

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 886 143**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **05 51434**

51) Int Cl⁸ : **A 61 K 8/58** (2006.01), C 07 F 7/18, A 61 Q 17/04

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 31.05.05.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.12.06 Bulletin 06/48.

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) : RICHARD HERVE et CANDAU DIDIER.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : L'OREAL.

54) **PHOTOSTABILISATION D'UN DIBENZOYLMETHANE PAR UNE S-TRIAZINE SILICIEE ET SUBSTITUEE PAR DEUX GROUPES AMINO BENZOATES OU AMINO BENZAMIDES; COMPOSITIONS PHOTOPROTECTRICES. NOUVEAUX COMPOSES SILICIES S-TRIAZINE.**

57) La présente invention est relative à un procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement UV d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane par au moins une s-triazine siliciée et substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides de formule donnée.

La présente invention a également pour objet une composition comprenant dans un support physiologiquement acceptable au moins un système filtrant UV, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins:

(a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et (b) au moins une s-triazine siliciée et substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides de formule donnée.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins une s-triazine siliciée et substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides de formule donnée dans une composition comprenant, dans un support physiologiquement acceptable, au moins un dérivé du dibenzoylméthane dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit dérivé de dibenzoylméthane.

FR 2 886 143 - A1



PHOTOSTABILISATION D'UN DIBENZOYLMETHANE PAR UNE S-TRIAZINE SILICIEE ET SUBSTITUEE PAR DEUX GROUPES AMINOENZOATES OU AMINOENZAMIDES ; COMPOSITIONS PHOTOPROTECTRICES. NOUVEAUX COMPOSES SILICIES S-TRIAZINE

5

La présente invention est relative à un procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement UV d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane par au moins une s-triazine siliciée et substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides.

10

Elle concerne également de nouvelles compositions, en particulier des compositions cosmétiques à usage topique contenant l'association d'un dérivé du dibenzoylméthane et d'une s-triazine siliciée et substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides.

15

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.

20

25

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.

30

35

Dans le but d'assurer une protection de la peau et des matières kératiniques contre le rayonnement UV, on utilise généralement des compositions antisolaires comprenant des filtres organiques, actifs dans l'UV-A et actifs dans l'UV-B. La majorité de ces filtres est liposoluble.

40

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

45

méthane est par ailleurs actuellement proposé à la vente sous la dénomination commerciale de « PARSOL 1789 » par la Société ROCHE VITAMINS.

5 Malheureusement, il se trouve que les dérivés du dibenzoylméthane sont des produits relativement sensibles au rayonnement ultraviolet (surtout UV-A), c'est-à-dire, plus précisément, qu'ils présentent une fâcheuse tendance à se dégrader plus ou moins rapidement sous l'action de ce dernier. Ainsi, ce manque substantiel de stabilité photochimique des dérivés du dibenzoylméthane face au rayonnement ultraviolet auquel ils sont par nature destinés à être soumis, ne permet pas de garantir une protection constante durant une exposition solaire prolongée, de sorte que des applications répétées à intervalles de temps réguliers et rapprochés doivent être effectuées par l'utilisateur pour obtenir une protection efficace de la peau contre les rayons UV.

15 Les dérivés de 1,3,5-triazine sont particulièrement recherchés dans la cosmétique solaire du fait qu'ils sont fortement actifs dans l'UVB. 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 :

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

25 - la 2-[(*p*-(*tert*iobutylamido)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 possèdent un fort pouvoir absorbant des UVB et il serait donc très intéressant 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.

30 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 prolongée de la peau et des cheveux.

35 Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon surprenante, qu'une famille particulière de composés *s*-triazine siliciés et substituées par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides, actifs dans l'UV-B, permettait d'une part d'améliorer de manière substantielle la stabilité photochimique (ou photostabilité) des dérivés du dibenzoylméthane. D'autre part, ces mêmes composés *s*-triazine particuliers sont photostables même en présence d'un dérivé de dibenzoylméthane.

40 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

45 Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé un procédé pour améliorer la stabilité d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV consistant à associer audit dérivé de dibenzoylméthane au moins un composé *s*-triazine de formule (1) dont on donnera la définition ci-après.

50 Un autre objet de l'invention concerne également une composition comprenant dans un support physiologiquement acceptable au moins un système filtrant UV, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins :

- (a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et
- (b) au moins un composé *s*-triazine de formule (1) dont on donnera la définition ci-après.

3

La présente invention a également enfin pour objet l'utilisation d'un composé s-triazine de formule (1) dont on donnera la définition ci-après, dans une composition comprenant dans un support physiologiquement acceptable, au moins un dérivé du dibenzoylméthane dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit dérivé de dibenzoylméthane.

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

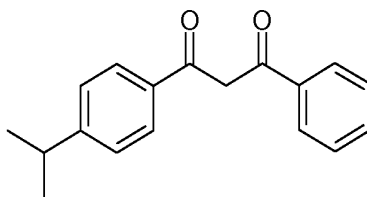
Dans la suite de la présente description, on entend par « système filtrant les radiations UV » par un agent filtrant les radiations UV constitué soit d'un composé organique ou minéral unique filtrant les radiations UV soit un mélange de plusieurs composés organiques ou minéraux filtrant les radiations UV, par exemple mélange comprenant un filtre UVA et un filtre UVB.

On entend par « silicié », un composé comprenant dans sa structure au moins un groupe diorganosiloxane ou un groupe silane

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane, on peut notamment citer, de manière non limitative :

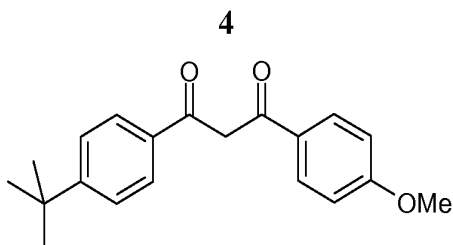
- le 2-méthyl-dibenzoylméthane,
- le 4-méthyl-dibenzoylméthane,
- le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,
- le 4-tert.-butyl-dibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-dibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyl-dibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyl-dibenzoylméthane,
- le 4,4'-diméthoxy-dibenzoylméthane,
- le 4-tert.-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
- le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane.

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus, on utilisera en particulier le 4-isopropyl-dibenzoylméthane, vendu sous la dénomination de "EUSOLEX 8020" par la Société MERCK, et répondant à la formule suivante :



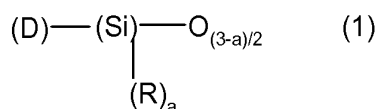
On préfère tout particulièrement mettre en oeuvre le 4-(ter.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane ou Butyl Methoxy Dibenzoylmethane, proposé à la vente sous la dénomination commerciale de "PARSOL 1789" par la Société Roche Vitamins ; ce filtre répond à la formule suivante :

45



5 Le ou les dérivés du dibenzoylméthane peuvent être présents dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs qui varient de préférence de 0,01 à 20% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids et encore plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Les composés conformes à la présente invention répondent à la formule générale (1) suivante ou l'une de ses formes tautomères :

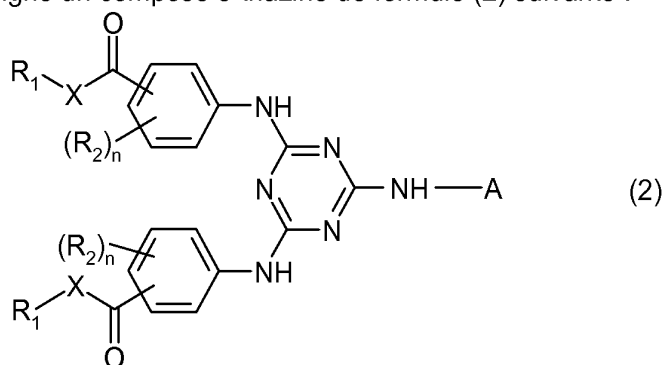


dans laquelle

15 - R, identiques ou différents représentent un radical alkyle en C₁-C₃₀, linéaire ou ramifié et éventuellement halogéné ou insaturé, un radical aryle en C₆-C₁₂, un radical alkoxy en C₁-C₁₀ ou le groupe triméthylsilyloxy ;
- a = 0 à 3 ;

20 En plus des unités de formule -A-(Si)(R)_a(O)_{(3-a)/2}, l'organosiloxane peut comporter des unités de formule (R)_b-(Si)(O)_{(4-b)/2} dans lesquelles :
R a la même signification que dans la formule (1),
b = 1, 2 ou 3 ;

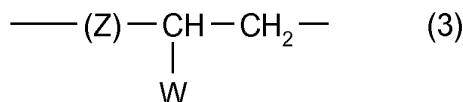
25 - le groupe D désigne un composé s-triazine de formule (2) suivante :



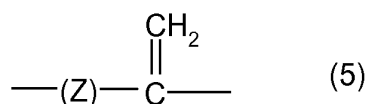
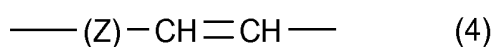
30 où
- X représente -O- ou -NR₃-, avec R₃ qui représente l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅,
- R₁ représente un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié et éventuellement insaturé et pouvant contenir un atome de silicium, un groupe cycloalkyle en C₅-C₂₀, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alkyles en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés, le
35 groupe -(CH₂CHR₄-O)_mR₅ ou le groupe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R₆,

5

- R₄ représente l'hydrogène ou méthyle ; le groupement (C=O)XR₁ pouvant être en position ortho, méta ou para du groupement amino,
 - R₅ représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈,
 - R₆ représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₄-C₈,
- 5 - m est un nombre entier allant de 2 à 20,
 - n = 0 à 2,
 - R₂, identiques ou différents, représentent un radical hydroxy, un radical alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, un radical alcoxy en C₁-C₈, deux R₂ adjacents d'un même noyau aromatique pouvant former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le
- 10 groupe alkylidène contient 1 ou 2 atomes de carbone,
 - A est un radical divalent choisi parmi méthylène, -[CH(Si(CH₃)₃)-, éthylène ou un groupe répondant à l'une des formules (3) , (4) ou (5) suivantes :



15

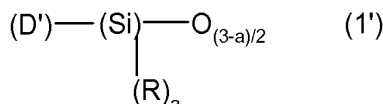


dans lesquelles :

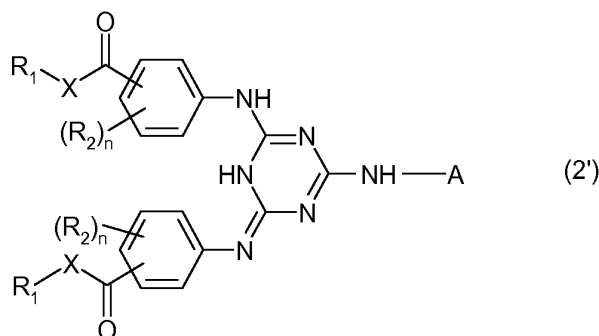
- 20 - Z est un diradical alkylène en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par un radical hydroxyle ou des oxygènes et pouvant éventuellement contenir un groupement amino,
 - W représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,

25

Il est à noter que les dérivés de formule (1) peuvent être utilisés sous leurs formes tautomères et plus particulièrement sous la forme tautomère de formule (1') suivante :



- 30 dans laquelle le groupe D' désigne un composé s-triazine de formule (2') suivante :



- 35 Dans les formules (2) et (2') telles que définies ci-dessus, les radicaux alkyles peuvent être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et choisis notamment au sein des radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, ter.-butyle, n-amyle,

isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, éthyl-2 hexyle et tert-octyle. Le radical alkyle particulièrement préféré est le radical méthyle.

5 Les dérivés de s-triazine préférentiels sont ceux pour lesquels dans la formule (2) ou (2') au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes sont remplies :

R et R₁ sont méthyle,

a = 2,

X est O,

10 R₁ est un radical en C₄-C₅

R₂ est R₃ sont l'hydrogène,

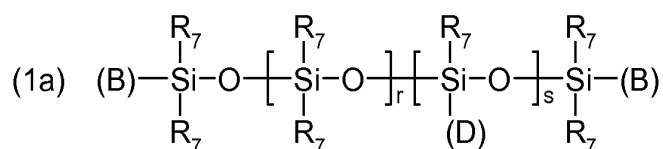
R₄ est H ou OH,

le groupement (C=O)XR₁ est en position para vis-à-vis du groupement amino,

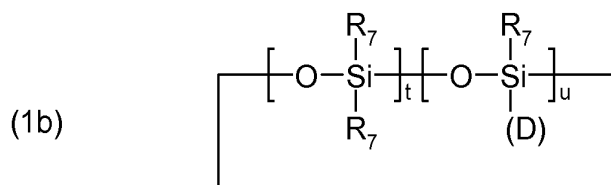
A est le radical propyle.

15

De manière préférée, les composés s-triazine de l'invention sont représentés par les formules (1a), (1b) ou (1c) suivantes :



20



25 dans lesquelles :

- (D) répond à la formule (2) telle que définie ci-dessus,

- R₇, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₀, phényle, 3,3,3-trifluoropropyle et triméthylsilyloxy, au moins 80% en nombre des radicaux R₆ étant méthyle,

30 - R₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles et alcényles, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₀ ou phényle,

- (B), identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux R₇ et le radical (D),

r est un nombre entier compris entre 0 et 200 inclusivement,

35 - s est un nombre entier allant de 0 à 50 et si s = 0, au moins l'un des deux symboles (B) désigne (D),

- u est un nombre entier allant de 1 à 10,

- t est un nombre entier allant de 0 à 10, étant entendu que t + u est égal ou supérieur à 3 ainsi que leurs formes tautomères.

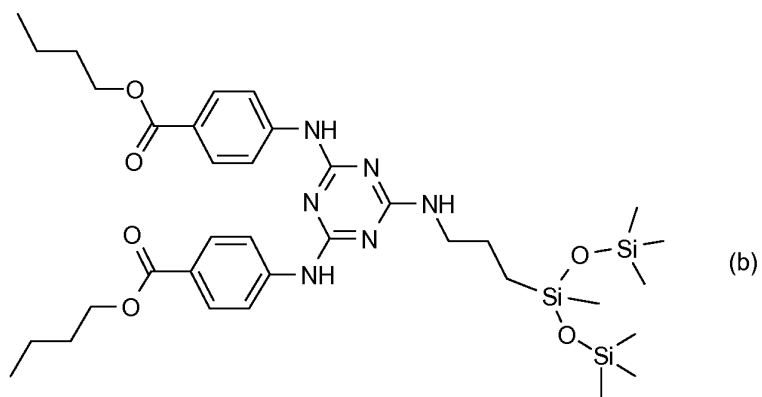
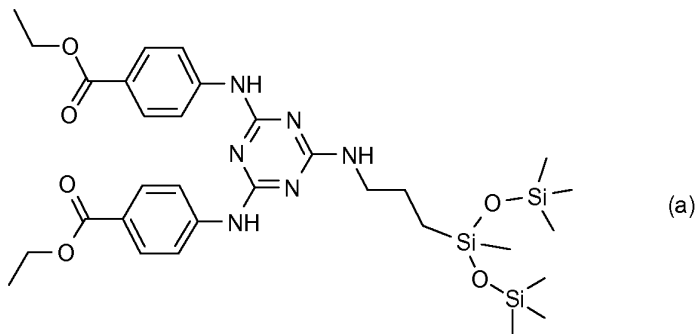
40 Les diorganosiloxanes linéaires de formule (1a) sont particulièrement préférés.

Les diorganosiloxanes linéaires ou cycliques de formule (1a) ou (1b) rentrant dans le cadre de la présente invention, sont des oligomères ou polymères statistiques présentant de préférence au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

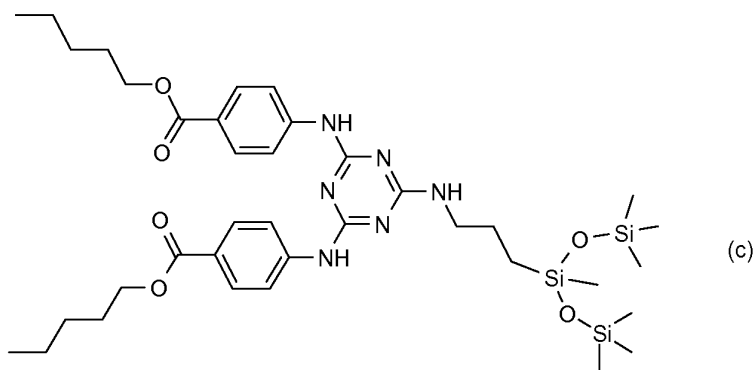
45

- R₇ est alkyle et encore plus préférentiellement est méthyle,
- B est préférentiellement méthyle (cas des composés linéaires de formule (1a)),

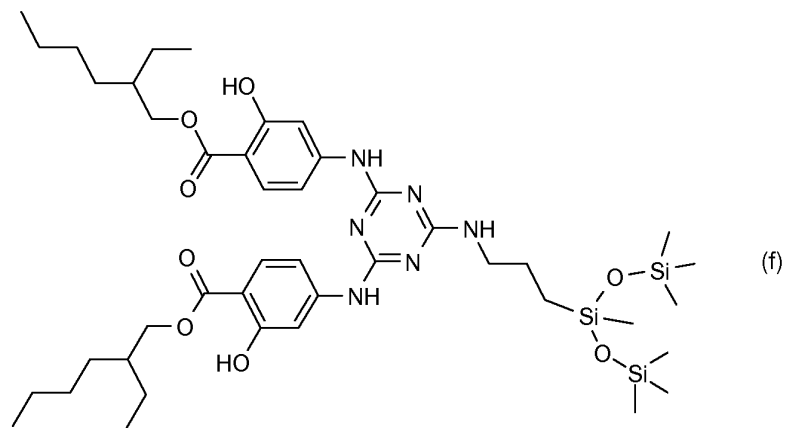
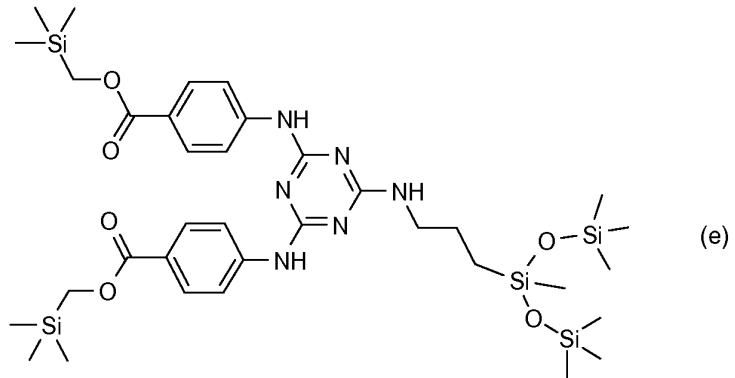
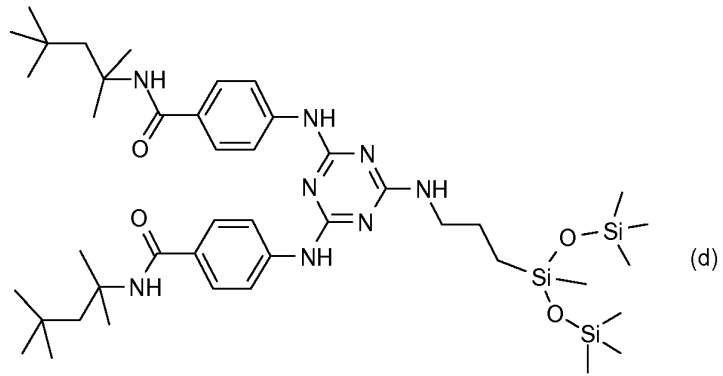
5 A titre d'exemples de composés de formule (1) particulièrement préférés, on citera les composés de formules (a) à (i) suivantes ainsi que leurs formes tautomères :



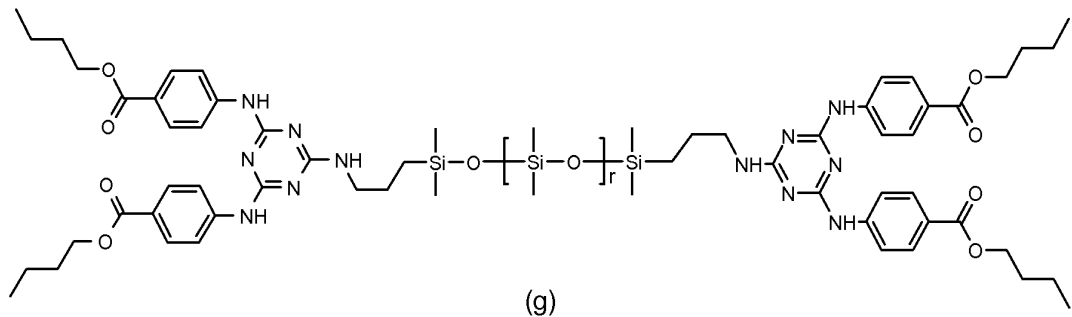
10



8

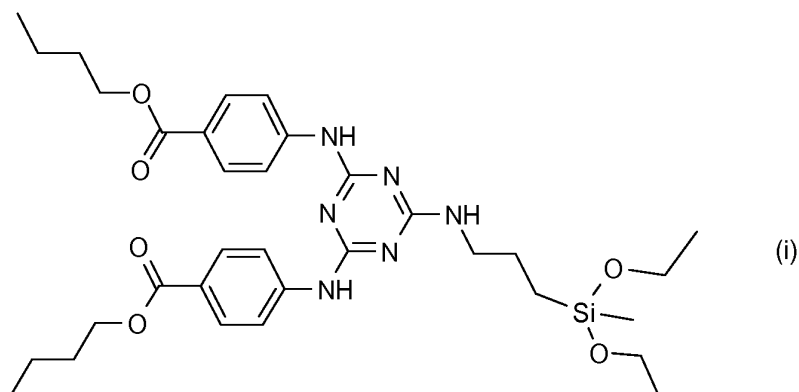
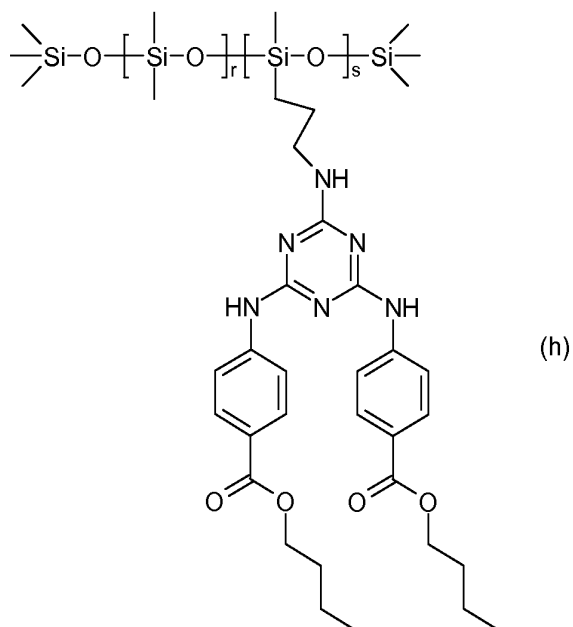


5

avec $r = 8,1$

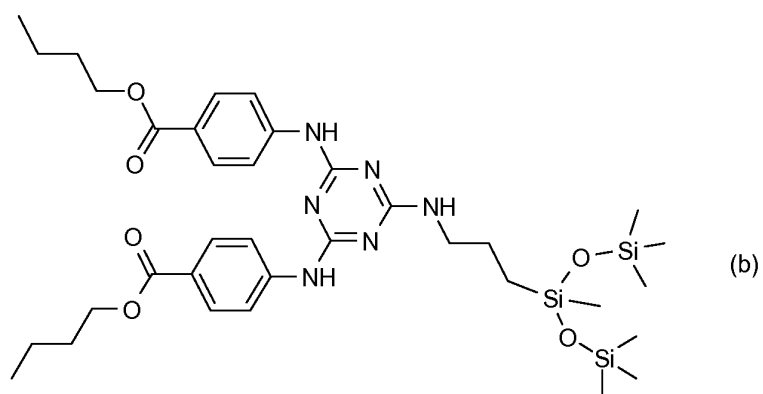
10

9



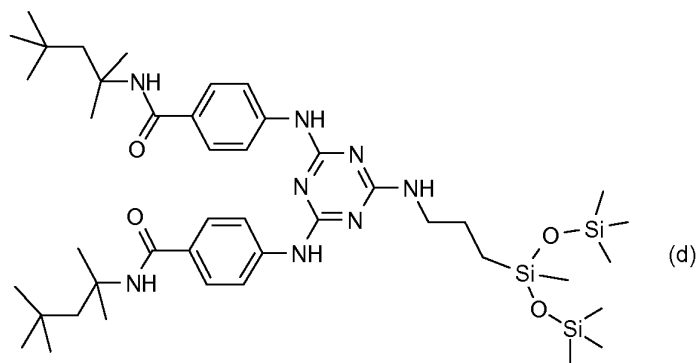
5

On utilisera plus particulièrement le composé 2,4-bis(4'-di(n-butylamino)benzoate de n-butyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine de structure (b) :



Parmi les composés de formule (1) et leurs formes tautomères, certains sont connus et ont été décrits dans brevet EP841341 et d'autres sont nouveaux et constituent un autre objet de l'invention.

- 5 Une première famille de composés de formule (1) nouveaux est constituée par ceux où dans la formule (2), le radical X représente NR_3 avec R_3 ayant la même signification indiquée précédemment ainsi que leurs formes tautomères. A titre d'exemple de composé composé composé répondant à cette structure, on peut citer la 2,4-bis[4'-diylamino benzoate de (1,1,3,3-tétraméthylbutyl)]-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine de formule (d) suivante :



- 15 Une deuxième famille de composés de formule (1) nouveaux est constituée par ceux où dans la formule (2), le radical X représente O et au moins un des groupes $(\text{C}=\text{O})\text{XR}_1$ est en position ortho du groupement amino et de préférence les deux groupes $(\text{C}=\text{O})\text{XR}_1$ sont en position ortho du groupement amino ainsi que leurs formes tautomères.

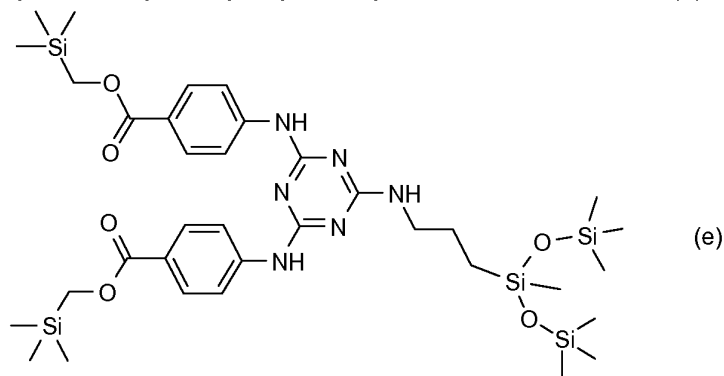
- 20 Une troisième famille de composés de formule (1) nouveaux est constituée par ceux de formule (1c) suivante :



- 25 avec R_8 ayant la même signification indiquée précédemment ainsi que leurs formes tautomères.

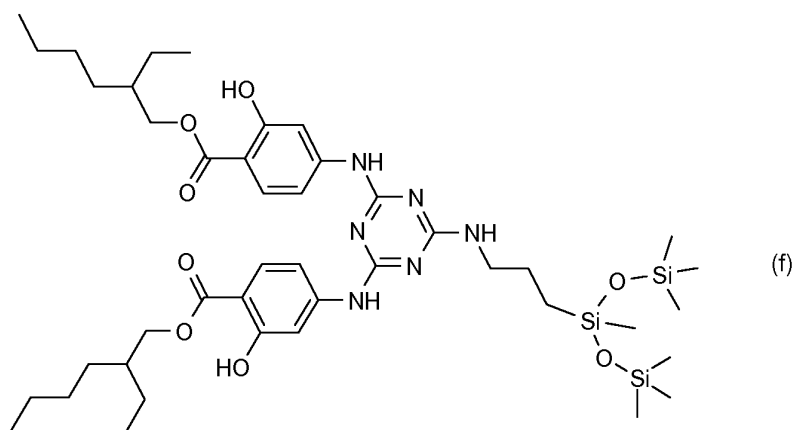
Parmi les composés de formule (1) nouveaux, on peut également citer :

- 30 - la 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de méthyltriméthylsilyl)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine de structure (e) :



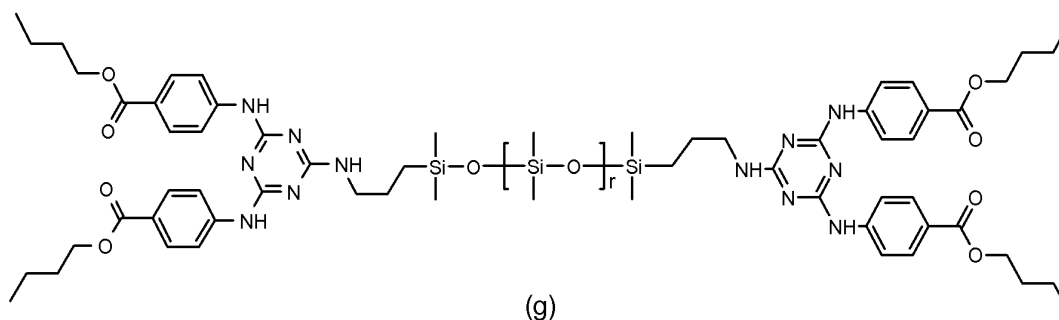
11

- la 2,4-bis(2'-hydroxy-4'-diylamino benzoate d'éthyl-2-hexyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine de structure (f) :



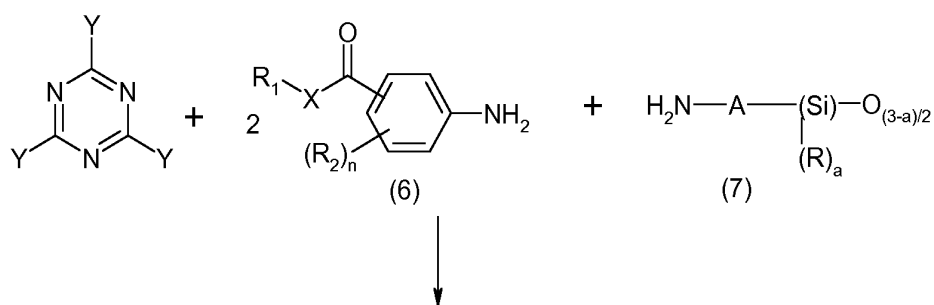
5

- le dérivé statistique de formule (g) suivante



10 avec r = 8,1

Les composés de formule (1) peuvent être obtenus selon le schéma réactionnel ci-dessous :



15

où R, R₁, R₂, A, n et a répondent aux définitions ci-dessus et Y représente un halogène, en particulier le chlore ou le brome.

20 L'ordre d'introduction des réactifs peut se faire indifféremment, 2 équivalents du dérivé de formule (6) suivi d'un équivalent du dérivé de formule (7) (voie I) ou 1 équivalent du dérivé de formule (7) suivi de 2 équivalents du dérivé de formule (6) (Voie II).

5 Les réactions ci-dessus peuvent être effectuées éventuellement en présence d'un solvant (par exemple : THF, acétone/eau pour la première étape ; toluène, xylène ou dichloro-1,2-éthane pour la deuxième étape), à une température comprise entre 0°C et 200°C, plus particulièrement entre 0°C et 20°C pour la première étape et entre 50 et 120°C pour la deuxième étape et en présence ou non d'une base caprice de l'acide formé (par exemple : bicarbonate de sodium, carbonate de sodium, soude aqueuse, triéthylamine ou pyridine). Elles peuvent être également réalisées en microondes en présence ou non d'un solvant (par exemple : toluène, xylène ou dichloro-1,2-éthane) ou en présence ou non de 10% de graphite, à une température de 50 à 150°C, à une puissance de 50-150 Watts pendant une durée de 10 à 30 minutes.

15 Lorsque a est égal à 1-3 et R est un alcoxy, les polymérisations des dérivés monomères alcoxysilanes peuvent être réalisées par des méthodes classiques de la chimie des silicones.

20 La préparation des dérivés aminés d'acide benzoïque de formule (6) est décrite notamment dans FR 2151503. Comme dérivés aminés d'acide benzoïque convenant particulièrement bien à la préparation des composés selon l'invention, on peut citer le 4-amino benzoate de butyle et le 4-amino benzoate de pentyle.

25 Les silicones aminées de formule (7) peuvent être obtenues chez Dow Corning Toray Silicone Co, Ltd telles celles de structure α,ω -diamino comme le BY16-853 (viscosité : 30; équivalent NH_2 : 650) ou le BY16-853B (viscosité : 80; équivalent NH_2 : 2200) ou celles de structure groupes pendants comme le BY16-828 (viscosité : 120; équivalent NH_2 : 3500) ou le BY16-850 (viscosité : 1100; équivalent NH_2 : 4000) ;

30 L'aminomethyltrimethylsilane vendu par la société Gelest et le bis(trimethylsilyl)methylamine (RN 134340-00-4).

35 Les dérivés de triazine de formule (1) conformes à l'invention sont de préférence présents dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs de 0,01 à 20% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 10 % et encore plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

40 Selon la présente invention, le (ou les) dérivé(s) de triazine de formule (1) sera (seront) utilisé(s) dans une quantité suffisante permettant d'obtenir une amélioration notable et significative de la photostabilité du dérivé du dibenzoylméthane dans une composition donnée. Cette quantité minimale en agent photostabilisant à mettre en œuvre peut varier selon la quantité de dibenzoylméthane présent au départ dans la composition et selon la nature du support cosmétiquement acceptable retenu pour la composition. Elle peut être déterminée sans aucune difficulté au moyen d'un test classique de mesure de photostabilité.

45 Les compositions selon l'invention sont généralement adaptées à une application topique sur la peau et comprend donc généralement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau et/ou ses phanères (cheveux, cils, sourcils, ongles). Il s'agit de préférence d'un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements, rougeurs), susceptibles de détourner la consommatrice d'utiliser cette composition.

50

Les compositions conformes à l'invention comporteront de préférence d'autres agents photoprotecteurs organiques ou inorganiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB hydrophiles ou lipophiles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

- 5 Les agents photoprotecteurs organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ;
- 10 les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle 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, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande
- 15 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, EP1133980 et EP133981 et leurs mélanges.
- 20 Comme exemples d'agents photoprotecteurs organiques complémentaires, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI :

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- 25 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,
- 35 Dipropylenglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par Haarmann et REIMER,

Dérivés cinnamiques :

- 40 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

Dérivés de β,β -diphénylacrylate :

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

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,
 Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,
 5 Benzophenone-5
 Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay
 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,
 10 Benzophenone-12
 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle vendu sous le nom commercial «UVINUL A +» par BASF.

Dérivés du benzylidène camphre :

- 15 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,
 4-Méthylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK ,
 Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,
 20 Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,
 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,
 Polyacrylamidométhyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX,
 25

Dérivés du phenyl benzimidazole :

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

Dérivés du phenyl benzotriazole :

- Drometrisole Trisiloxane vendu sous le nom « Silatrisole » par RHODIA CHIMIE ,
 35 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 :

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

Dérivés d'imidazolines :

- 45 Ethylhexyl Diméthoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmonate :

- Di-néopentyl 4'-méthoxybenzalmonate
 Polyorganosiloxane à fonctions benzalmonate comme le Polysilicone-15 vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE
 50

Dérivés de 4,4-diarylbutadiène :

- 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène

Dérivés de benzoxazole :

2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazine vendu sous le nom d'Uvasorb K2A par Sigma 3V et leurs mélanges.

- 5 Les agents photoprotecteurs organiques complémentaires préférentiels sont choisis parmi
Ethylhexyl Methoxycinnamate
Homosalate
Ethylhexyl Salicylate,
- 10 Butyl Methoxydibenzoylmethane
Octocrylene,
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
Benzophenone-3,
Benzophenone-4,
15 Benzophenone-5,
2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.
4-Methylbenzylidene camphor,
Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
- 20 Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol
Drometizole Trisiloxane
Polysilicone-15
Di-néopentyl 4'-méthoxybenzalmalonate
1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène
- 25 et leurs mélanges.

Les agents photoprotecteurs inorganiques sont choisis parmi les 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 et leurs mélanges. 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 518 772 et EP 518 773.

35 Les agents photoprotecteurs additionnels sont généralement présents dans les compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

40 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes appropriées pour une application topique, notamment sous forme de gels aqueux, sous forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse (appelée aussi phase huileuse) dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H) ou d'émulsions multiples (par exemple E/H/E ou H/E/H ou H/H/E). Elles peuvent être plus ou moins fluides et avoir l'aspect d'une crème blanche ou colorée, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une pâte, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

50 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la composition selon l'invention se présente sous forme d'une émulsion et comporte alors au moins une phase huileuse. La proportion de la phase huileuse de l'émulsion peut aller de 1 à 80 % en poids, de préférence de 2 à 50 % en poids et mieux de 2 à 40 % en poids par rapport au poids total

de la composition. Les corps gras de la phase huileuse, notamment les huiles, et les émulsionnants et co-émulsionnants éventuellement présents, utilisés dans la composition sous forme d'émulsion sont choisis parmi ceux classiquement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. L'émulsionnant et le co-émulsionnant, quand ils sont
5 présents, le sont généralement, en une proportion allant de 0,1 à 30 % en poids, de préférence de 0,3 à 20 % en poids et mieux de 0,5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition. L'émulsion peut en outre, contenir des vésicules lipidiques en plus ou à la place des émulsionnants et/ou co-émulsionnants.

10 Les émulsions contiennent généralement au moins un émulsionnant choisi parmi les émulsionnants amphotères, anioniques, cationiques ou non ioniques, utilisés seuls ou en mélange. Les émulsionnants sont choisis de manière appropriée suivant la phase continue de l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E). Quand l'émulsion est multiple, elle comporte généralement un émulsionnant dans l'émulsion primaire et un émulsionnant
15 dans la phase externe dans laquelle est introduite l'émulsion primaire.

Comme émulsionnants utilisables pour la préparation des émulsions E/H, on peut citer par exemple les alkyl esters ou éthers de sorbitan, de glycérol ou de sucres ; les tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous les dénominations DC 5225 C et DC 3225 C par la société Dow Corning, et comme les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Laurylméthicone copolyol vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning, le Cetyl diméthicone copolyol vendu sous la dénomination Abil EM 90^R par la société Goldschmidt et le mélange de Polyglyceryl-4 isostearate/Cetyl diméthicone copolyol/Hexyl laurate vendu sous la dénomination Abil WE 09^R par la société Goldschmidt. On peut y ajouter aussi un ou plusieurs co-émulsionnants, qui, de manière avantageuse, peuvent être choisis dans le groupe comprenant les esters d'acide gras à chaîne ramifiée et de polyol, et notamment les esters d'acide gras à chaîne ramifiée et de glycérol et/ou de sorbitan et par exemple
20 l'isostéarate de polyglycéryle, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GI 34 par la société Goldschmidt, l'isostéarate de sorbitan, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 987 par la société ICI, l'isostéarate de sorbitan et de glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986 par la société ICI, et leurs mélanges.
25
30
35

Comme émulsionnants utilisables pour la préparation des émulsions H/E, on peut citer par exemple les émulsionnants non ioniques tels que les esters d'acides gras et de polyols oxyalkylénés (plus particulièrement polyoxyéthylénés), et par exemple les stéarates de polyéthylène glycol comme le stéarate de PEG-100, le stéarate de PEG-50 et le stéarate de PEG-40 ; les esters d'acides gras et de sorbitan oxyalkylénés comprenant par exemple de 20 à 100 OE, et par exemple ceux commercialisés sous les dénominations commerciales Tween 20 ou Tween 60 par la société Uniqema ; les éthers d'alcools gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) ; les esters de sucres, alcoxylés ou non, comme le stéarate de sucrose et comme le PEG-20 méthylglucose sesquistéarate ; les esters de sorbitan tels que le palmitate de sorbitan commercialisé sous la dénomination Span 40 par la société Uniqema ; les esters de diacide et d'alcool gras, tels que le tartrate de dimyristyle ; les mélanges de ces émulsionnants comme par exemple le mélange de stéarate de glycéryle et de stéarate de PEG-100 (nom CTFA : Glyceryl Stearate / PEG-100 Stearate) commercialisé sous la dénomination Arlacel 165 par la société Uniqema et sous la dénomination SIMULSOL 165 par la société SEPPIC ;
40 ou le mélange de tartrate de dimyristyle, d'alcool cétéarylique, de Pareth-7 et de PEG-25 laureth-25, commercialisé sous la dénomination Cosmacol PSE par la société Sasol (nom CTFA : Dimyristyl tartrate / cetearyl alcool /12-15 Pareth 7 / PPG 25 laureth 25).
45
50

On peut ajouter à ces émulsionnants, des co-émulsionnants tels que par exemple les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétéarylique), l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol ou l'alcool oléique, ou les acides gras.

5

On peut aussi préparer des émulsions sans tensioactifs émulsionnants ou en contenant moins de 0,5 % du poids total de la composition, en utilisant des composés appropriés, pour stabiliser lesdites émulsions par exemple des polymères amphiphiles, des électrolytes.

10

Quand la composition de l'invention est sous forme d'émulsion, elle comporte au moins une phase huileuse qui contient au moins une huile, notamment une huile cosmétique. On entend par "huile" un corps gras liquide à la température ambiante (25°C).

15

Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut utiliser par exemple les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydroqualène (ou squalane) ; les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit

20

Nobel ou encore les huiles d'origine végétale, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de coriandre, de ricin, d'avocat, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ; les huiles de synthèse ; les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à

25

température ambiante ; les huiles fluorées telles que celles partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ; les éthers tels que l'éther dicaprylique (nom CTFA : Dicaprylyl ether) ; et les benzoates d'alcools gras en C₁₂-C₁₅ (Finsolv TN de FINETEX); les dérivés arylalkyl benzoates comme le 2-phenylethyl benzoate (X-Tend 226 de ISP); les huiles amidées comme le N-lauroylsarcosinate d'isopropyle (ELDEW SL-205 de Ajimoto) et leurs mélanges.

30

La phase huileuse peut aussi comporter un ou plusieurs corps gras choisi par exemple parmi les alcools gras (alcool cétylique, l'alcool stéarylique, alcool cétéarylique), les acides gras (acide stéarique) ou les cires (paraffine, cires de polyéthylène, carnauba, cire d'abeilles).

35

La composition de l'invention peut également contenir un ou plusieurs solvants organiques qui peuvent être choisis dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles ou leurs mélanges.

40

Parmi les solvants organiques hydrophiles, on peut citer par exemple des alcools monohydriques linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol ; des polyéthylène glycols ayant de 6 à 80 oxydes d'éthylène ; des polyols tels que le propylène glycol, l'isoprène glycol, le butylène glycol, le glycérol, le sorbitol ; les mono- ou di-alkyle d'isosorbide dont les groupements alkyle ont de 1 à 5 atomes de carbone comme le diméthyl isosorbide ; les éthers de glycol comme le diéthylène glycol mono-méthyl ou mono-éthyl éther et les éthers de propylène glycol comme le dipropylène glycol méthyl éther.

45

50

Comme solvants organiques amphiphiles, on peut citer les dérivés de polypropylène glycol (PPG) tels que les esters de polypropylène glycol et d'acide gras, de PPG et d'alcool gras comme le PPG-23 oléyl éther et le PPG-36 oléate.

Comme solvants organiques lipophiles, on peut citer par exemple les esters gras tels que l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dioctyle, les benzoates d'alkyle.

5 Les compositions conformes à la présente invention peuvent également comprendre des adjuvants cosmétiques classiques choisis parmi les adoucissants, les humectants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les agents anti-mousse, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, zwitterioniques ou amphotères, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine
10 cosmétique et/ou dermatologique.

Comme épaississants hydrophiles, on peut citer les polymères carboxyvinyliques tels que les carbopols (carbomers) et les Pemulen (Copolymère acrylate/C10-C30-alkylacrylate) ;
15 les dérivés cellulosiques tels que l'hydroxyéthylcellulose ; les polysaccharides et notamment les gommés telles que la gomme de xanthane ; et leurs mélanges.

Comme épaississants lipophiles, on peut citer les argiles modifiées telles que le l'hectorite et ses dérivés, comme les produits commercialisés sous les noms de Bentone.

20 Comme conservateurs, on peut citer les esters de l'acide parahydroxybenzoïque encore appelés Parabens® (en particulier le méthyl parabène, l'éthyl parabène, le propyl parabène), le phénoxyéthanol, les libérateurs de formol comme par exemple l'imidazolidinyl urée ou la diazolidinyl urée, le digluconate de chlorhexidine, le benzoate de sodium, le caprylyl glycol, l'iodo propynyl butyl carbamate, le pentylène glycol, le
25 bromure d'alkyl triméthylammonium tel que le bromure de myristyl-triméthylammonium (nom CTFA : bromure de Myrtrimonium), le bromure de dodécyl-triméthylammonium, le bromure d'hexadécyl-triméthylammonium, et leurs mélanges tel que le mélange vendu sous la dénomination Cetrimide® par la société FEF CHEMICALS. Le conservateur peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,001 à 10 %
30 en poids, par rapport au poids total de la composition, notamment allant de 0,1 à 5 % en poids, et en particulier allant de 0,2 à 3 % en poids.

Comme charges qui peuvent être utilisées dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, les pigments ; la poudre de silice ; le talc ; les particules de polyamide
35 et notamment celles vendues sous la dénomination ORGASOL par la société Atochem ; les poudres de polyéthylène ; les poudres de matériaux organiques naturels tels que les poudres d'amidon, notamment d'amidons de maïs, de blé ou de riz, réticulés ou non, telles que les poudres d'amidon réticulé par l'anhydride octénylsuccinate, commercialisées sous la dénomination DRY-FLO par la société National Starch ; les
40 microsphères à base de copolymères acryliques, telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/ methacrylate de lauryle vendues par la société Dow Corning sous la dénomination de POLYTRAP ; les poudres de polyméthylmethacrylate telles que celles commercialisées sous la dénomination MICROPEARL M 100 par la société Matsumoto ; les poudres expansées telles que les microsphères creuses et
45 notamment, les microsphères commercialisées sous la dénomination EXPANCEL par la société Kemanord Plast ou sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société Matsumoto ; les microbilles de résine de silicone telles que celles commercialisées sous la dénomination TOSPEARL par la société Toshiba Silicone ; les poudres de polyuréthane telles que la poudre de copolymère hexaméthylène
50 diisocyanate/triméthylol hexyllactone commercialisée sous la dénomination Plastic Powder D-400 par la société Toshiba Pigment (Nom CTFA : HDI / Triméthylol Hexyllactone Crosspolymer) ; et leurs mélanges. Quand elles sont présentes, ces charges peuvent être en des quantités allant de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de

0,1 à 10 % en poids et mieux de 1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10 La composition selon l'invention peut constituer un produit pour le soin de la peau, notamment pour le visage, le cou, le contour de l'œil, le corps ; ou bien encore un produit de maquillage de la peau tel qu'un produit du teint (notamment fond de teint), un fard à paupières, un fard à joue, un eye-liner, un produit anticernes, un produit de maquillage du corps, un produit de protection solaire ou bien un produit de nettoyage de la peau. De manière préférentielle La composition selon l'invention sera un produit de protection

15 solaire.

La composition est généralement non rincée, mais elle peut être rincée si elle constitue un produit de nettoyage notamment moussant.

20 L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique telle que la peau, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses, caractérisé en ce qu'on applique sur la matière kératinique, une composition telle que définie ci-dessus.

25 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de lotions fluides vaporisables conformes à l'invention sont appliquées sur la peau ou les cheveux sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou "atomiseurs", les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols utilisant l'air comprimé comme propulseur. Ces derniers sont

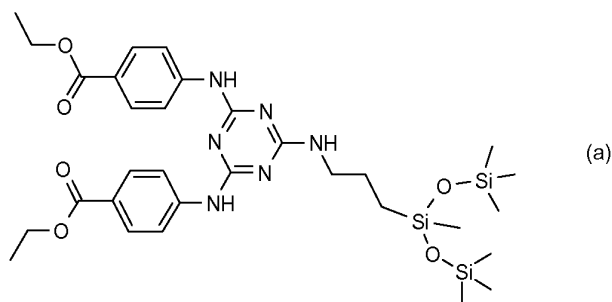
30 décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

35 Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple les composés hydrofluorés le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane, le trichlorofluorométhane. Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

40 L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif. Dans ces exemples, sauf indication contraire, les quantités sont exprimées en pourcentages pondéraux.

EXEMPLES DE SYNTHÈSE :**EXEMPLE 1 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate d'éthyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine :**

5



Première étape : préparation de la 2,4-dichloro-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine :

- 10 A une solution de chlorure de cyanuryle (25 g, 0,135 mole) dans 250 ml d'acétone, on ajoute goutte à goutte à 0°C l' amino-1[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]-3-propane (41,7 g, 0,149 mole) et une solution de bicarbonate de sodium (11,4 g, 0,135 mole) dans 120 ml d'eau de telle sorte que le pH se situe entre 3 et 6,5. En fin d'introduction, le pH est de 6,5. L'agitation est ensuite maintenue 1 heure 30 minutes à 10°C, puis laissé à température du labo. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau, essoré et séché. On obtient 55,2 g (Rendement : 95%) du dérivé attendu sous forme d'une poudre blanche (Pf : 59°C).

Deuxième étape : préparation du dérivé de l'exemple 1 :

20

Le mélange du produit précédent (2,1 g, 0,005 mole) et de para-amino benzoate d'éthyle (1,65 g, 0,01 mole) en suspension dans 20 ml de toluène est chauffé au reflux pendant 1 heure 30 minutes. On refroidit et ajoute à la résine obtenue de l'heptane chaud. Après trituration, filtration et séchage, on obtient 2,3 g (Rendement : 67%) du dérivé de l'exemple 1 sous forme d'une poudre blanche :

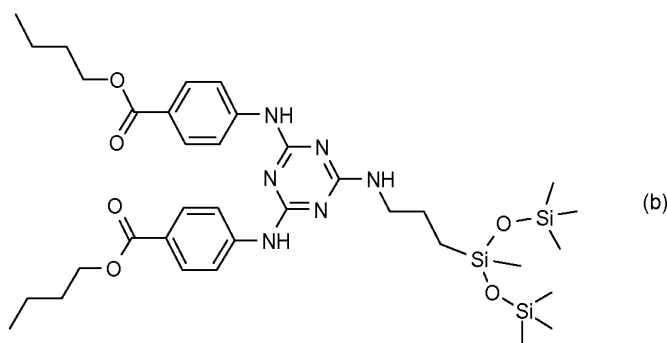
25

Pf : 106-108°C,

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$, $E1\% = 1147$.

EXEMPLE 2 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine :

30



Sous barbotage d'azote, le mélange du produit de la première étape de l'exemple 1 (16,74 g, 0,0391 mole), du para-amino benzoate de butyle (15 g, 0,0776 mole) et du carbonate de potassium (5,36 g, 0,0388 mole) est mis en suspension dans 170 ml de toluène et est chauffé au reflux pendant 1 heure 20 minutes. On refroidit le mélange

35

21

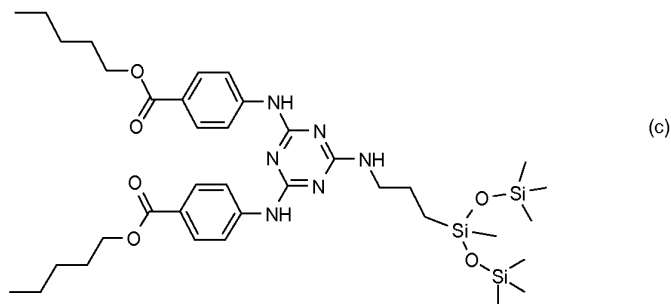
réactionnel et on y ajoute 150 ml de dichlorométhane. Les minéraux sont filtrés. Le filtrat est lavé à l'eau bicarbonatée puis 2 fois à l'eau. On obtient après séchage de la phase organique et évaporation des solvants une poudre blanche. Après recristallisation dans un mélange EtOAc/Heptane 1 :15, on obtient 20,1 g (Rendement :

5 69%) du dérivé de l'exemple 2 sous forme d'une poudre blanche :

Pf : 110-111°C,

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 310 \text{ nm}$, $E1\% = 1020$.

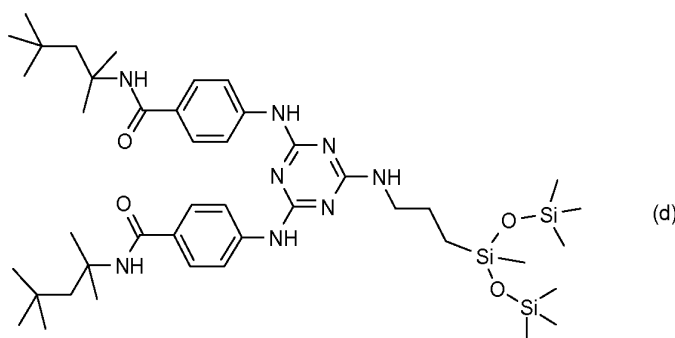
10 **EXEMPLE 3 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-pentyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine :**



Dans un micro ondes CEM Discover, on chauffe pendant 20 minutes à une température de 115°C et sous une puissance de 150 Watt le mélange du produit de la première étape de l'exemple 1 (1 g, $2,3 \times 10^{-3}$ mole), du para-amino benzoate de n-pentyle (0,97 g, $4,6 \times 10^{-3}$ mole) et du bicarbonate de sodium (0,39g, $4,6 \times 10^{-3}$ mole) dans 15 ml de toluène. On ajoute au mélange réactionnel du dichlorométhane et lave avec une solution saturée de chlorure de sodium puis 2 fois à l'eau. On obtient après séchage de la phase organique et évaporation des solvants une huile transparente. Après purification sur colonne de silice (éluant : Heptane/EtOAc 85 :15), on récupère les fractions propres du dérivé de l'exemple 3 (0,9 g, Rendement : 50%) sous forme d'une poudre blanche :

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$, $E1\% = 1008$.

25 **EXEMPLE 4 : Préparation du 2,4-bis[4'-diylamino benzamide de (1,1,3,3-tétraméthylbutyl)]-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine :**



Première étape : préparation du 4-nitro-N-(tert-octyl) benzamide :

Dans un réacteur, on introduit de la tert-octyl amine (51,7 g, 0,4 mole) et de la triéthylamine (61,2 ml, 0,44 mole) dans 260 ml de dichloroéthane. On chauffe à 70°C puis on ajoute en 50 minutes le 4-nitrobenzoyl chloride (77,9 g, 0,42 mole) par petites

- portions. On chauffe au reflux pendant 4 heures. On verse le mélange réactionnel sur de l'eau glacée ; on extrait au dichlorométhane, sèche et évapore le solvant. Le précipité beige obtenu est recristallisé dans un mélange d'éther isopropylique et d'éthanol (rapport 10 :1). Après séchage sous vide, on obtient 84,6 g (Rendement 76%) du 4-nitro-N-(tert-octyl) benzamide sous forme d'une poudre blanc cassé et utilisée telle quelle dans l'étape suivante.

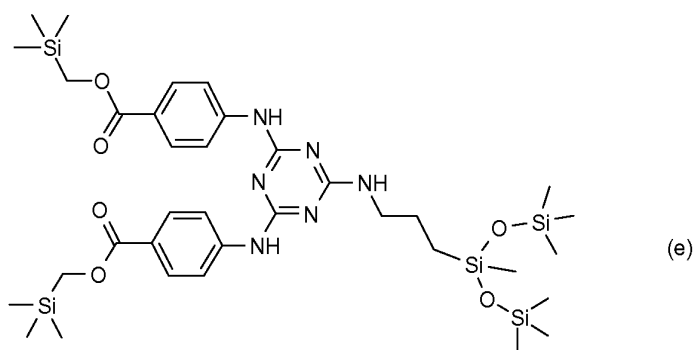
Deuxième étape : préparation du 4-amino-N-(tert-octyl) benzamide :

- 10 Dans un hydrogénateur de 500 ml, du 4-nitro-N-(tert-octyl) benzamide (30 g, 0,108 mole) dissout dans 200 ml d'acétate d'éthyle est hydrogéné en présence de 4,8 g de palladium à 10% sur charbon à 50% d'eau comme catalyseur (pression d'hydrogène : 8-10 bars) à une température de 70-75°C pendant 1 heure et 15 minutes. Après filtration, concentration du solvant et séchage sous vide, on obtient 20,4 g (Rendement : 76%) de 4-amino-N-(tert-octyl) benzamide sous forme d'une poudre jaune clair et utilisée telle quelle dans l'étape suivante.

Troisième étape : préparation du dérivé de l'exemple 4 :

- 20 Dans un micro ondes CEM Discover, on chauffe pendant 20 minutes à une température de 115°C et sous une puissance de 150 Watt le mélange du produit de la première étape de l'exemple 1 (1 g, $2,3 \times 10^{-3}$ mole), du produit de l'étape précédente (1,16 g, $4,6 \times 10^{-3}$ mole) et du bicarbonate de sodium (0,39g, $4,6 \times 10^{-3}$ mole) dans 10 ml de toluène sec. On ajoute au mélange réactionnel du dichlorométhane et lave avec une solution saturée de chlorure de sodium puis 2 fois à l'eau. On obtient après séchage de la phase organique et évaporation des solvants une huile jaune clair. Après purification sur colonne de silice (éluant : Heptane/EtOAc 70 :30), on récupère les fractions propres du dérivé de l'exemple 3 (0,9 g, Rendement : 45%) sous forme de paillettes blanches :
- 30 UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 302 \text{ nm}$, $E1\% = 775$.

EXEMPLE 5 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de méthyltriméthylsilyl)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine :



Première étape : préparation du 4-aminobenzoate de méthyltriméthylsilyle :

- 40 Dans un réacteur, on ajoute goutte à goutte à 80°C du chlorométhyltriméthylsilyle (38,5 g, 0,314 mole) au mélange hétérogène du sel de potassium de l'acide para-amino benzoïque (50 g, 0,285 mole) dans 350 ml de DMF. On chauffe au reflux pendant 3

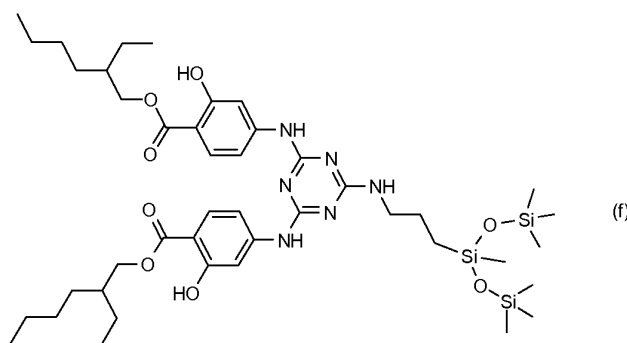
heures. Après refroidissement, on filtre les sels et on évapore le DMF. Le résidu est repris dans du dichlorométhane, séché et le solvant évaporé. L'huile obtenue est purifiée par distillation. On récupère les fractions qui distillent à 189°C sous un vide de 0,6 mbar. L'huile cristallise. On obtient 50,4 g (Rendement : 79%) du dérivé de l'exemple 5 sous forme d'une poudre blanche et utilisée telle quelle dans l'étape suivante.

Deuxième étape : préparation du dérivé de l'exemple 5 :

Sous barbotage d'azote, le mélange du produit de la première étape de l'exemple 1 (2,1 g, $4,9 \times 10^{-3}$ mole) et du dérivé de l'étape précédente (2,19 g, $9,8 \times 10^{-3}$ mole) dans 40 ml de toluène est chauffé au reflux pendant 5 heures. On refroidit et on évapore le solvant. Le résidu est repris dans du dichlorométhane, séché et le solvant évaporé. On obtient 3 g (Rendement : 76%) du dérivé de l'exemple 5 sous forme d'une gomme jaune pâle :

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$, $E1\% = 907$.

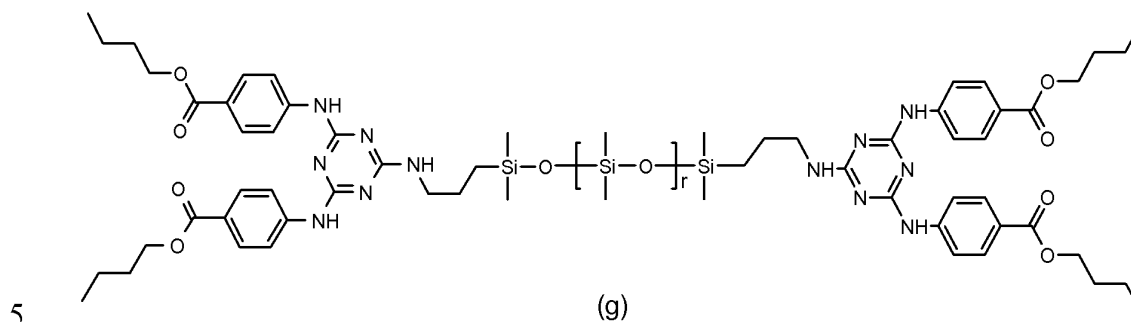
EXEMPLE 6 : Préparation du 2,4-bis(2'-hydroxy-4'-diylamino benzoate d'éthyl-2-hexyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine :



Sous barbotage d'azote, un mélange de 2-hydroxy-4-aminobenzoate d'éthyl-2-hexyle (1,4 g, $5,57 \times 10^{-3}$ mole) et du produit de la première étape de l'exemple 1 (1,19 g, $2,78 \times 10^{-3}$ mole) dans 10 ml de toluène est chauffé au reflux pendant 5 heures. On refroidit et on évapore le solvant. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : Heptane/EtOAc 9/1). On obtient 1,58 g (Rendement : 64%) des fractions propres du dérivé de l'exemple 6 sous forme d'une pâte blanche :

UV (Ethanol) : $\lambda = 300 \text{ nm}$, $E1\% = 480$
 $\lambda_{\max} = 325 \text{ nm}$, $E1\% = 709$.

EXEMPLE 7 : Préparation du dérivé statistique de formule (1a) : $R_1 = n$ -butyl, $X = O$, $n = 0$, $B = A$, $W = H$, $Z = CH_2$, $R_7 = CH_3$, $s = 0$, $r = 8,1$:



Première étape : préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-chloro-s-triazine :

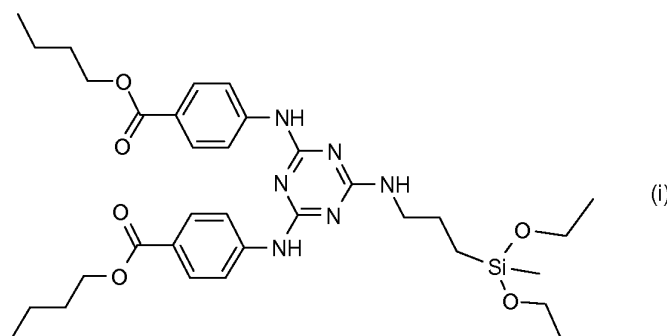
- 10 A une solution de chlorure de cyanuryle (54,36 g, 0,295 mole) dans 500 ml de dioxane et 50 ml d'eau, on ajoute goutte à goutte à 5°C simultanément du para-amino benzoate de n-butyle (113,94 g, 0,59 mole) et une solution de carbonate de potassium (40,68 g, 0,295 mole) dans 50 ml d'eau de telle sorte que le pH se situe entre 3 et 6,5. On maintient pendant 1 heure 30 minutes à 5°C. Un précipité se forme dans le milieu qui correspond à
- 15 la s-triazine monosubstituée. On chauffe progressivement à 70°C et ajoute le deuxième équivalent de carbonate de potassium (40,68 g, 0,295 mole) dans 50 ml d'eau. L'agitation est ensuite maintenue 5 heures à 70°C. On refroidit et on filtre le mélange réactionnel. Le précipité formé est lavé à l'eau, essoré et séché. Après recristallisation dans du dioxane/eau, on obtient après séchage sous vide 52,5 g (Rendement : 36%) du
- 20 premier jet de recristallisation de 2,4-bis-(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-chloro-s-triazine sous forme d'une poudre blanche.

Deuxième étape : préparation du dérivé de l'exemple 7 :

- 25 Sous barbotage d'azote, un mélange du produit précédent (2 g, 4×10^{-3} mole), d'aminopropyl terminated polydimethylsiloxane (DMS-A-11 de chez Gelest)(2,13 g, 2×10^{-3} mole) et de pyridine (0,32 ml, 4×10^{-3} mole) dans 40 ml de toluène est chauffé à 70°C pendant 5 heures. On refroidit, on ajoute du dichlorométhane et on lave la phase organique 3 fois à l'eau. On obtient après séchage de la phase organique et
- 30 évaporation des solvants une huile marron. Après traitement au noir dans l'éthanol à chaud et filtration sur Célite, on obtient 3,3 g (Rendement : 70%) du dérivé de l'exemple 7 sous forme d'une gomme marron clair :

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$, $E_{1\%} = 916$.

EXEMPLE 8 : Préparation du butyl 4-[[4-[[4-(butoxycarbonyl)phényl]amino]-6-[[3-diéthoxy(méthyl)silyl]propyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]benzoate:



5

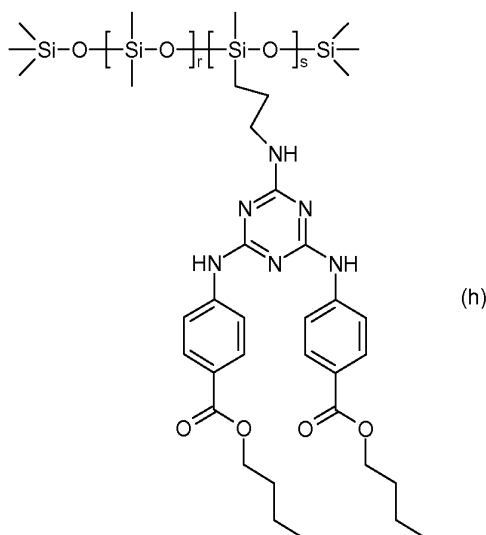
Sous barbotage d'azote, le mélange hétérogène du produit de la première étape de l'exemple 7 (20 g, 0,04 mole) et d'aminopropyl diéthoxy méthyl silane (15,37 g, 0,08 mole) est chauffé progressivement jusqu'à 70°C. Au bout d'une heure, on refroidit, on ajoute du dichlorométhane et on lave la phase organique 3 fois à l'eau. On obtient après séchage de la phase organique et évaporation des solvants puis par une recristallisation dans l'heptane 21 g (Rendement 80%) d'un solide blanc du dérivé de l'exemple 8 :

15

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$, $E1\% = 1197$.

EXEMPLE 9 : Préparation du dérivé statistique de formule (1a) obtenu par polymérisation du dérivé de l'exemple (8) avec du D5 +MM : $R_1 = n\text{-butyl}$, $X = O$, $n = 0$, $W = H$, $a = 1$, $b = 2$, $R = \text{CH}_3$, $Z = \text{CH}_2$:

20



25

Sous barbotage d'azote, le mélange hétérogène du produit de l'exemple 8 (1 g, $1,53 \times 10^{-3}$ mole), de decaméthylcyclopentasiloxane (D5) (0,57 g, $1,53 \times 10^{-3}$ mole), d'hexaméthylsiloxane (MM) (0,062 g, $0,38 \times 10^{-3}$ mole) et d'acide chlorhydrique concentré (0,1 ml) est vivement agité dans un mélange de 10 ml de toluène et 1 ml d'eau. On chauffe progressivement jusque 70°C et laisse à cette température pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante et dilution à l'eau, on filtre le

tout. Le précipité obtenu est lavé à l'eau et séché. On obtient ainsi 0,56 g d'une poudre blanche du dérivé de l'exemple 9 :

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$, $E1\% = 892$.

5

EXEMPLES DE FORMULATION

On réalise les émulsions huile/eau suivantes, les quantités sont exprimées en pourcentages en poids par rapport au poids total de chaque composition

10

Composition	Formule 1	Formule 2	Formule 3 (hors invention)
Phase A			
Poly Dimethylsiloxane	0,5	0,5	0,5
Conservateurs	1	1	1
Acide Stéarique	1,5	1,5	1,5
Mélange mono-stéarate de glycéryle / stéarate de PEG (100 OE)	1	1	1
Mélange de cétylstéaryl glucoside et d'alcools cétylique, stéarylique	2	2	2
Alcool cétylique	0,5	0,5	0,5
4-Tertiobutyl-4'-Methoxy-Dibenzoylmethane	2	2	2
Benzoate d'alcools C12/C15	10	10	10
2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine	2	4	-
Phase B			
Eau dé-ionisée	QSP 100	QSP 100	QSP 100
Complexant	0,1	0,1	0,1
Glycérol	5	5	5
Gomme de xanthane	0,2	0,2	0,2
Phosphate de mono cétyle	1	1	1
Phase C			
Iso-Hexadecane	1	1	1
Copolymère acide acrylique/méthacrylate de stéaryle	0,2	0,2	0,2
Triethanolamine	QSP pH	QSP pH	QSP pH

Mode opératoire :

5 On chauffe la phase aqueuse (Phase B) contenant l'ensemble de ses ingrédients à 80°C au bain marie. On chauffe la phase grasse (Phase A) contenant l'ensemble de ses ingrédients à 80°C au bain marie. On émulsionne A dans B sous agitation de type rotor-stator (appareil de la société Moritz). On incorpore la Phase C et on laisse revenir à température ambiante sous agitation modérée. On introduit la triéthanolamine de façon à ajuster le pH à la valeur désirée en fin de fabrication.

10

Méthode de mesure

15 Pour chaque formule, on a préparé 3 échantillons tests et 3 échantillons témoins. On dépose, à la spatule, 2 mg/cm² de formule sur des plaques de polyméthacrylate de méthyle.

20 Les plaques tests sont exposées 37 mn au SUN TEST HERAUS muni d'une lampe Xénon ayant un flux UV-A de 9,68.10⁻³ W/cm² et un flux UV-B de 5,76.10⁻⁴ W/cm².

Les plaques témoins sont conservées pendant le même temps et à la même température (38-40°C) à l'obscurité.

25 A l'issue de ce temps, on procède à l'extraction des filtres en immergeant chaque plaque dans 50 g méthanol et en les soumettant aux ultrasons pendant 15 mn pour assurer une bonne extraction. Les solutions obtenues sont analysées par HPLC et spectrophotométrie UV.

30 Pour chaque formule testée, le taux de 4-tertiobutyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane résiduel après exposition est donné dans le rapport de sa densité optique (DO) dans l'échantillon exposé à sa densité optique (DO) non exposé. On se place au maximum d'absorption correspondant au butyl-méthoxy-dibenzoylméthane : $\lambda_{\max} = 358 \text{ nm}$.

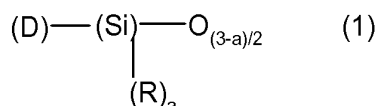
35 Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Compositions	% résiduel de di-benzoylméthane après exposition
40 Formule 1	56 ± 3 %
Formule 2	65 ± 4 %
45 Formule 3 (hors invention)	25 ± 4 %

50 Les formulations 1 et 2 conformes à l'invention contenant le 4-tertiobutyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane associé à un composé de formule (1) (ie : 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine) sont substantiellement plus photostables que la formulation 3 contenant le 4-tertiobutyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane seul.

REVENDEICATIONS

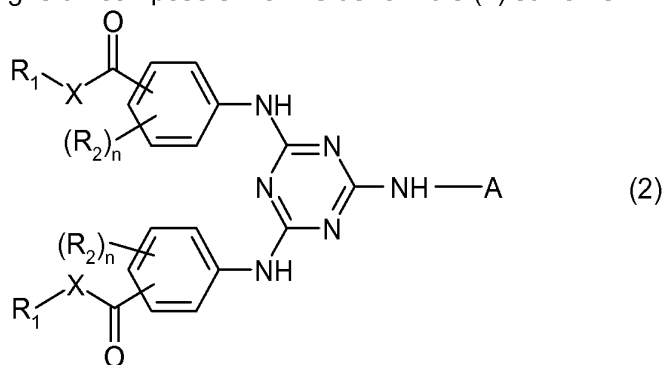
1. Procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement UV d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane, caractérisé par le fait qu'il consiste à associer audit dérivé de dibenzoylméthane au moins un composé de formule générale (1) suivante ou l'une de ses formes tautomères :



10

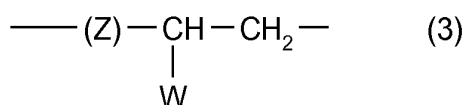
dans laquelle

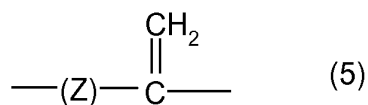
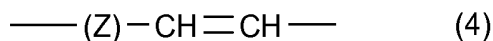
- R, identiques ou différents représentent un radical alkyle en C₁-C₃₀, linéaire ou ramifié et éventuellement halogéné ou insaturé, un radical aryle en C₆-C₁₂, un radical alkoxy en C₁-C₁₀ ou le groupe triméthylsilyloxy,
- a = 0 à 3,
- le groupe D désigne un composé s-triazine de formule (2) suivante :



dans laquelle :

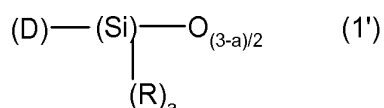
- X représente -O- ou -NR₃-, avec R₃ qui représente l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅,
- R₁ représente un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié et éventuellement insaturé et pouvant contenir un atome de silicium, un groupe cycloalkyle en C₅-C₂₀, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux alkyles en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés, le groupe -(CH₂CHR₄-O)_mR₅ ou le groupe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R₆,
- R₄ représente l'hydrogène ou méthyle ; le groupement (C=O)XR₁ pouvant être en position ortho, méta ou para du groupement amino,
- R₅ représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈,
- R₆ représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₄-C₈,
- m est un nombre entier allant de 2 à 20,
- n = 0 à 2,
- R₂, identiques ou différents, représentent un radical hydroxy, un radical alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, un radical alkoxy en C₁-C₈, deux R₂ adjacents d'un même noyau aromatique pouvant former ensemble un groupement alkyldène dioxy dans lequel le groupe alkyldène contient 1 ou 2 atomes de carbone,
- A est un radical divalent choisi parmi méthylène, -[CH(Si(CH₃)₃)]-, éthylène ou un groupe répondant à l'une des formules (3), (4) ou (5) suivantes :



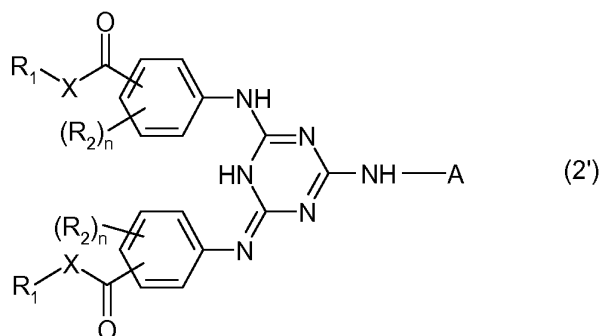


- 5 dans lesquelles :
- Z est un diradical alkylène en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par un radical hydroxyle ou des oxygènes et pouvant éventuellement contenir un groupement amino,
 - W représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,

2. Procédé selon la revendication 1, où la forme tautomère de la formule (1) a pour structure :



- 15 dans laquelle le groupe D' désigne un composé s-triazine de formule (2') suivante :



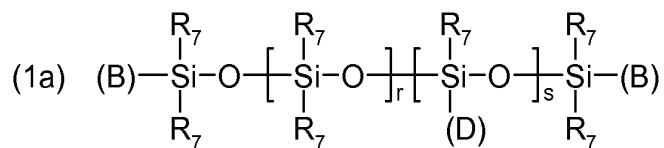
où R, a, R₁, R₂, X, n et A ont les mêmes indications définies dans la revendication 1.

- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, où les composés de formule (1) ou leurs tautomères sont ceux pour lesquels dans la formule (2) ou (2') au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes sont remplies :

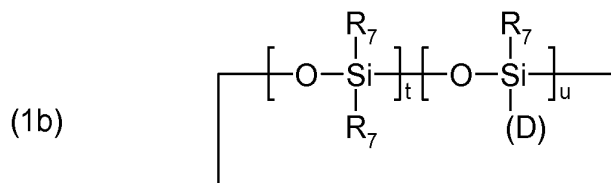
- 25 R et R₁ sont méthyle,
 a = 2,
 X est O,
 R₁ est un radical en C₄-C₅
 R₂ est R₃ sont l'hydrogène,
 30 R₄ est H ou OH,
 le groupement (C=O)XR₁ est en position para vis-à-vis du groupement amino,
 A est le radical propyle.

- 35 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé de formule (1) ou sa forme tautomère comporte en plus des unités de formule (R)_b-(Si)(O)_{(4-b)/2} dans lesquelles :
- R a la même signification que dans la revendication 1 et b = 1, 2 ou 3.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les composés de formule (1) ou leurs forme tautomères sont choisis parmi les composés de formule (1a), (1b) ou (1c) suivante :



5



(1c)

(D)-Si(R₈)₃

10 dans lesquelles :

(D) répond à la formule (2) ou (2') telle que définie dans les revendications 1 et 2,

- R₇, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₀, phényle, 3,3,3-trifluoropropyle et triméthylsilyloxy, au moins 80% en nombre des radicaux R₆ étant méthyle,

15 - R₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles et alcényles, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₀ ou phényle,- (B), identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux R₇ et le radical (D),

- r est un nombre entier compris entre 0 et 200 inclusivement,

20 - s est un nombre entier allant de 0 à 50 inclusivement, et si s = 0, au moins l'un des deux symboles (B) désigne (D),

- u est un nombre entier allant de 1 à 10,

- t est un nombre entier allant de 0 à 10, étant entendu que t + u est égal ou supérieur à 3.

25 6. Procédé selon la revendication 5, où les composés de formule (1) sont choisis parmi ceux de formule (1a).

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, où les composés de formule (1a) ou (1b) rentrant sont des oligomères ou polymères statistiques présentant au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

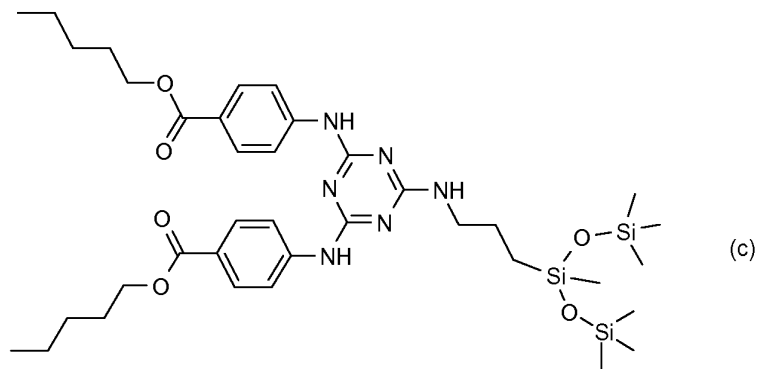
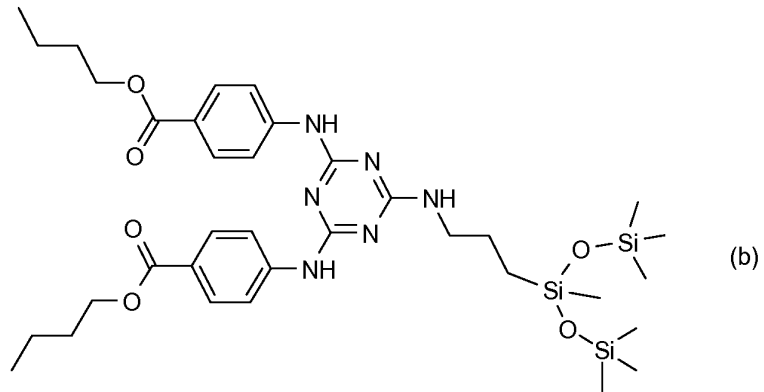
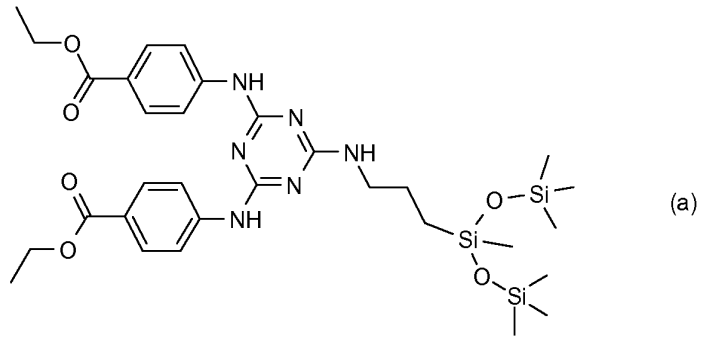
30

- R₇ est alkyle et encore plus préférentiellement est méthyle,

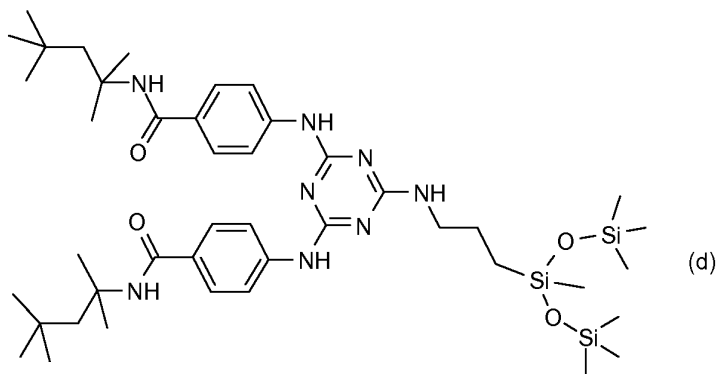
- B est préférentiellement méthyle.

35 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où les composés de formule (1) sont choisis parmi les composés de formules (a) à (i) ou leurs formes tautomères suivantes :

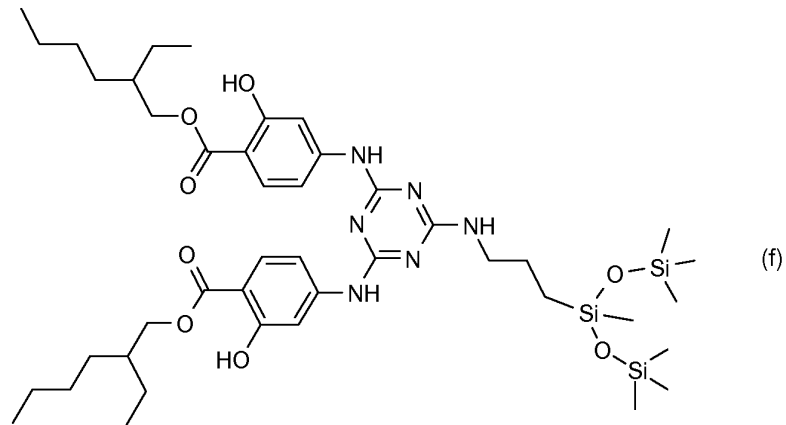
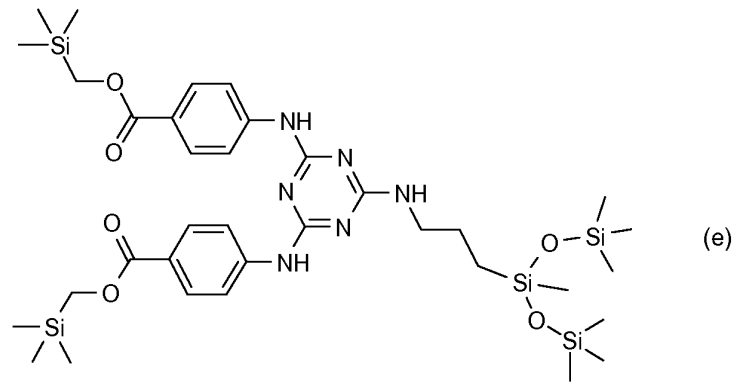
31



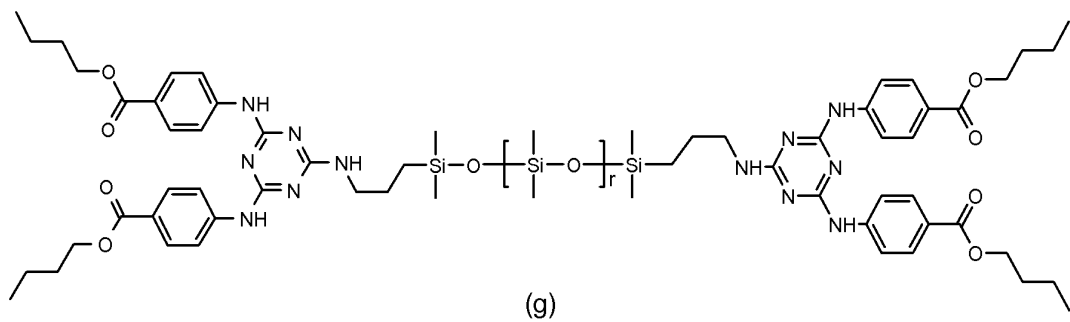
5



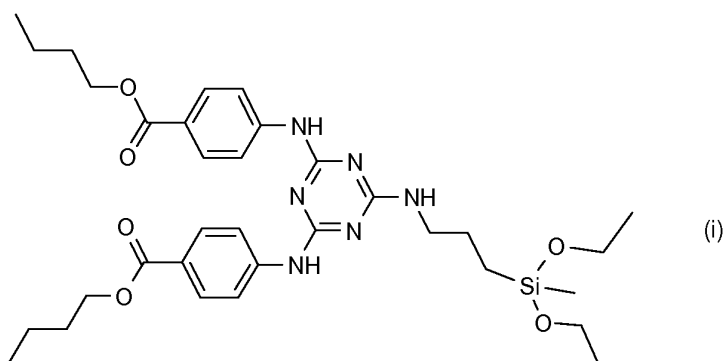
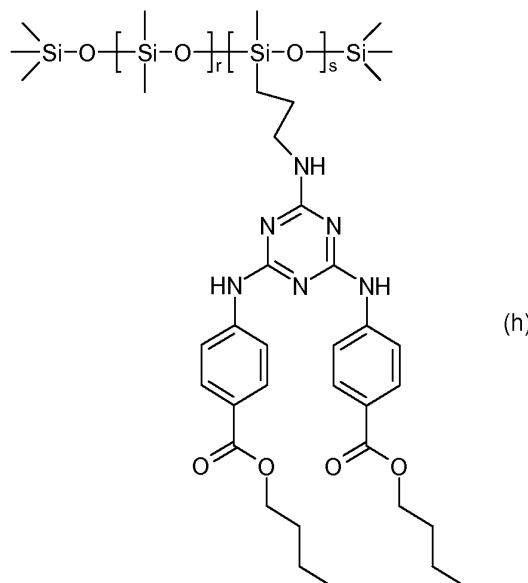
32



5

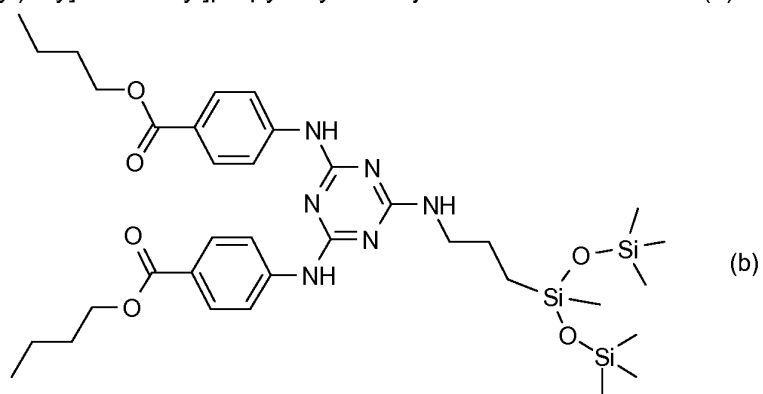
avec $r = 8,1$

33



5

9. Procédé selon la revendication 8, où le composé de formule (1) est la 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-[[1,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine de structure (b) :



10

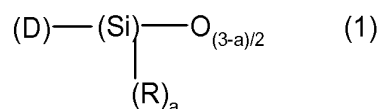
10. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 9, où le dérivé du dibenzoylméthane est choisi parmi :

- le 2-méthylidibenzoylméthane,
- le 4-méthylidibenzoylméthane,
- le 4-isopropylidibenzoylméthane,
- le 4-tert.-butylidibenzoylméthane,

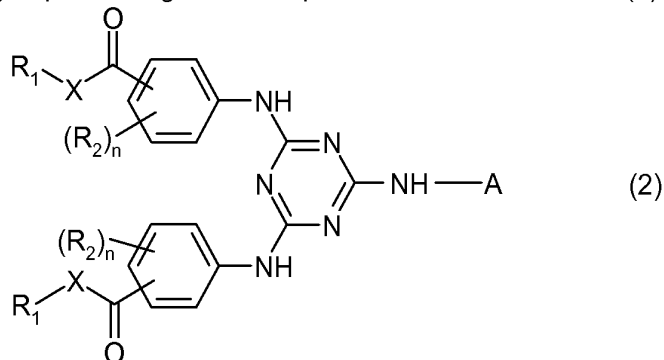
15

- le 2,4-diméthyl-dibenzoylméthane,
 - le 2,5-diméthyl-dibenzoylméthane,
 - le 4,4'-diisopropyl-dibenzoylméthane,
 - le 4,4'-diméthoxy-dibenzoylméthane,
 - 5 - le 4-tert.-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
 - le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
 - le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
 - le 2,4-diméthyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
 - 10 - le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane.
11. Procédé selon la revendication 10, où le dérivé du dibenzoylméthane est le 4-(tert.-butyl)4'-méthoxy-dibenzoylméthane ou Butyl Methoxy Dibenzoylmethane.
12. Composition comprenant au moins, dans un support physiologiquement acceptable un système filtrant, caractérisée par le fait qu'elle comprend :
- (a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes et
 - (b) au moins un composé de formule (1) ou l'une de ses formes tautomères tels que définis dans l'une quelconque des revendications précédentes.
- 20 13. Composition selon la revendication 11, où le ou les dérivés du dibenzoylméthane sont présents à des teneurs allant de 0,01 à 20% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 14. Composition selon la revendication 12 ou 13, où le (ou les) composé (s) de formule (1) est (sont) présent(s) à des teneurs allant ,01 à 20% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 30 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée en ce qu'elle constitue un produit pour le soin de la peau, un produit de maquillage de la peau, un produit de protection solaire, un produit de nettoyage de la peau.
- 35 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle constitue un produit de protection solaire..
- 40 17. Procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique, caractérisé par le fait qu'on applique sur la matière kératinique, une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 16.
- 45 18. Utilisation d'au moins un composé de formule (1) ou l'une de ses formes tautomères tels que définis dans les revendications précédentes dans une composition comprenant, dans un support physiologiquement acceptable, au moins un dérivé du dibenzoylméthane tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit dérivé de dibenzoylméthane.

19. Composé s-triazine silicié répondant à la formule (1) suivante ou l'une de ses formes tautomères :



5 dans laquelle le groupe D désigne un composé s-triazine de formule (2) suivante :

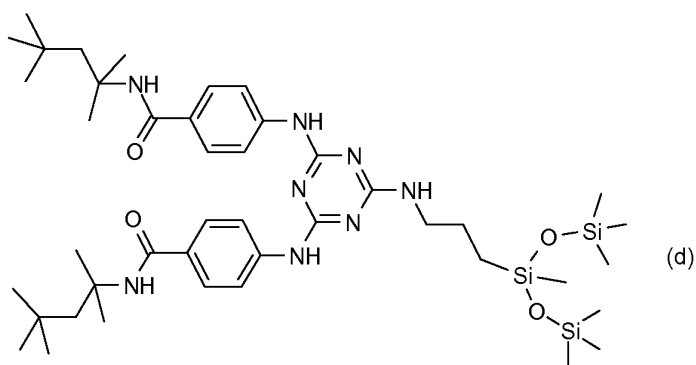


dans laquelle R, R₁, R₂, n, a et A ont les mêmes significations indiquées dans les revendications 1 à 6 et X représente -NR₃-, avec R₃ qui représente l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅.

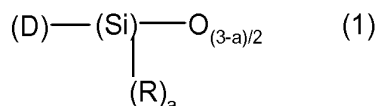
10

20. Composé 2,4-bis[4'-diylamino benzamide de (1,1,3,3-tétraméthylbutyl)]-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine de formule (d) suivante :

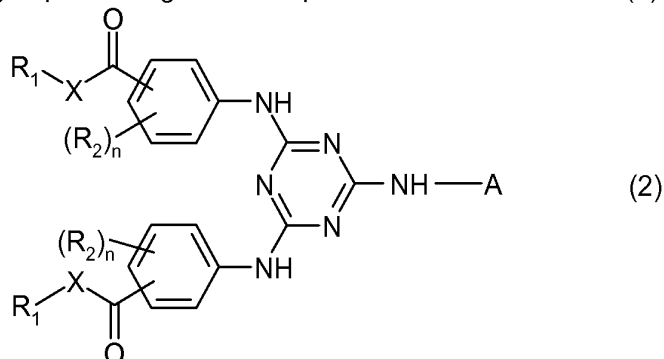
15



21. Composé s-triazine silicié répondant à la formule (1) suivante ou l'une de ses formes tautomères :



dans laquelle le groupe D désigne un composé s-triazine de formule (2) suivante :



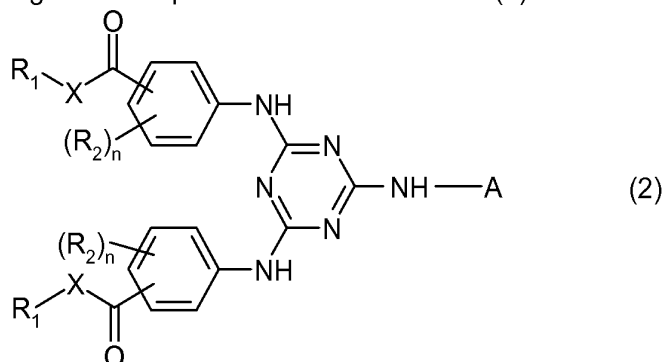
5

dans laquelle R, R₁, R₂, n, a et A ont les mêmes significations indiquées dans les revendications 1 à 6 ; X représente O et au moins un des groupes (C=O)XR₁ est en position ortho du groupement amino.

10 22. Composé s-triazine silicié répondant à la formule (1c) suivante ou l'une de ses formes tautomères :



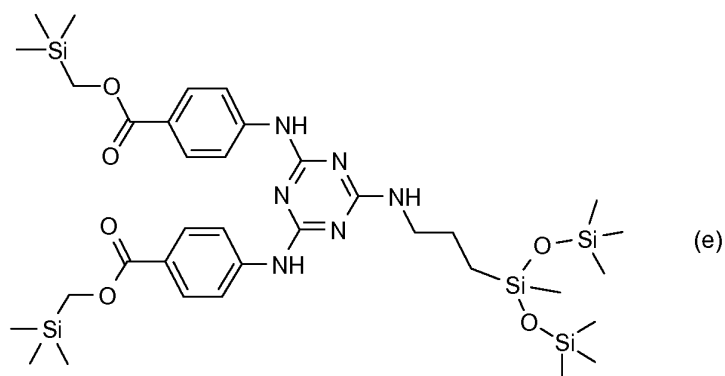
où le groupe D désigne un composé s-triazine de formule (2) suivante :



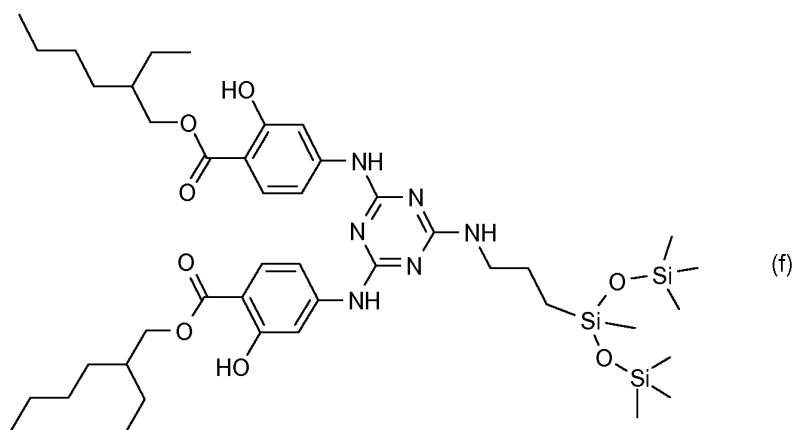
15

dans laquelle X, R, R₁, R₂, n, a et A ont les mêmes significations indiquées dans les revendications 1 à 6 et où R₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles et alcényles, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₀ ou phényle.

23. Composé 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de méthyltriméthylsilyl)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine de structure (e) suivante :

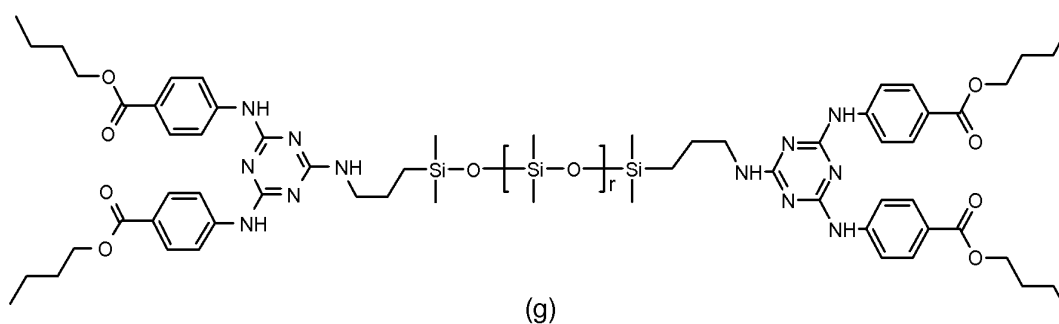


5 24. Composé 2,4-bis(2'-hydroxy-4'-diylamino benzoate d'éthyl-2-hexyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine de structure (f) suivante :



10

25. Composé s-triazine de formule (g) suivante :



15 avec $r = 8,1$



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 667943
FR 0551434

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 841 341 A (L'OREAL) 13 mai 1998 (1998-05-13) * page 9, ligne 20 - ligne 24; revendications 1,3,9,13,16; exemple 3 * -----	1-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K C07F
A	EP 0 933 376 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 4 août 1999 (1999-08-04) * revendications 1,15,17 * -----	1-25	
A	WO 02/17873 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC; CASTELLI, DOMINIQUE; ISSACHAR, N) 7 mars 2002 (2002-03-07) * revendications 1,18 * -----	1-25	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 janvier 2006		Voyiazoglou, D	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0551434 FA 667943**

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 09-01-2006

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 0841341	A	13-05-1998	AT 178607 T	15-04-1999
			CA 2218924 A1	08-05-1998
			DE 69700171 D1	12-05-1999
			DE 69700171 T2	29-07-1999
			ES 2133004 T3	16-08-1999
			FR 2755692 A1	15-05-1998
			JP 3233890 B2	04-12-2001
			JP 10139648 A	26-05-1998
			US 6517742 B1	11-02-2003

EP 0933376	A	04-08-1999	AUCUN	

WO 0217873	A	07-03-2002	AU 8984801 A	13-03-2002
