (et qui présentent
- 10 donc une « haute résistance » à l'eau) sont particulièrement recherchées dans le cadre de la présente invention.

Evaluation sensorielle

- 15 L'évaluation sensorielle a été réalisée à l'aide d'un panel d'experts (typiquement un jury de 20 personnes), qui note les critères suivants sur une échelle allant de 0 à 10 :

Facilité d'étalement :	très facile = 10	très difficile = 0
Sensation de gras :	très gras = 10	absence de sensation de gras = 0
Effet collant :	très collant = 10	absence d'effet collant = 0

20

Exemples de réalisation d'émulsions solaires

Exemple 1 et exemples comparatifs 1 à 3

- 25 Une émulsion solaire ayant la composition indiquée dans l'exemple 1 a été préparée selon le protocole général indiqué ci-dessus. L'indice de photoprotection et le pourcentage de rémanence vis-à-vis de l'eau ont été déterminés suivant les protocoles mentionnés dans la section précédente. Par la suite, l'évaluation sensorielle a été réalisée par le biais d'un panel d'experts.

- 30 Parallèlement, des exemples comparatifs ont été réalisés dans des conditions donnant lieu à un gel-crème huile-dans-eau (obtenu sans système émulsionnant), ou à des émulsions constituées d'une phase externe huileuse et d'une seule phase interne aqueuse.

Les résultats comparatifs sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1

Exemple	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3	Exemple 1
Nature du produit obtenu	Gel crème h/e	Emulsion e/h	Emulsion e/h	Emulsion e/h à deux phases aqueuses
<u>Système émulsionnant</u>				
PEG30 dipolyhydroxystéarate	-	0,6%	0,6%	0,6%
Fluidanov® 20X (3)	-	2,4%	2,4%	2,4%
<u>Phase grasse</u>				
Caprylic capric triglyceride	12%	12%	12%	12%
Cire microcristalline	-	-	5%	-
<u>Système filtrant</u>				
Oxyde de titane (1)	3%	3%	3%	3%
Oxyde de zinc (2)	3%	3%	3%	3%
Ethylhexyl salicylate	3,5%	3,5%	3,5%	3,5%
Ethylhexylméthoxycinnamate	5,25%	5,25%	5,25%	5,25%
<u>Polymère</u>				
SIMULGEL® EG	3%	-	-	2,1%
<u>Autres additifs</u>				
MgSO ₄	-	0,7%	0,7%	0,021%
Glycérine	-	1,5%	1,5%	1,5%
conservateurs	qs	qs	qs	qs
Eau qsp 100%				
<u>Stabilité</u>	granuleux	Instable	Stable	Stable
Indice de photoprotection	-	-	18+/-3	18+/-3
% de résistance à l'eau	-	-	65%+/-10	68%+/-10
<u>Evaluation sensorielle</u>				
Facilité d'étalement	-	-	2	9
Sensation de gras			8	1
Effet collant			8	0

(1) MT100T SUNSMART

(2) Z COTE HP1 TAYCA

(3) alkylpolyxyloside sur 2-octyldodécanol, préparé selon EP-A-1142901

5

On constate que seule l'émulsion selon la présente invention (Exemple 1) allie des performances de résistance à l'eau à une grande facilité d'étalement, un toucher non gras et une absence d'effet collant, avec un indice de photoprotection similaire à celui de l'exemple comparatif 3, qui traduit les connaissances de l'état de la technique de réalisation d'émulsions eau-dans-huile stabilisées par la présence de cires microcristallines et ne mettant pas en œuvre le procédé selon la présente invention.

10

Exemple 2

L'émulsion solaire est cette fois-ci réalisée avec les composants suivants:

15

- | | |
|--|------|
| 1. FLUIDANOV® 20X | 2% |
| 2. PEG30 dipolyhydroxystéarate | 0,5% |
| 3. C ₁₂ -C ₁₅ alkyl benzoate | 5% |
| 4. Eau | 5% |

	5. Sulfate de magnésium heptahydraté	0,02%
	6. Glycérine	1,5%
	7. Oxyde de titane UV TITAN M160	10%
	8. SIMULGEL NS	2%
5	9. Eau	qsp100%
	10. Ethanol	15%
	11. Méthoxycinnamate d'éthylhexyle	7,5%
	12. Benzophénone-3	2,5%
	13. Salicylate d'éthylhexyle	5%
10	14. Additifs : conservateurs, parfum	qs

Les ingrédients 1 à 3 sont mélangés et portés à 50°C. On ajoute l'ingrédient 7 puis on forme une émulsion primaire avec la phase aqueuse 4+5+6 portée également à 50°C. On forme ensuite un gel avec 8+9 et séparément on solubilise 11+12+13 dans 10.

15 Cette phase est ajoutée au gel. Puis l'émulsion primaire est aussi additionnée au gel.

On obtient au final une émulsion solaire IP35 qui présente un indice de résistance à l'eau de 90%. Cette émulsion est légère, non grasse, non collante et très facile à étaler. Elle est très facile à mettre au point et ne présente qu'une quantité de 5% d'huile ; les filtres organiques sont dissous en gel hydroalcoolique et les charges minérales

20 sont dispersées dans l'émulsion primaire e/h.

L'évaluation sensorielle a donné les notes suivantes :

Facilité d'étalement : 9

Sensation de gras : 1

Effet collant : 2

25

Exemple 3 et exemple comparatif 4

Il s'agit ici de comparer des émulsions selon l'invention, préparée selon le mode opératoire de l'exemple 1, avec une composition similaire mais non dopée en tensioactifs lipophiles. Ce système de référence communément appelé gel-crème est très répandu sur

30 le marché des soins cosmétiques car il possède des caractéristiques sensorielles recherchées. Il est par contre peu répandu dans les applications solaires en raison de sa faible résistance à l'eau. La reformulation de ces gels-crèmes avec le procédé selon la présente invention, et en faisant intervenir un système tensioactif lipophile, permet de

corriger les points faibles et d'obtenir des formulations réunissant performance photoprotectrice, résistance à l'eau et caractéristiques sensorielles agréables.

Tableau 2

Exemple	Exemple comparatif 4	Exemple 3
Nature du produit obtenu	Gel crème h/e	Emulsion e/h à 2 phases aqueuses
<u>Système émulsionnant</u>		
PEG30 dipolyhydroxystéarate	-	0,4
Fluidanov® 20X	-	1,6
<u>Phase grasse</u>		
Di isopropyl adipate	12%	12%
<u>Système filtrant</u>		
Ethylhexyl salicylate	5%	5%
Ethylhexylméthoxycinnamate	5%	5%
Ethyl hexyldiméthyl p-aminobenzoate	8%	8%
Butylméthoxydibenzoylméthane	2%	2%
<u>Polymère</u>		
SIMULGEL NS	3%	3%
<u>Autres additifs</u>		
MgSO ₄	-	0,02%
Glycérine	1,5%	1,5%
conservateurs	qs	qs
Eau qsp 100%		
<u>Stabilité</u>	stable	Stable
Indice de photoprotection	15+/-3	25+/-3
% de résistance à l'eau	18%+/-10	61%+/-10
<u>Evaluation sensorielle</u>		
Facilité d'étalement	10	9
Sensation de gras	2	3
Effet collant	0	0

5

Exemple 4 et exemple comparatif 5

On répète le mode opératoire de l'exemple 3 et de l'exemple comparatif 4, mais
10 avec une phase grasse de structures différentes et un système filtrant de nature minérale.

Tableau 3

Exemple	Exemple comparatif 5	Exemple 4
Nature du produit obtenu	Gel crème h/e	Emulsion e/h à deux phases aqueuses
<u>Système émulsionnant</u>		
PEG30 dipolyhydroxystéarate	-	0,6%
Fluidanov® 20X	-	2,4%
<u>Phase grasse</u>		
Caprylic capric triglyceride	12%	12%
<u>Système filtrant</u>		
Dioxyde de titane uv titan m160	10%	10%
<u>Polymère</u>		
SIMULGEL® EG	2,1%	2,1%
<u>Autres additifs</u>		
MgSO ₄	-	0,02%
Glycérine	1,5%	1,5%
conservateurs	qs	qs
Eau qsp 100%		
<u>Stabilité</u>	granuleux	Stable
Indice de photoprotection	-	20+/-3
% de résistance à l'eau	-	52%+/-10
<u>Evaluation sensorielle</u>	-	
Facilité d'étalement		7
Sensation de gras		3
Effet collant		1

Le procédé selon l'invention permet d'incorporer un système filtrant de nature minérale avec une étape de gélification de la phase aqueuse, pour atteindre une émulsion eau-dans-huile, alors que la stabilisation s'avère impossible après gélification de la phase aqueuse, dans le schéma huile -dans-eau, sans système tensioactif comme dans la présente invention.

Conclusion générale

- Le procédé de préparation d'émulsions solaires de la présente invention permet :
- D'obtenir des formules photoprotectrices ayant une excellente résistance à l'eau, comparable aux émulsions e/h traditionnelles de l'art antérieur ;
 - Avantagement ces émulsions présentent des caractéristiques sensorielles très intéressantes et similaires aux formulations de type gel-crème. Ces dernières formulations sont très peu présentes dans le domaine solaire car peu compatibles avec les écrans minéraux, peu efficaces en photoprotection, et non résistantes à l'eau.

REVENDICATIONS

1. Emulsion solaire, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'une phase externe huileuse et de deux phases internes aqueuses dont l'une est un gel, la phase huileuse
5 comprenant un système émulsionnant, et la phase huileuse et/ou la phase aqueuse gélifiée comprenant un ou plusieurs filtres solaires.
2. Emulsion selon la revendication 1, dans laquelle l'huile de la phase externe
10 huileuse représente au moins 2 % en poids, de préférence de 5 à 20 % en poids, et au plus 50 % en poids, de l'émulsion.
3. Emulsion selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le système émulsionnant
15 comprend au moins un tensioactif émulsionnant choisi parmi les alkylpolyglycosides, les compositions d'alkylpolyglycosides et d'alcools gras, les esters de polyglycérols ou de polyglycols, les esters de polyols éventuellement alcoxylés tels que les polyhydroxystéarates de polyglycols ou de polyglycérol éventuellement alcoxylés, ou les polyéthylèneglycol-alkylglycols.
4. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le système
20 émulsionnant comprend un ester de polyglycol, un ester de polyol éventuellement alcoxylé, un ester de polyglycérol, ou un copolymère polyéthylèneglycol-alkylglycols en combinaison avec un alkylpolyglycoside ou une composition d'alkylpolyglycoside et d'alcool gras.
- 25 5. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le gel aqueux est obtenu en gélifiant une phase aqueuse par un polymère.
6. Emulsion selon la revendication 5, dans laquelle ledit polymère est présent en une
30 quantité comprise entre 0,02 et 10 % en poids, de préférence entre 0,4 et 8 % en poids du gel aqueux.

7. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle le gel aqueux a une viscosité supérieure à 2 Pa.s, de préférence supérieure à 20 Pa.s, mesurée au Brookfield LV 6 rpm.
- 5 8. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle le ou les filtres solaires représentent environ 2% à environ 40%, de préférence environ 5% à environ 20% en poids de l'émulsion.
- 10 9. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle la phase huileuse comprend en outre une ou plusieurs charges minérales.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	WO 02/062305 A (SEPPIC (FR)) 15 August 2002 (2002-08-15) the whole document	1-7,9
A	WO 96/04894 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 22 February 1996 (1996-02-22) the whole document	1-4,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0154, no. 29 (C-0880), 31 October 1991 (1991-10-31) & JP 03 178917 A (POLA CHEM IND INC), 2 August 1991 (1991-08-02) abstract	1
A	US 5 866 148 A (DE CHABANNES KARINE ET AL) 2 February 1999 (1999-02-02) the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2005

Date of mailing of the international search report

26/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Diebold, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050375

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02062305	A	15-08-2002	FR 2820316 A1	09-08-2002
			EP 1261311 A1	04-12-2002
			EP 1357894 A1	05-11-2003
			FR 2820317 A1	09-08-2002
			WO 02062305 A1	15-08-2002
			WO 02062313 A1	15-08-2002
			JP 2004518694 T	24-06-2004
			JP 2004520159 T	08-07-2004
			US 2003133957 A1	17-07-2003
			US 2004071649 A1	15-04-2004
WO 9604894	A	22-02-1996	AU 3242095 A	07-03-1996
			CA 2196982 A1	22-02-1996
			CN 1159753 A	17-09-1997
			EP 0767658 A1	16-04-1997
			JP 10503780 T	07-04-1998
			WO 9604894 A1	22-02-1996
			US 5976521 A	02-11-1999
JP 03178917	A	02-08-1991	JP 2837203 B2	14-12-1998
US 5866148	A	02-02-1999	FR 2750049 A1	26-12-1997
			DE 69700062 D1	14-01-1999
			DE 69700062 T2	29-04-1999
			EP 0813857 A1	29-12-1997
			ES 2128881 T3	16-05-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/050375

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	WO 02/062305 A (SEPPIC (FR)) 15 août 2002 (2002-08-15) le document en entier	1-7,9
A	WO 96/04894 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)) 22 février 1996 (1996-02-22) le document en entier	1-4,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0154, no. 29 (C-0880), 31 octobre 1991 (1991-10-31) & JP 03 178917 A (POLA CHEM IND INC), 2 août 1991 (1991-08-02) abrégé	1
A	US 5 866 148 A (DE CHABANNES KARINE ET AL) 2 février 1999 (1999-02-02) le document en entier	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 janvier 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Diebold, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/050375

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 02062305 A	15-08-2002	FR 2820316 A1	09-08-2002
		EP 1261311 A1	04-12-2002
		EP 1357894 A1	05-11-2003
		FR 2820317 A1	09-08-2002
		WO 02062305 A1	15-08-2002
		WO 02062313 A1	15-08-2002
		JP 2004518694 T	24-06-2004
		JP 2004520159 T	08-07-2004
		US 2003133957 A1	17-07-2003
		US 2004071649 A1	15-04-2004
WO 9604894 A	22-02-1996	AU 3242095 A	07-03-1996
		CA 2196982 A1	22-02-1996
		CN 1159753 A	17-09-1997
		EP 0767658 A1	16-04-1997
		JP 10503780 T	07-04-1998
		WO 9604894 A1	22-02-1996
		US 5976521 A	02-11-1999
JP 03178917 A	02-08-1991	JP 2837203 B2	14-12-1998
US 5866148 A	02-02-1999	FR 2750049 A1	26-12-1997
		DE 69700062 D1	14-01-1999
		DE 69700062 T2	29-04-1999
		EP 0813857 A1	29-12-1997
		ES 2128881 T3	16-05-1999