

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 090 329

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

②1 N° d'enregistrement national :

18 73980

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/06** (2019.01), A 61 K 8/37, 8/81, 8/73, 8/31, A 61 Q 17/04, A 61 K 9/107, 31/235, 31/765, 31/715, 31/01, A 61 P 17/18

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.12.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.06.20 Bulletin 20/26.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DOUEZAN Stéphane et BOSCHET Cécile.

⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Composition comprenant un filtre UV, un polymère hydrophile réticulé anionique, un tensioactif ayant une HLB inférieure ou égale à 5 et un alcane non volatil.

⑤7 Composition comprenant un filtre UV, un polymère hydrophile réticulé anionique, un tensioactif ayant une HLB inférieure ou égale à 5 et un alcane non volatil

La présente invention concerne une composition sous forme d'une émulsion huile-dans-eau comprenant un ou plusieurs filtres UV, un ou plusieurs polymères hydrophiles réticulés anioniques, un ou plusieurs tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5, et un ou plusieurs alcanes non volatils de viscosité inférieure à 20 mPa.s (à 20°C).

La présente invention concerne également une méthode de traitement cosmétique de la peau contre le rayonnement UV mettant en œuvre ladite composition.

FR 3 090 329 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition comprenant un filtre UV, un polymère hydrophile réticulé anionique, un tensioactif ayant une HLB inférieure ou égale à 5 et un alcane non volatil

- [0001] La présente invention concerne une composition sous forme d'une émulsion huile-dans-eau comprenant un ou plusieurs filtres UV, un ou plusieurs polymères hydrophiles réticulés anioniques, un ou plusieurs tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5, et un ou plusieurs alcanes non volatils ayant de préférence une viscosité inférieure à 20 mPa.s (à 20°C) particuliers
- [0002] La présente invention concerne également une méthode de traitement cosmétique de la peau contre le rayonnement UV mettant en œuvre ladite composition.
- [0003] Les radiations lumineuses de longueur d'onde comprises entre 280 et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain. Les rayons de longueur d'onde comprise entre 280 et 320 nm, appelés rayons UVB, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées pouvant nuire au développement du bronzage. Les rayons de longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm, appelés rayons UVA, sont susceptibles d'induire une altération de la peau, avec notamment une perte d'élasticité et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré.
- [0004] Les rayons UV doivent donc être filtrés. Actuellement, il existe des compositions cosmétiques protectrices de l'épiderme humain renfermant des filtres UV, actifs vis-à-vis de la filtration du rayonnement UVA et UVB.
- [0005] Les conditions d'usage d'une composition solaire sont extrêmement variées et dépendent des activités pratiquées par le consommateur. L'utilisation près de l'eau par exemple sur la plage, à la piscine est très fréquente, ce qui conduit à des applications aussi bien sur peau sèche que sur peau mouillée, notamment après la baignade.
- [0006] Cependant, sur peau mouillée, certains produits ont tendance à se diluer conduisant à une transformation de la texture et à une dégradation de la qualité du film formé sur la peau, altérant ainsi leurs propriétés de protection de la peau.
- [0007] Parmi les différentes textures de compositions solaires existantes, la majorité d'entre elles s'applique difficilement sur une peau mouillée. En effet, l'étalement de la composition sur la peau mouillée induit un effet de blanchiment important, qui n'est pas très agréable pour le consommateur. L'obtention d'un aspect homogène nécessite alors un massage très long de la composition. C'est notamment le cas des textures laits largement appréciées par ailleurs pour leurs qualités d'application sur peau sèche.
- [0008] Actuellement, les compositions transparentes alcooliques, présentées généralement dans un packaging spray pompe, correspondent aux compositions les plus compatibles

avec une application sur peau mouillée. L'effet blanchissant sur la peau et l'application sont acceptables mais ne correspondent toutefois pas à de bonnes qualités d'usage sur peau mouillée. Leurs propriétés de protection solaires ne sont pas entièrement satisfaisantes.

- [0009] Par ailleurs, ces compositions comprennent des teneurs substantielles en alcools et présentent par conséquent de nombreux inconvénients. Elles ne sont par exemple pas utilisables sur le visage et peuvent provoquer un effet de dessèchement de la peau.
- [0010] Ainsi, il existe un réel besoin de mettre à disposition une composition solaire ne présentant pas les inconvénients mentionnés ci-avant, c'est-à-dire une composition solaire de type lait, qui soit stable, compatible avec une application sur peau mouillée, dont le niveau d'efficacité de protection solaire (SPF) *in vivo* soit élevé et qui présente de bonnes propriétés cosmétiques lors de l'application sur peau sèche et également sur peau mouillée.
- [0011] La Demanderesse a découvert de manière surprenante qu'une composition sous forme d'une émulsion huile-dans-eau comprenant un ou plusieurs filtres UV, un ou plusieurs polymères hydrophiles réticulés anioniques, un ou plusieurs tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5, et un ou plusieurs alcanes non volatils de faible viscosité, permettait d'atteindre les objectifs exposés ci-avant ; notamment d'obtenir une composition filtrante à haut SPF, présentant une excellente compatibilité avec une application sur peau mouillée qui présente de bonnes propriétés cosmétiques lors de l'application sur peau mouillée, notamment un fini non brillant, non gras et non collant.
- [0012] La présente invention qui a notamment pour objet une composition sous forme d'une émulsion huile-dans-eau comprenant :
- [0013] une phase huileuse, dispersée dans une phase aqueuse continue,
- [0014] un ou plusieurs filtres UV,
- [0015] un ou plusieurs polymères hydrophiles réticulés anioniques,
- [0016] un ou plusieurs tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5, et
- [0017] un ou plusieurs alcanes non volatils de viscosité inférieure à 20 mPa.s (à 20°C).
- [0018] Contrairement aux compositions solaires classiques, la composition de l'invention permet d'associer une application sur peau mouillée satisfaisante avec une haute protection solaire.
- [0019] En effet, la composition de l'invention présente de bonnes propriétés d'usage. Elle s'étale facilement et permet une application homogène sans l'apparition d'un film blanchâtre sur la peau.
- [0020] La composition permet en outre de filtrer les rayons UV à un haut SPF, entraînant par conséquent une meilleure protection de la peau.
- [0021] La composition de l'invention est également stable dans le temps.

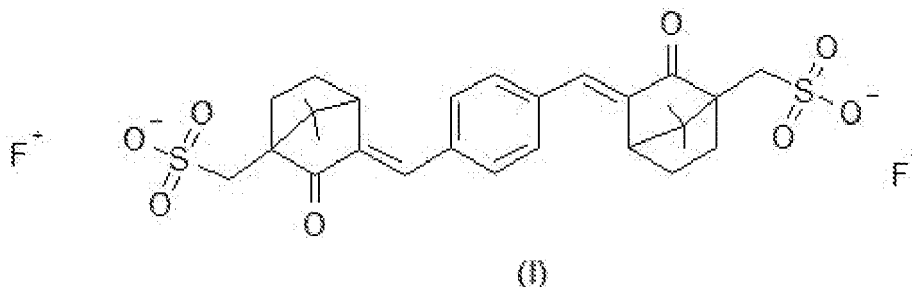
- [0022] Par ailleurs, la composition de l'invention présente de bonnes propriétés cosmétique, notamment en termes de fini non brillant, non gras et non collant sur peau mouillée comme sur peau sèche.
- [0023] La présente invention a également pour objet une méthode de traitement cosmétique de la peau, en particulier de la peau humaine, contre le rayonnement UV consistant à appliquer sur ladite peau la composition selon l'invention.
- [0024] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.
- [0025] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».
- [0026] Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».
- [0027] Par « (méth)acrylique » et « (méth)acrylate » au sens de la présente demande, on entend respectivement acrylique ou méthacrylique et acrylate ou méthacrylate.
- [0028] Par « haut SPF » au sens de la présente demande, on entend un facteur de protection solaire (SPF) *in vitro* pouvant atteindre une valeur d'au moins 30, et de préférence d'au moins 50. Le niveau de protection solaire est défini par le facteur de protection solaire (SPF) qui est déterminé selon la méthode « *in vitro* » décrite par B.L. Diffey dans J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127-133, (1989).
- [0029] Par « stable dans le temps » selon la présente invention, on entend une composition qui après 1 mois, de préférence après 2 mois, de stockage à une température allant de 4 à 45°C ne présente aucun changement macroscopique de couleur, d'odeur, de viscosité, ni de variation de pH, ainsi qu'aucune variation d'aspect microscopique.
- [0030] Par « bonne compatibilité sur peau mouillée » au sens de la présente invention, on entend qu'à l'application de la composition à raison de 2mg.cm⁻², sur un substrat substitut de peau préalablement mouillé, on obtient un film homogène transparent à l'œil nu.
- [0031] Par "alcane non volatil", on entend une huile cosmétique hydrocarbonée, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur à 20°C inférieure à 0.01 kPa, d'après la définition d'un Composé Organique Volatil (COV) de l'article 2 de la directive 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1992 : « Tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0.01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ».
- [0032] Les filtres UV
- [0033] La composition selon la présente invention comprend un ou plusieurs filtres UV.
- [0034] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les filtres UV sont compris dans la phase

huileuse de la composition.

- [0035] Selon la présente invention, l'expression « filtres UV » est équivalente à l'expression « agent photoprotecteur ».
- [0036] Plus particulièrement, le ou les filtres UV convenant à la présente invention sont choisis parmi les filtres UV organiques hydrosolubles, les filtres UV organiques liposolubles, les filtres UV organiques insolubles, les filtres UV inorganiques, et leurs mélanges.
- [0037] De préférence, le ou les filtres UV sont choisis parmi les filtres UV organiques hydrosolubles, les filtres UV organiques liposolubles, les filtres UV organiques insolubles, et leurs mélanges.
- [0038] De manière plus préférentielle, le ou les filtres UV sont choisis parmi les filtres UV organiques hydrosolubles, les filtres UV organiques liposolubles, et leurs mélanges, et encore plus préférentiellement parmi les filtres UV organiques liposolubles, et leurs mélanges.
- [0039] Par "filtre UV organique hydrosoluble" on entend tout composé organique filtrant les radiations UV susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire ou miscible dans une phase aqueuse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase aqueuse liquide.
- [0040] Par "filtre UV organique liposoluble" on entend tout composé organique cosmétique ou dermatologique filtrant les radiations UV susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire ou miscible dans une phase huileuse ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase huileuse.
- [0041] Par « filtre UV organique insoluble », on entend tout composé organique cosmétique ou dermatologique filtrant les radiations UV ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 0,5% en poids et une solubilité inférieure à 0,5% en poids dans la plupart des solvants organiques comme l'huile de paraffine, les benzoates d'alcools gras et les triglycérides d'acides gras, par exemple le Miglyol 812® commercialisé par la société DYNAMIT NOBEL. Cette solubilité, réalisée à 70°C est définie comme la quantité de produit en solution dans le solvant à l'équilibre avec un excès de solide en suspension après retour à la température ambiante. Elle peut facilement être évaluée au laboratoire.
- [0042] La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs filtres UV organiques hydrosolubles choisis parmi les filtres UVA organiques hydrosolubles, les filtres UVB organiques hydrosolubles et leurs mélanges.
- [0043] Par "filtre UVA organique hydrosoluble" on entend tout composé organique filtrant le rayonnement UVA dans le domaine de longueurs d'onde 320 à 400 nm susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire ou miscible dans une phase aqueuse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase aqueuse liquide.

[0044] Parmi les filtres UVA organiques hydrodrosolubles utilisables selon la présente invention, on peut citer l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) (nom INCI : Terephthalylidene Dicapphor Sulfonic Acid) et ses différents sels, décrits notamment dans les demandes de brevets FR-A-2528420 et FR-A-2639347.

[0045] Ces filtres répondent à la formule générale (I) suivante :

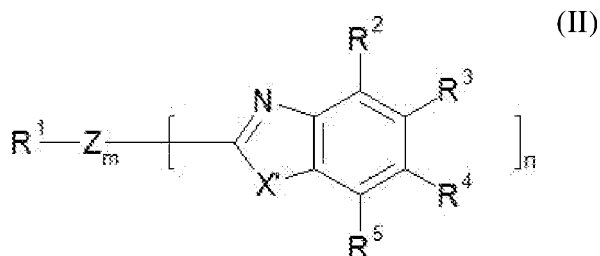


[0046] dans laquelle, F désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou encore un radical $\text{NH}(\text{R}_1)_3^+$ dans lequel les radicaux R_1 , qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1 à C_4 ou encore un groupement $\text{M}^{n+/n}$, M^{n+} désignant un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4, M^{n+} désignant de préférence un cation métallique choisi parmi Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} et Zr^{4+} . Il est bien entendu que les composés de formule (I) ci-dessus peuvent donner lieu à l'isomère "cis-trans" autour d'une ou plusieurs double(s) liaison(s) et que tous les isomères rentrent dans le cadre de la présente invention.

[0047] Parmi les filtres UVA organiques hydrophiles utilisables selon la présente invention, on peut également citer les composés comportant au moins deux groupes benzoazolyle à groupes sulfoniques tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0669323.

[0048] Ils sont décrits et préparés selon les synthèses indiquées dans le brevet US 2,463,264 ainsi que dans la demande de brevet EP-A-0669323.

[0049] Les composés comportant au moins deux groupes benzoazolyle conformes à l'invention répondent à la formule générale (II) suivante :



[0050] dans laquelle,

- Z représente un reste organique de valence $(1 + n)$ comportant une ou plusieurs doubles liaisons placées de telle sorte que qu'elle complète le système de doubles liaisons d'au moins deux groupes benzoazolyle tels que définis à l'intérieur des

crochets pour former un ensemble totalement conjugué ;

- X' désigne S, O ou NR⁶

- R¹ désigne un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁ à C₁₈, un alcoxy en C₁ à C₄, un aryle en C₅ à C₁₅, un acyloxy en C₂ à C₁₈, un groupe SO₃Y ou COOY ;

- les radicaux R², R³, R⁴ et R⁵, identiques ou différents, désignent un groupe nitro ou un radical R¹ ;

- R⁶ désigne un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁ à C₄ ou un hydroxyalkyle en C₁ à C₄ ;

- Y désigne hydrogène, Li, Na, K, NH₄, 1/2Ca, 1/2Mg, 1/3Al ou un cation résultant de la neutralisation d'un groupe acide libre par une base azotée organique ;

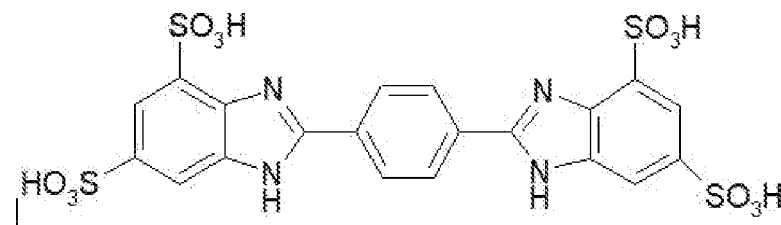
- m est 0 ou 1 ;

- n est un nombre de 2 à 6 ;

- l est un nombre de 1 à 4 ;

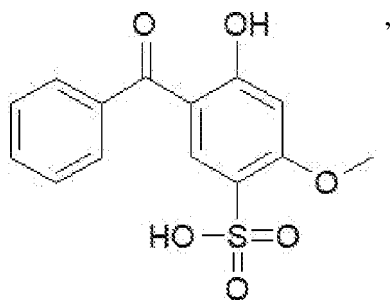
- sous réserve que l + n ne dépasse pas la valeur 6.

[0051] Parmi ces composés on préférera tout particulièrement l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylène-3,3',5,5'-tétrasulfonique (nom INCI : Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate) (composé (d)) ou l'un de ses sels de structure suivante vendu notamment sous la dénomination de NEOHELIOPAN AP® par la société Symrise :

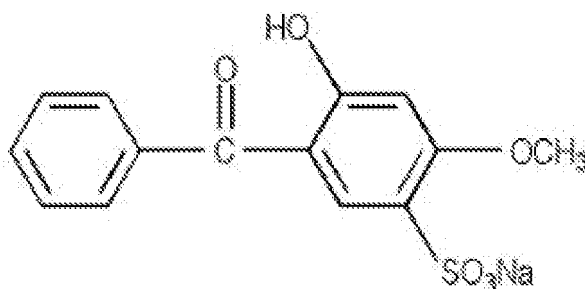


[0052] Parmi les filtres UVA organiques hydrosolubles utilisables selon la présente invention, on peut également citer les composés benzophénones comprenant au moins une fonction acide sulfonique, comme par exemple les composés suivants :

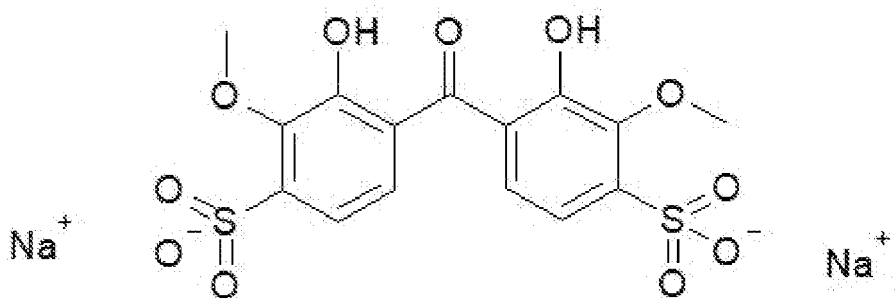
[0053] Benzophenone-4, vendu notamment par la société BASF sous le nom Uvinul MS40®



[0054] Benzophenone-5 de structure



[0055] Benzophenone-9, vendu notamment par la société BASF sous le nom Uvinul DS49®



[0056] Parmi les filtres UVA organiques hydrosolubles, on utilisera plus particulièrement l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses différents sels (nom INCI : Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid) fabriqué par la société CHIMEX sous le nom commercial MEXORYL SX®.

[0057] Les filtres UVB organiques hydrosolubles utilisables selon la présente invention sont notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques hydrosolubles comme l'acide férulique ou acide 3-méthoxy-4-hydroxycinnamique ; les composés benzylidène camphre hydrosolubles ; les composés phenylbenzimidazole hydrosolubles ; les composés p-aminobenzoïques (PABA) hydrosolubles ; les composés salicyliques hydrosolubles, et leurs mélanges.

[0058] Comme exemples de filtres UVB organiques hydrosolubles, on peut citer les composés suivants désignés sous leur nom INCI :

[0059] les composés para-aminobenzoïques, tels que PABA, PEG-25 PABA vendu notamment sous le nom « UVINUL P 25® » par BASF ;

les composés salicyliques, tels que le dipropylèneglycol salicylate vendu notamment sous le nom « DIPSAL® » par SCHER, et le TEA Salicylate, vendu notamment sous le nom « NEO HELIOPAN TS® » par Symrise ;

les composés benzylidène camphre, tels que le benzylidene camphor sulfonic acid commercialisé notamment sous le nom « MEXORYL SL® » par CHIMEX, et le camphor benzalkonium methosulfate commercialisé notamment sous le nom « MEXORYL SO® » par CHIMEX ;

les composés phenyl benzimidazole, tels que le phenylbenzimidazole sulfonic acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232® » par MERCK.

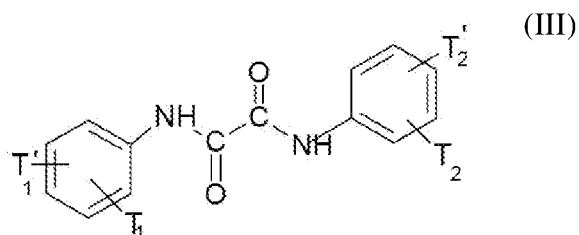
- [0060] On utilisera plus particulièrement le filtre phenylbenzimidazole sulfonic acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232® » par MERCK.
- [0061] La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs filtres UV organiques liposolubles, choisis parmi les filtres UVA organiques liposolubles, les filtres UVB organiques liposolubles et leurs mélanges.
- [0062] Les filtres UV organiques liposolubles sont notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les anthranilates ; les dérivés salicyliques, les dérivés de dibenzoylméthane, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de , -diphénylacrylate ; les dérivés de triazine ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate tels que ceux cités dans le brevet US5624663 ; les imidazolines ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de benzoxazole tels que ceux décrits dans les demandes de brevet EP0832642, EP1027883, EP1300137 et DE10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d'α-alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que ceux décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 ; les dérivés de mérocyanine et les mérocyanines tels que ceux décrits dans le brevet US4195999, la demande WO2004/006878, les demandes WO2008/090066, WO2011113718, WO2009027258, et les documents IP COM JOURNAL N°000179675D publié le 23 février 2009, IP COM JOURNAL N°000182396D publié le 29 avril 2009, IP COM JOURNAL N° 000189542D publié le 12 novembre 2009, IP COM Journal N°IPCOM000011179D publié le 04/03/2004 ; et leurs mélanges.
- [0063] A titre d'exemples de filtres UV organiques complémentaires, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI :
- [0064] les dérivés de dibenzoylméthane, tel que le butyl méthoxy dibenzoylméthane ou avobenzone, proposé à la vente notamment sous la dénomination commerciale de "PARSOL 1789" par la Société DSM NUTRITIONAL PRODUCTS ;
- [0065] les dérivés de l'acide para-aminobenzoïque, tels que l'éthyl PABA, l'éthyl Dihydroxypropyl PABA, l'éthylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP ;
- [0066] les dérivés salicyliques, tels que l'homosalate vendu notamment sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries, l'éthylhexyl salicylate vendu notamment sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par SYMRISE ;
- [0067] les dérivés cinnamiques, tels que l'éthylhexyl méthoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par DSM NUTRITIONAL PRODUCTS,

- l'isopropyl méthoxy cinnamate, l'isoamyl méthoxy cinnamate vendu notamment sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par SYMRISE, le cinoxate, le diisopropyl méthylcinnamate ;
- [0068] les dérivés de , -diphénylacrylate, tels que l'octocrylène vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF, l'écocrylène, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF ;
- [0069] les dérivés de la benzophénone, tels que le benzophénone-1 vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF, le benzophénone-2 vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF, le benzophénone-3 ou oxybenzone, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF, le benzophénone-6 vendu notamment sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay, le benzophénone-8 vendu notamment sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par American Cyanamid, le benzophénone-12, 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL A + » tel que « UVINUL A + GRANULAR » ou sous forme de mélange avec l'octylmethoxycinnamate notamment sous le nom commercial « UVINUL A + B » par BASF ;
- [0070] les dérivés du benzylidène camphre, tels que le 3-benzylidene camphor commercialisé notamment sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX, le 4-méthylbenzylidene camphor vendu notamment sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK, le polyacrylamidométhyl benzylidene camphor commercialisé notamment sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX ;
- [0071] les dérivés du phenyl benzotriazole, tels que le Drometrizole Trisiloxane vendu notamment sous le nom « Silatrizole » par RHODIA CHIMIE ;
- [0072] les dérivés de triazine, tels que le bis-éthylhécylphénol méthoxyphényl triazine vendu notamment sous le nom commercial « TINOSORB S » par BASF, l'éthylhécyl triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL T150 » par BASF, le diéthylhécyl butamido triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V, les silicones triazines substituées par deux groupes aminobenzoates telles que décrites que le brevet EP0841341 en particulier le 2,4-bis-(n-butyl 4'-aminobenzalmalonate)-6-[(3-{ 1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyloxy]disiloxanyl }propyl)amino]-s-triazine ;
- [0073] - les dérivés anthraniliques, tels que le menthyl anthranilate vendu notamment sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par SYMRISE ;
- [0074] - les dérivés d'imidazolines, tels que l'éthylhécyl diméthoxybenzylidène dioximidazoline propionate ;
- [0075] - les dérivés du benzalmalonate, tels que le di-néopentyl 4'-méthoxybenzalmalonate,

- le polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate comme le Polysilicone-15 vendu notamment sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par DSM ;
- [0076] - les dérivés de 4,4-diarylbutadiène, tel que le 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène ;
- [0077] - les dérivés de benzoxazole, tels que le 2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imin o-1,3,5-triazine vendu notamment sous le nom d'Uvasorb K2A par Sigma 3V ;
- [0078] - les dérivés de mérocyanine lipophiles, tels que l'octyl-5-N,N-diethylamino-2-phenylsulfonyl-2,4-pentadienoate.
- [0079] De préférence, le ou les filtres organiques liposolubles sont choisis parmi le butyl methoxy dibenzoylmethane, l'éthylhexyl méthoxycinnamate, l'éthylhexyl salicylate, l'homosalate, le butyl méthoxydibenzoylméthane, l'octocrylène, le benzophénone-3, le 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle, le 4-méthylbenzylidene camphor, le bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphenyl triazine, l'éthylhexyl triazone, le diéthylhexyl butamido triazone, la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de di-néopentyle)-s-triazine, la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine, la 2,4-bis (4'-aminobenzalmalonate de dinéopentyle)-6-(4'-aminobenzoate de n-butyle)-s-triazine, le drométrizole trisiloxane, le polysilicone-15, le 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène, le 2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imin o-1,3,5-triazine, et leurs mélanges.
- [0080] Plus préférentiellement, le ou les filtres organiques liposolubles sont choisis parmi l'homosalate, l'éthylhexyl salicylate, le drométrizole trisiloxane, le bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine, l'octocrylène, le butyl méthoxydibenzoylméthane, l'éthylhexyl triazone et leurs mélanges.
- [0081] Parmi ces filtres UV organiques liposolubles, certains d'entre eux sont liquides à température ambiante (20-25°C) sous 1 atmosphère, tandis que d'autres se présentent sous une forme solide (poudre ou granulés) qui est solubilisable dans une huile.
- [0082] La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs filtres UV organiques insolubles, choisis parmi les filtres UVA organiques insolubles, les filtres UVB organiques insolubles et leurs mélanges.
- [0083] Les filtres UV organiques insolubles selon l'invention ont de préférence une taille moyenne des particules qui varie de 0,01 à 5µm et plus préférentiellement de 0,01 à 2 µm et plus particulièrement de 0,020 à 2 µm.
- [0084] Le diamètre moyen des particules étant mesuré par un analyseur de distribution de taille de particules du type Culter N4 PLUS fabriqué par Bechman Coulter INC.
- [0085] Les filtres organiques insolubles selon l'invention peuvent être amenés sous la forme particulière souhaitée par tout moyen ad-hoc tel que notamment broyage à sec ou en

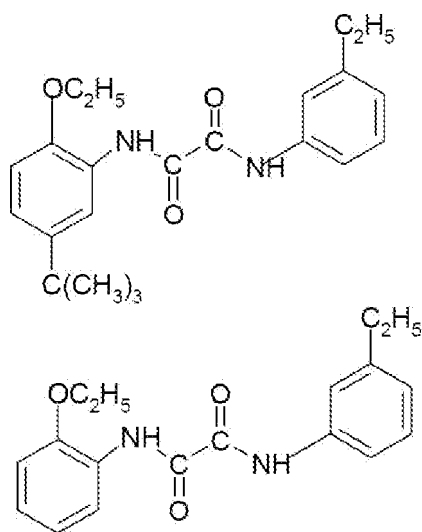
milieu solvant, tamisage, atomisation, micronisation, pulvérisation.

- [0086] Les filtres organiques insolubles selon l'invention sous forme micronisée peuvent en particulier être obtenus par un procédé de broyage d'un filtre UV organique insoluble sous forme de particules de taille grossière en présence d'un tensio-actif approprié permettant d'améliorer la dispersion des particules ainsi obtenues dans les formulations cosmétiques.
- [0087] Un exemple de procédé de micronisation de filtres organiques insolubles est décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119. L'appareil de broyage utilisé selon ces documents peut être un broyeur à jet, à billes, à vibration ou à marteau et de préférence un broyeur à haute vitesse d'agitation ou un broyeur à impact et plus particulièrement un broyeur à billes rotatives, un broyeur vibrant, à broyeur à tube ou un broyeur à tige.
- [0088] Selon ce procédé particulier, on utilise à titre de tensio-actifs pour le broyage desdits filtres, les alkylpolyglucosides de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité $(C_6H_{10}O_5)$ et varie de 1,4 à 1,6. Ils peuvent être choisis parmi des esters en C_1 - C_{12} d'un composé de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ et plus précisément un ester obtenu par réaction d'un acide carboxylique en C_1 - C_{12} tel que l'acide formique, acétique, propionique, butyrique, sulfosuccinique, citrique ou tartrique avec une ou plusieurs fonctions OH libres sur l'unité glucoside $(C_6H_{10}O_5)$. On peut citer comme alkylpolyglucoside en particulier le decylglucoside.
- [0089] Lesdits tensio-actifs sont utilisés en général à une concentration allant de 1 à 50 % en poids et plus préférentiellement de 5 à 40 % en poids par rapport au filtre insoluble dans sa forme micronisée.
- [0090] Les filtres UV organiques insolubles conformes à l'invention peuvent être choisis notamment parmi les filtres UV organiques du type oxalanilide, du type triazine, du type benzotriazole ; du type amide vinylique ; du type cinnamide ; du type comportant un ou plusieurs groupements benzazole et/ou benzofuranne, benzothiophénène ou du type indole ; du type aryl vinylène cétone ; du type dérivé de phénylène bis-benzoxazinone, du type dérivé amide, sulfonamide ou carbamate d'acrylonitrile ou leurs mélanges.
- [0091] Au sens où on l'utilise dans la présente invention, le terme benzazole englobe à la fois les benzothiazoles, benzoxazoles et benzimidazoles.
- [0092] Parmi les filtres UV du type oxalanilide conformes à l'invention, on peut citer ceux répondant à la formule (III) suivante :

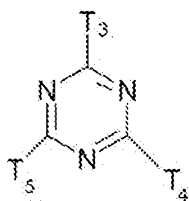


[0093] dans laquelle T_1 , T_1' , T_2 et T_2' désignent, identiques et différents, un radical alkyle en C_1 à C_8 ou un radical alcoxy en C_1 à C_8 . Ces composés sont décrits dans la demande de brevet WO95/22959.

[0094] A titre d'exemples, on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 315® et TINUVIN 312® vendus par la Société BASF et respectivement de structure :



[0095] Parmi les filtres UV insolubles du type triazine conformes à l'invention, on peut également mentionner ceux répondant à la formule (IV) suivante :



[0096] dans laquelle, T_3 , T_4 , T_5 , indépendamment, sont phenyle, phenoxy, pyrrolo, dans lesquels les phenyle, phenoxy, pyrrolo non substitués ou substitués par un, deux ou trois substituants choisis parmi OH, C_1 - C_{18} alkyle ou C_1 - C_{18} alcoxy, C_1 - C_{18} carboxyalkyle, C_5 - C_8 cycloalkyle, un groupe méthylbenzylidèncamphre, un groupe - $(CH=CH)_n(CO)-OT_6$, avec T_6 soit C_1 - C_{18} alkyle soit cinnamyle.

[0097] Ces composés sont décrits dans WO 97/03642, GB 2286774, EP-743309, WO 98/22447, et GB 2319523.

[0098] Parmi les filtres UV du type triazine conformes à l'invention, on peut également

mentionner les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzal-malonates et/ou phenylcyanoacrylates tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0790243 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

[0099] Parmi ces filtres UV insolubles du type triazine, on citera plus particulièrement les composés suivants :

- la 2,4,6-tris(4'-amino benzal-malonate de diéthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzal-malonate de diisopropyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzal-malonate de diméthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.

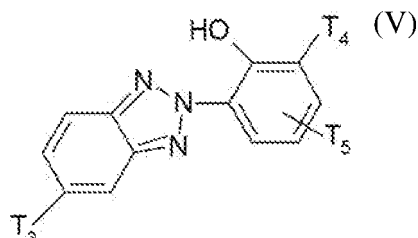
[0100] Parmi les filtres UV du type triazine conformes à l'invention, on peut encore mentionner les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles tels que ceux décrits dans la demande WO98/25922 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

[0101] Parmi ces composés, on peut citer plus particulièrement :

- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine,
- 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.

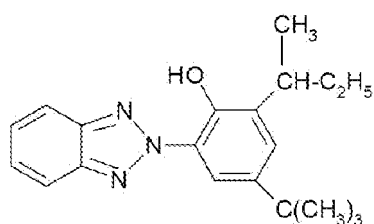
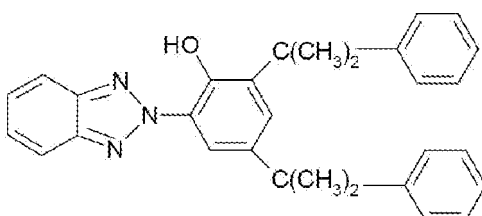
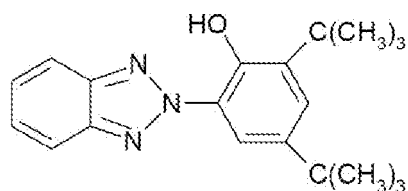
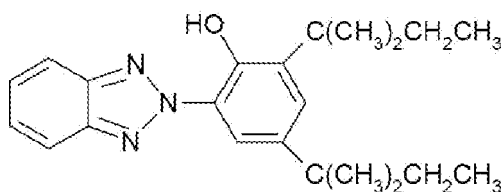
[0102] On peut citer également les triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles décrits dans le brevet US6,225,467, la demande WO2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symetrical Triazine Derivatives » IP.COM Journal, IP.COM INC WEST HENRIETTA, NY, US (20 septembre 2004) notamment la 2,4,6-tris(di-phenyl)-triazine et la 2,4,6-tris(ter-phenyl)-triazine qui est repris dans les demandes de brevet WO06/035000, WO06/034982, WO06/034991, WO06/035007, WO2006/034992, et WO2006/034985.

[0103] Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer ceux de formule suivante (V) tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :

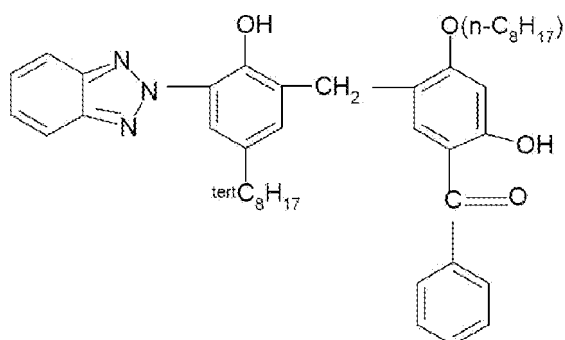


[0104] dans laquelle, T₇ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₁₈ ; T₈ et T₉, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁ à C₁₈ éventuellement substitué par un phényle.

[0105] A titre d'exemple de composés de formule (V), on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 328, 320, 234 et 350 de la Société BASF de structure suivante :

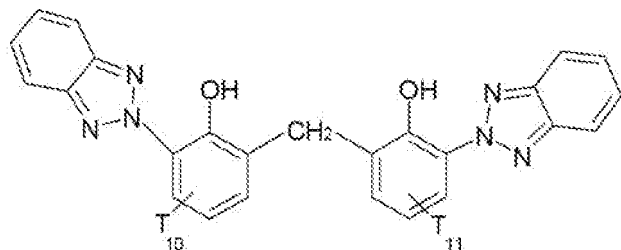


[0106] Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les composés tels que décrits dans les brevets US 5 687 521, US 5 373 037, US 5 362 881 et en particulier le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl] diphénylméthane vendu notamment sous le nom MIXXIM PB30® par la société FAIRMOUNT CHEMICAL de structure :



[0107] Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à

l'invention, on peut citer les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de structure suivante :

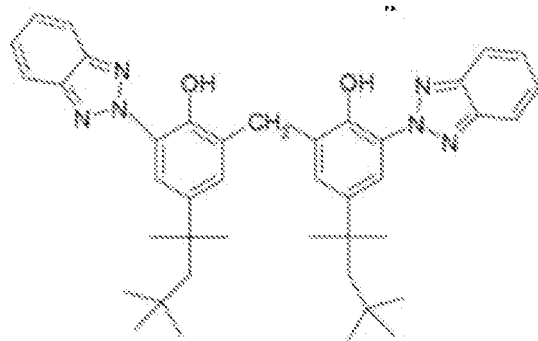


[0108] dans laquelle, les radicaux T_{10} et T_{11} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 à C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1 à C_4 , cycloalkyle en C_5 à C_{12} ou un reste aryle. Ces composés sont connus en soi et décrits dans les demandes 5 US 5237 071, US 5 166 355, GB-A-2 303 549, DE 197 26 184 et EP-A-893 119 (faisant partie intégrante de la description).

[0109] Dans la formule (VI) définie ci-dessus : les groupes alkyle en C_1 à C_{18} peuvent être linéaires ou ramifiés et sont par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, nbutyle, isobutyle, tert-butyle, tert-octyle, n-amyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, isooctyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, tétradécyle, hexydécyle, ou octadécyle ; les groupes cycloalkyle en C_5 à C_{12} sont par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle ; les groupes aryle sont par exemple phényle, benzyle.

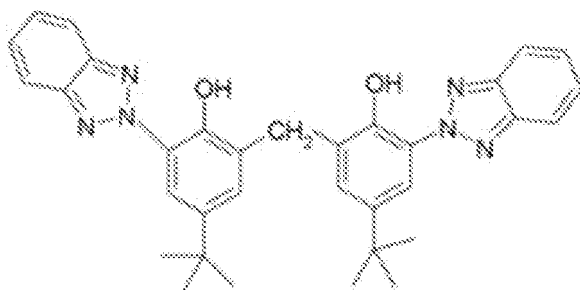
[0110] Parmi les composés de formule (VI), on peut citer ceux de structure suivante :

[0111]



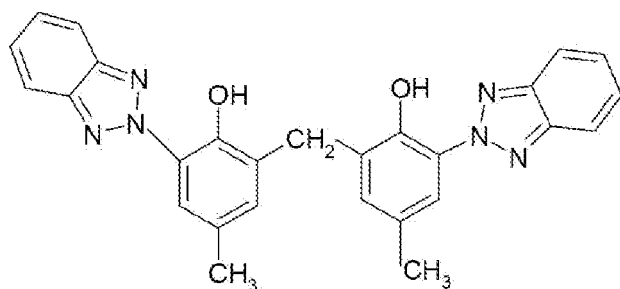
composé (a)

[0112]



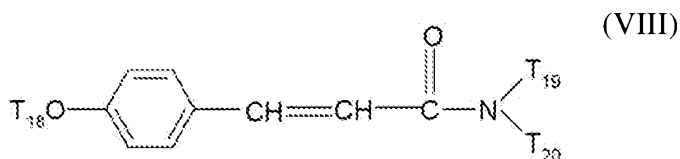
composé (b)

[0113]



composé (c)

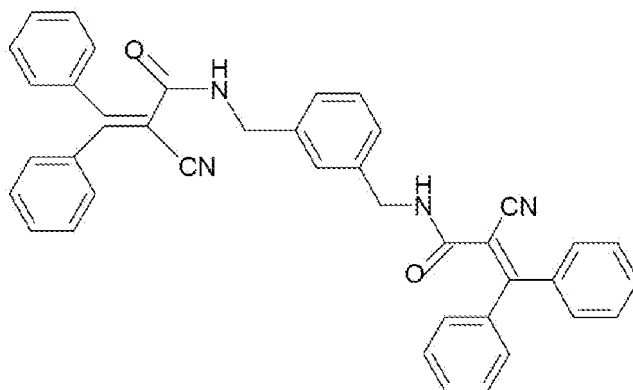
- [0114] Le composé (a) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] est notamment vendu sous le nom commercial MIXXIM BB/200® par la société FAIRMOUNT CHEMICAL .
- [0115] Le composé (c) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(methyl)phénol] est notamment vendu sous forme solide sous le nom commercial MIXXIM BB/200® par la société FAIRMOUNT CHEMICAL .
- [0116] Parmi les filtres organiques insolubles du type amide vinylique, on peut citer par exemple les composés de formule suivante qui sont décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :
- [0117] $T_{12}-(Y)_r-C(=O)-C(T_{13})=C(T_{14})-N(T_{15})(T_{16})$ (VII)
- [0118] dans laquelle, T_{12} est un radical alkyle en C_1 à C_{18} , de préférence en C_1 à C_5 ou un groupe phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux choisis parmi OH, alkyle en C_1 à C_{18} , alcoxy en C_1 à C_8 , ou un groupe $-C(=O)-OT_{17}$ où T_{17} est un alkyle en C_1 à C_{18} ; T_{13} , T_{14} , T_{15} et T_{16} identiques ou différents désignent un radical alkyle en C_1 à C_{18} , de préférence en C_1 à C_5 ou un atome d'hydrogène ; Y est N ou O et r vaut 0 ou 1.
- [0119] Parmi ces composés, on citera plus particulièrement la 4-octylamino-3-pentèn-2-one ; l'éthyl-3-octylamino-2-buténoate ; la 3-octylamino-1-phényl-2-butèn-1-one et la 3-dodecylamino-1-phenyl-2-buten-1-one.
- [0120] Parmi les filtres organiques insolubles du type cinnamamide conformes à l'invention, on peut citer également les composés tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) et répondant à la structure suivante :



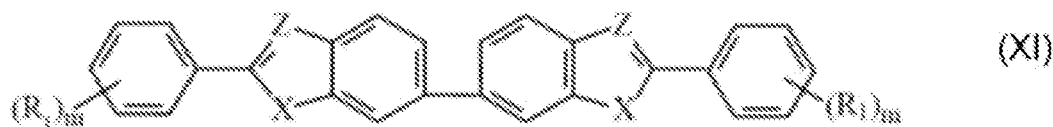
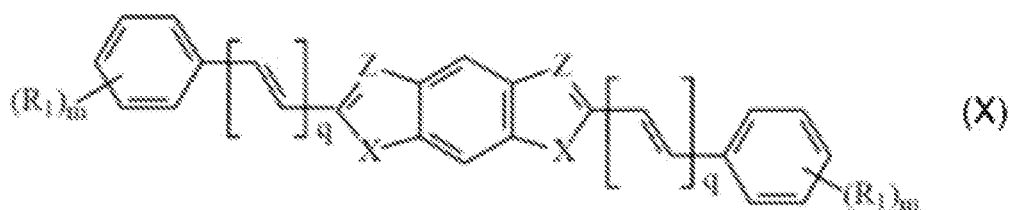
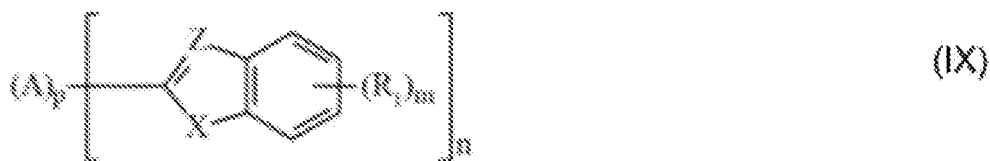
- [0121] dans laquelle, OT_{18} est un radical hydroxy ou alcoxy en C_1 à C_4 , de préférence méthoxy ou éthoxy ; T_{19} est hydrogène, alkyle en C_1 à C_4 , de préférence méthyle ou

éthyle ; T_{20} est un groupe $-(CONH)_s$ -phényle ou s vaut 0 ou 1 et le groupe phényle peut être substitué par un, deux ou trois groupes choisis parmi OH, alkyle en C_1 à C_{18} , alcoxy en C_1 à C_8 , ou un groupe $-C(=O)-OT_{21}$ où T_{21} est un alkyle en C_1 à C_{18} et plus préférentiellement T_{21} est un groupe phényle, 4-méthoxyphényle ou phénylamino-carbonyl.

[0122] On peut également citer les dimères cinnamamides tels que ceux décrits dans le brevet US 5888481 comme par exemple le composé de structure :



[0123] Parmi les filtres organiques insolubles du type benzazole, on peut citer ceux répondant à l'une des formules suivantes :



[0124] dans lesquelles,

- chacun des symboles X représente indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe NR_2 , chacun des symboles Z représente indépendamment un atome d'azote ou un groupe CH,

[0125] chacun des symboles R_1 représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1 à C_8 , linéaire ou ramifié, contenant éventuellement

un atome de silicium, ou un groupe alcoxy en C_1 à C_8 , linéaire ou ramifié,

[0126] chacun des nombres m vaut indépendamment 0, 1 ou 2,

[0127] n représente un nombre entier allant de 1 à 4,

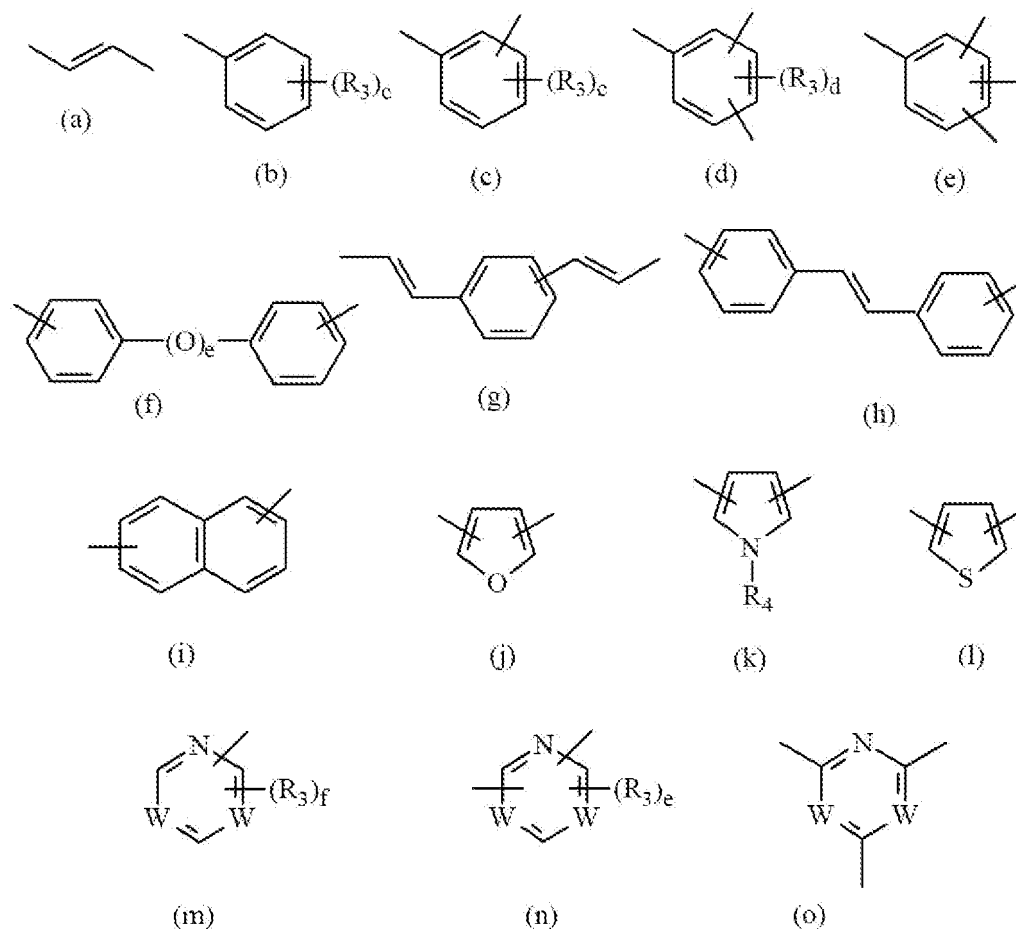
[0128] p est égal à 0 ou 1,

[0129] chacun des nombres q est égal indépendamment à 0 ou 1,

[0130] chacun des symboles R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe benzyle ou alkyle en C_1 à C_8 , linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium,

[0131] A représente un radical de valence n choisi parmi ceux de formules :

[0132]

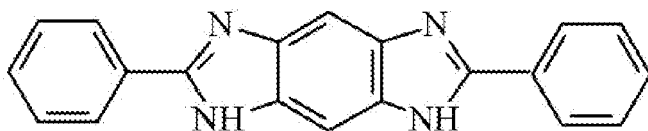


dans lesquelles, chacun des symboles R_3 représente indépendamment un atome d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy en C_1 à C_4 , linéaire ou ramifié, ou hydroxy, R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_4 , linéaire ou ramifié, $c = 0 - 4$, $d = 0 - 3$, $e = 0$ ou 1, et $f = 0 - 2$.

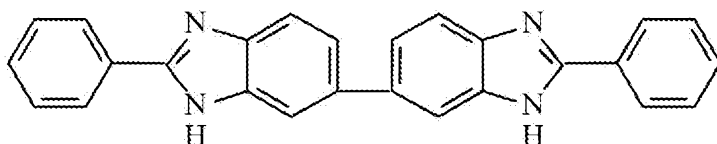
[0133] Ces composés sont notamment décrits dans les brevets DE 676 103 et CH 350 763, le brevet US 5 501 850, le brevet US 5 961 960, la demande de brevet EP0669323, le brevet US 5 518 713, le brevet US 2 463 264, l'article du J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 – 5708, 1957, l'article du J. Am. Chem. Soc., 82, 609 – 5 611, 1960, la demande de brevet EP0921126, la demande de brevet EP712855.

- [0134] A titre d'exemples de composés préférés de formule (IX) de la famille des 2-arylbenzazoles, on peut mentionner le 2-benzoxazol-2-yl-4-méthylphénol, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-4-méthoxyphénol ou le 2-benzothiazol-2-ylphénol, ces composés pouvant être préparés par exemple selon les procédés décrits dans le brevet CH 350 763.
- [0135] A titre d'exemples de composés préférés de formule (IX) de la famille des benzimidazolylbenzazoles, on citera le 2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5',6,6'-tétraméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzoxazole et le N,N'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans les brevets US 5 961 960 et US 2 463 264.
- [0136] A titre d'exemples de composés préférés de formule (IX) de la famille des phénylène-benzazoles, on citera le 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(benzimidazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(N-2-éthylhexyl-2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(Ntriméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle), ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans le brevet US 2 463 264 et dans les publications J. Am. Chem. Soc., 82, 609 (1960) et J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708 (1957).
- [0137] A titre d'exemples de composés préférés de formule (IX) de la famille des benzofuranyl-benzazoles, on citera le 2-(2-benzofuranyl)-benzoxazole, le 2-(benzofuranyl)-5-méthylbenzoxazole et le 2-(3-méthyl-2-benzofuranyle)-benzoxazole, ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans le brevet US 5 518 713.
- [0138] Comme composés préférés de formule (X), on peut citer par exemple le 2,6-diphényl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d;4,5-d']-di-imidazole correspondant à la formule

[0139]



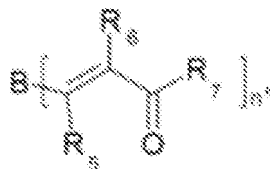
- [0140] ou le 2,6-distyryl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d ; 4,5-d']-di-imidazole ou encore le 2,6-di(p-tert-butylstyryl)-1,7-dihydrobenzo[1,2-d ; 4,5-d']-di-imidazole, qui peuvent être préparés selon la demande EP 0 669 323.
- [0141] Comme composé préféré de formule (XI), on peut citer le 5,5'-bis-[(phényl-2)-benzimidazole] de formule :
- [0142]



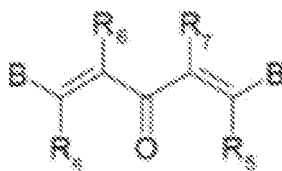
dont la préparation est décrite dans J. Chim. Phys., 64, 1602 (1967).

- [0143] Parmi ces composés organiques insolubles filtrant le rayonnement UV, on préfère tout particulièrement le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)benzoxazole, 5 ole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 1,4-phénylènebis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylènebis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylènebis-(2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle).

- [0144] Parmi les filtres organiques insolubles du type aryl vinylène cétone, on peut citer ceux correspondant à l'une des formules (XII) et (XIII) suivantes :

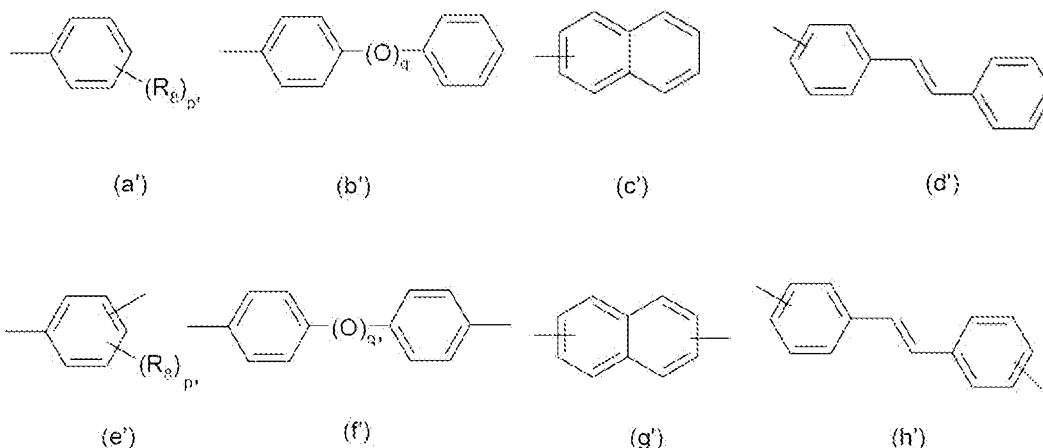


(XII)

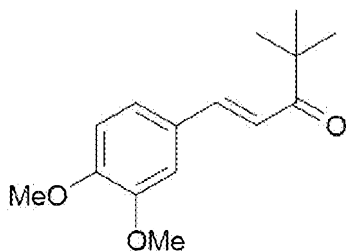


(XIII)

- [0145] dans lesquelles,
 [0146] $n' = 1$ ou 2 ,
 [0147] B, dans la formule (XII) lorsque $n'=1$ ou dans la formule (XIII), est un radical aryle choisi parmi les formules (a') à (d') suivantes, ou dans la formule (XII) lorsque $n'=2$, est un radical choisi parmi les formules (e') à (h') suivantes :

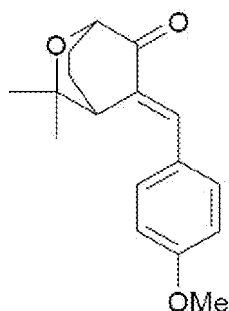


- [0148] dans lesquelles, chacun des symboles R_8 représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxy en C_1 à C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxycarbonyle en C_1 à C_5 , linéaire ou ramifié, ou un groupe alkylsulfonamide en C_1 à C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium ou une fonction aminoacide,
- [0149] p' représente un nombre entier allant de 0 à 4,
- [0150] q' représente 0 ou 1,
- [0151] R_5 représente l'hydrogène ou un groupe OH,
- [0152] R_6 représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe cyano, un groupe alkyl-sulfonyle en C_1 à C_6 , un groupe phénylsulfonyle,
- [0153] R_7 représente un groupe alkyle en C_1 à C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium ou un groupe phényle pouvant former un bicycle et éventuellement substitué par un ou deux radicaux R_4 ,
- [0154] ou R_6 et R_7 forment ensemble un reste hydrocarboné en C_2 à C_{10} monocyclique, bicyclique ou tricyclique, éventuellement interrompu par un ou des atomes d'azote, de soufre et d'oxygène et pouvant contenir un autre carbonyle, et éventuellement substitué par un groupe alkylsulfonamide en C_1 à C_8 , linéaire ou ramifié, et contenant éventuellement un atome de silicium ou une fonction aminoacide ; à condition que lorsque $n'=1$, R_6 et R_7 ne forment pas un noyau camphre.
- [0155] A titre d'exemples de composés de formule (XII) dans laquelle $n'=1$, insolubles, filtrant le rayonnement UV, ayant une taille moyenne de particules comprise entre 10nm et 5nm, on peut mentionner les familles suivantes :
- [0156] - les composés du type styryl cétone tels que décrits dans la demande JP 04 134 042 telle que la 1-(3,4-diméthoxy-phényl)-4,4-diméthyl-pent-1-èn-3-one :



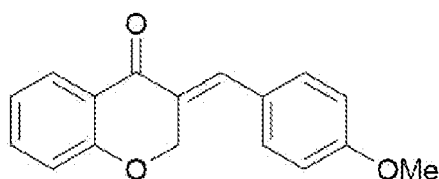
- [0157] - les composés du type benzylidène cinéole tels que ceux décrits dans l'article de E. Mariani et al, 16th IFSCC Congress, New York (1990)) tel la
1,3,3-triméthyl-5-(4-méthoxy-benzylidène)-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octan-6-one :

[0158]



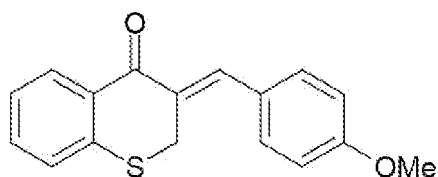
- [0159] - les composés du type benzylidène chromanone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 043 comme la
3-(4-méthoxy-benzylidène)-2,3,4a,8a-tétrahydro-chromèn-4-one :

[0160]



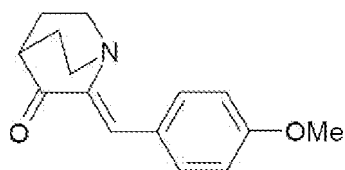
- [0161] - les composés du type benzylidène thiochromanone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 043 comme la
3-(4-méthoxy-benzylidène)-2,3,4a,8a-tétrahydro-chromèn-4-thione :

[0162]



- [0163] - les composés du type benzylidène quinuclidinone tels que ceux décrits dans la demande EP 0 576 974 comme la 4-méthoxy benzylidène-
1-azabicyclo[2.2.2]octan-3-one :

[0164]



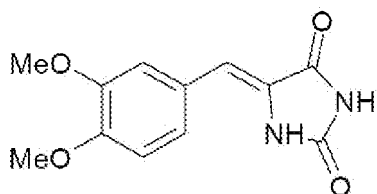
- [0165] - les composés du type benzylidène cycloalcanone tels que ceux décrits dans la demande FR 2 395 023 comme les 2-(4-méthoxy-benzylidène)-cyclopentanone et 2-(4-méthoxy-benzyl-idène)-cyclohexanone :

[0166]



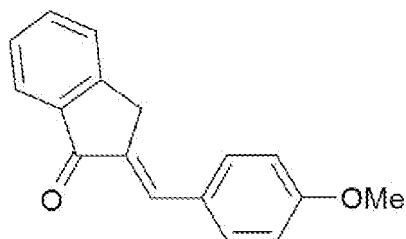
- [0167] - les composés du type benzylidène hydantoïne tels que ceux décrits dans la demande JP 01 158 090 comme la 5-(3,4-diméthoxy-benzylidène)-imidazolidine-2,4-dione :

[0168]



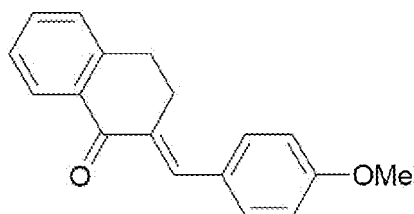
- [0169] - les composés du type benzylidène indanone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 043 comme la 2-(4-méthoxy-benzylidène)-indan-1-one :

[0170]



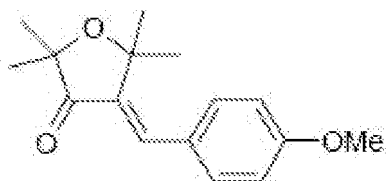
- [0171] - les composés du type benzylidène tétralone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 043 comme la 2-(4-méthoxy-benzylidène)-3,4-dihydro-2H-naphthalen-1-one :

[0172]



- [0173] - les composés du type benzylidène furanone tels que ceux décrits dans la demande EP 0 390 683 comme la 4-(4-méthoxy-benzylidène)-2,2,5,5-tétraméthyl-dihydro-furan-3-one :

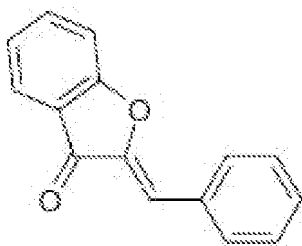
[0174]



- [0175] - les composés du type benzylidène benzofuranone tels que ceux décrits dans la

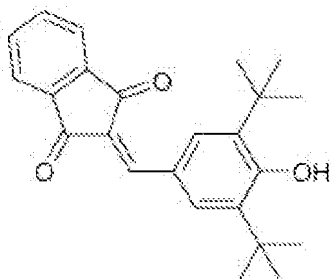
demande JP 04 134 041 comme la 2-benzylidène-benzofuran-3-one :

[0176]



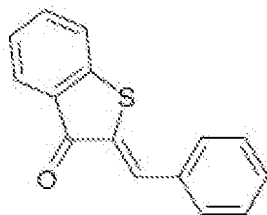
[0177] - les composés du type benzylidène indanedione telle que la
2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylidène)-indan-1,3-dione :

[0178]



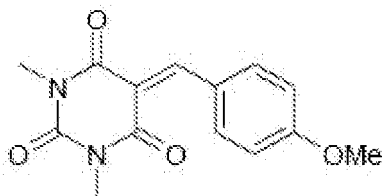
[0179] - les composés du type benzylidène benzothiofuranone comme ceux décrits dans la
demande JP 04,134,043) comme la 2-benzylidène-benzo[b]thiophen-3-one :

[0180]



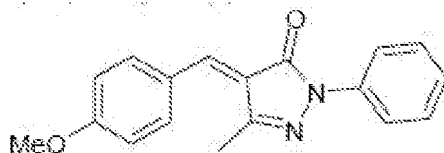
[0181] - les composés du type benzylidène barbiturique tels que la
5-(4-méthoxybenzylidène)-1,3-diméthyl-pyrimidine-2,4,6-trione :

[0182]



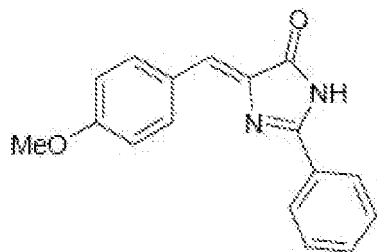
[0183] - les composés du type benzylidène pyrazolone comme la 4-(4-méthoxy benzylidène)-5-méthyl-2-phényl-2,4-dihydro-pyrazol-3-one :

[0184]



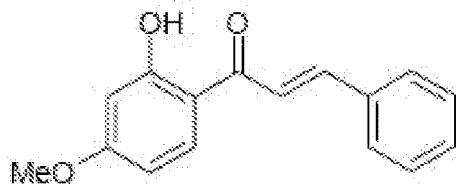
[0185] - les composés du type benzylidène imidazolone tels que la
5-(4-méthoxybenzylidène)-2-phényl-3,5-dihydro-imidazol-4-one :

[0186]



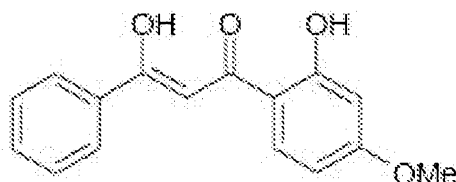
[0187] - les composés du type chalcone tels que la
1-(2-hydroxy-4-méthoxy-phényl)-3-phényl-propènone :

[0188]



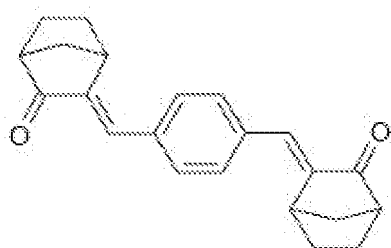
[0189] - les composés benzylidène one tels que décrits dans le document FR 2 506 156
comme la 3-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-méthoxy-phényl)-3-phényl-propènone :

[0190]

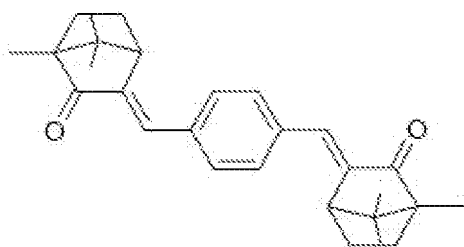


[0191] A titre d'exemples de composés de formule (X) dans laquelle $n'=2$ insolubles, filtrant le rayonnement UV, ayant une taille moyenne de particules comprise entre 10nm et 5 μ m, on peut mentionner les familles suivantes :

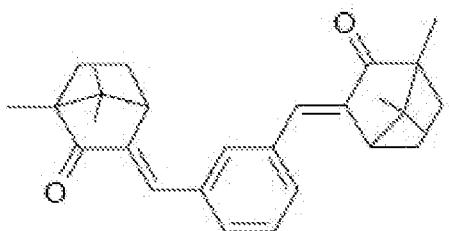
[0192] - les composés du type phénylène bis méthylidène-nor-camphre tels que décrits dans le document EP 0 693 471 comme la
1,4-phénylène-bis-{3-méthylidènebicyclo[2.2.1]heptan-2-one} :



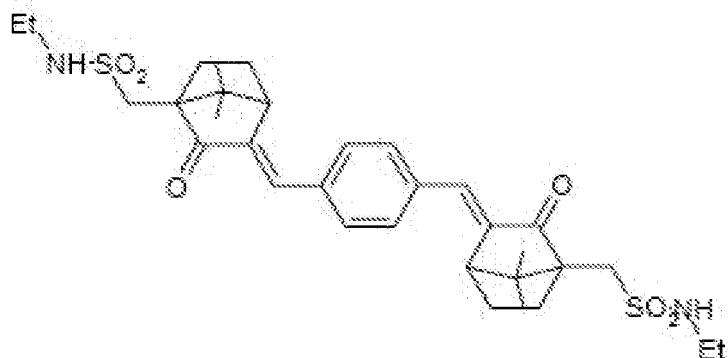
[0193] - les composés du type phénylène bis méthylidène camphre tels que décrits dans le document FR 2 528 420 comme la
1,4-phénylène-bis-{3-méthylidène-1,7,7-triméthyl-bicyclo [2.2.1]heptan-2-one} :



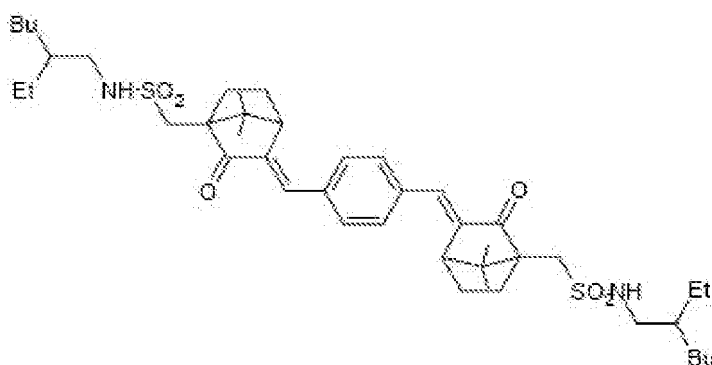
ou la 1,3-phénylène-bis-{ 3-méthylidène-1,7,7-triméthyl-bicyclo [2.2.1]heptan-2-one } :



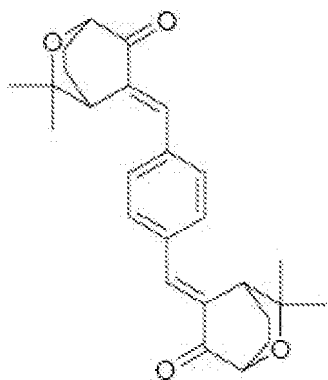
- [0194] - les composés du type phénylène bis méthylidène camphre sulfonamide tels que ceux décrits dans le document FR2 529 887 comme le 1,4-phénylène-bis-3,3'-méthylidène camphre-10,10'-sulfonamide d'éthyle ou de 2-éthylhexyle :



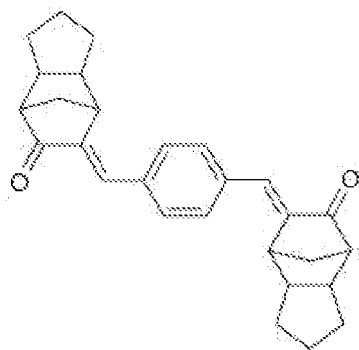
ou



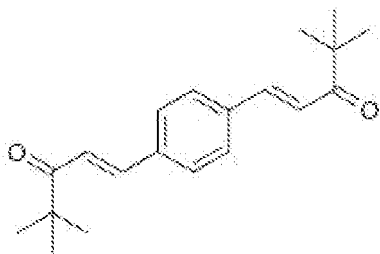
- [0195] - les composés du type phénylène bis méthylidène cinéole tels que décrits dans l'article E. Mariani et al, 16th IFSCC Congress, New York (1990) comme la 1,4-phénylène-bis-{ 5-méthylidène-3,3-diméthyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octan-6-one } :



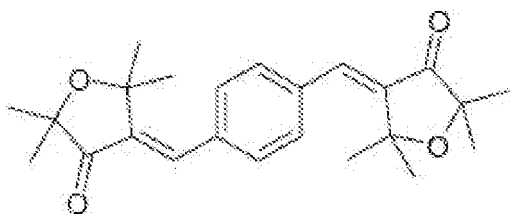
- [0196] - les composés du type phénylène bis méthylidène cétotricyclodécane tels que décrits dans la demande EP 0 694 521 comme la
1,4-phénylène-bis-(octahydro-4,7-méthano-6-indèn-5-one) :



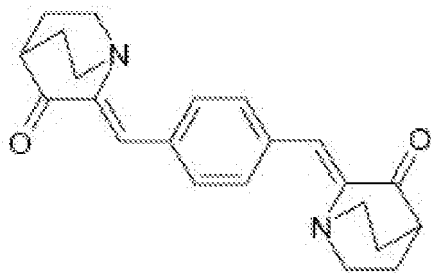
- [0197] - les composés du type phénylène bis alkylène cétone tels que ceux décrits dans la demande JP 04 134 041 comme la 1,4-phénylène-bis-(4,4-diméthyl-pent-1-èn-3-one) :



- [0198] - les composés du type phénylène bis méthylidène furanone tels que décrits dans la demande FR 2 638 354 comme la
1,4-phénylène-bis-(4-méthylidène-2,2,5,5-tétraméthyl-dihydrofuran-3-one) :

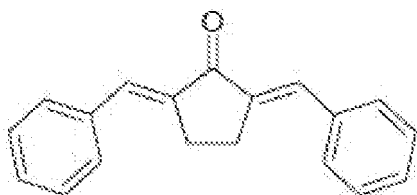


- [0199] - les composés du type phénylène bis méthylidène quinuclidinone tels que ceux décrits dans la demande EP 0 714 880 comme la
1,4-phénylène-bis-{2-méthylidène-1-aza-bicyclo [2.2.2]octan-3-one} :

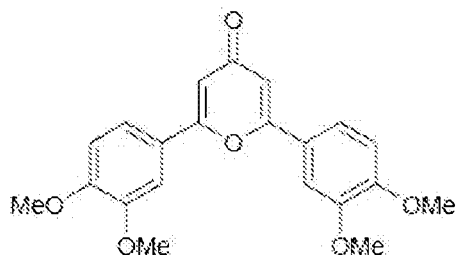


[0200] A titre de composés de formule (XIII), on peut mentionner les familles suivantes :

[0201] - les composés du type bis benzylidène cycloalcanone tels que la 2,5-dibenzylidène-cyclopentanone :

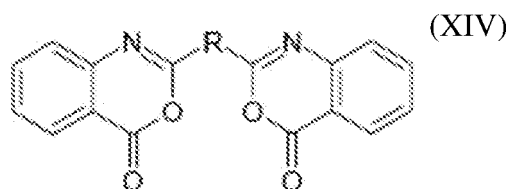


[0202] - les composés du type gamma pyrone tels que décrits dans le document JP 04 290 882 comme la 2,6-bis-(3,4-diméthoxy-phényl)-pyran-4-one :

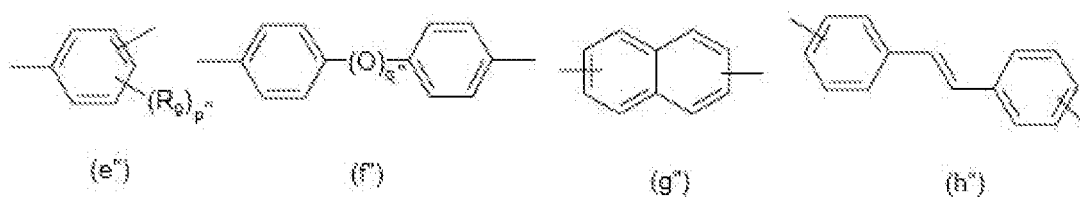


[0203] Parmi ces composés organiques insolubles filtrant le rayonnement UV du type aryl vinylène cétone, on préfère tout particulièrement les composés de formule (XII) dans laquelle $n'=2$.

[0204] Parmi les filtres organiques insolubles du type phénylène bis-benzoxazinone, on peut citer ceux répondant à la formule (XIV) suivante :

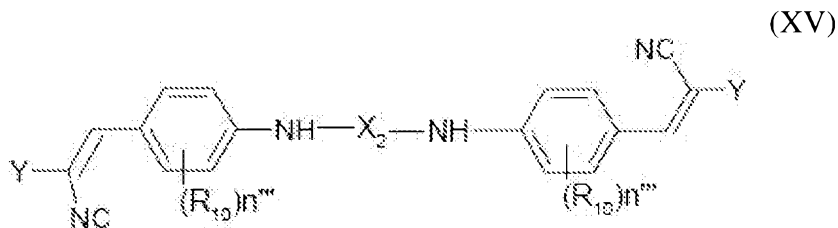


avec R représentant un reste aromatique divalent choisi parmi les formules (e) à (h) suivantes :



dans lesquelles,

- [0205] chacun des symboles R_9 représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxy en C_1 à C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium, un groupe alcoxycarbonyle en C_1 à C_5 , linéaire ou ramifié, ou un groupe alkylsulfonamide en C_1 à C_6 , linéaire ou ramifié et contenant éventuellement un atome de silicium ou une fonction aminoacide,
- [0206] p'' représente un nombre entier allant de 0 à 4,
- [0207] q'' représente 0 ou 1.
- [0208] A titre d'exemples de composés de formule (XIV), insolubles, filtrant le rayonnement UV, ayant une taille moyenne de particules comprise entre 10nm et 5 μ m, on peut mentionner les dérivés suivants :
- [0209] - le 2,2'-p-phénylène bis(3,1-benzoxazin-4-one), vendu notamment sous le nom commercial de CYASORB UV-3638® par la société CYTEC,
- [0210] - le 2,2'-(4,4'-biphénylène) bis (3,1-benzoxazin-4-one),
- [0211] - le 2,2'-(2,6-naphthylène) bis (3,1-benzoxazin-4-one).
- [0212] Parmi les filtres organiques insolubles du type dérivé amide, sulfonamide ou carbamate d'acrylonitrile, on peut citer ceux répondant à la formule (XV) suivante :

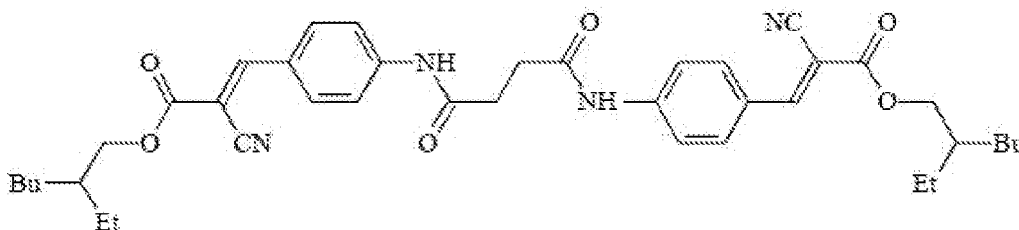


- [0213] dans laquelle,
- [0214] R_{10} représente un groupe alkyle en C_1 à C_8 , linéaire ou ramifié,
- [0215] n''' vaut 0, 1 ou 2,
- [0216] - X_2 représente un radical divalent de formule $-(C=O)-R_{11}-(C=O)-$, $-SO_2-R_{11}-SO_2-$ ou $-(C=O)-O-R_{11}-O-(C=O)-$,
- [0217] - Y représente un radical $-(C=O)-R_{12}$ ou $-SO_2R_{13}$,
- [0218] - R_{11} représente une simple liaison ou un radical divalent alkylène en C_1 à C_{30} ou alcénylène en C_3 à C_{30} , linéaire ou ramifié, pouvant porter un ou plusieurs substituants hydroxyle et pouvant contenir, dans la chaîne carbonée, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de silicium,
- [0219] - R_{12} représente un radical $-OR_{14}$ ou $-NHR_{14}$,
- [0220] - R_{13} représente un radical alkyle en C_1 à C_{30} , linéaire ou ramifié, ou un noyau phényle non substitué ou substitué par des radicaux alkyle ou alcoxy en C_1 à C_4 ,
- [0221] - R_{14} représente un radical alkyle en C_1 à C_{30} ou alcényle en C_3 à C_{30} , linéaire ou

ramifié, pouvant porter un ou plusieurs substituants hydroxyle et pouvant contenir, dans la chaîne carbonée, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote et de silicium.

[0222] Bien que dans la formule (XV) ci-dessus, seuls soient représentés les isomères dans lesquelles le substituant cyano est en position cis par rapport au substituant para-amino-phényle, cette formule doit être comprise comme englobant également les isomères trans correspondants; pour chacune des deux double liaisons et de façon indépendante, les substituants cyano et para-amino-phényle peuvent être en configuration cis ou trans l'un par rapport à l'autre.

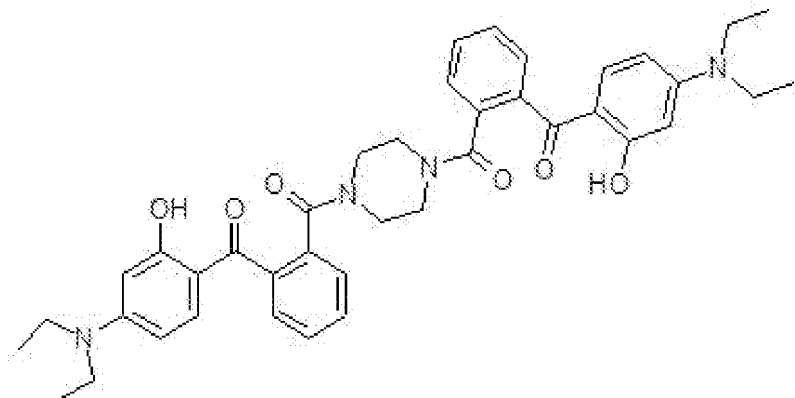
[0223] A titre d'exemple, on peut citer le dimère de 2-cyano-3-[4-(acétylamino)phényl]-acrylate de 2-éthylhexyle de formule :



[0224] Une autre famille particulière de filtres organiques insolubles conformes à l'invention sont les sels de métaux polyvalents (par exemple Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} ou Zr^{4+}) de filtres organiques sulfoniques ou carboxyliques tels que les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzylidène camphre tels que ceux décrits dans la demande FR-A 2 639 347 ; les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzimidazole tels que ceux décrits dans la demande EP-A-893119 ; les sels de métaux 5 polyvalents de dérivés d'acide cinnamique tels que ceux décrits dans la demande JP-87 166 517.

[0225] On peut également citer les complexes de métaux ou d'ammonium ou d'ammonium substitué de filtres organiques UV-A et/ou UV-B tels que décrits dans les demandes de brevet WO93/10753, WO93/11095 et WO95/05150.

[0226] Parmi les filtres UV organiques insolubles, on peut citer également le composé 1,1'-(1,4-piperazinediyl)bis[1-[2-[4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl]phenyl]-methanone (CAS 919803-06-8) de structure suivante :

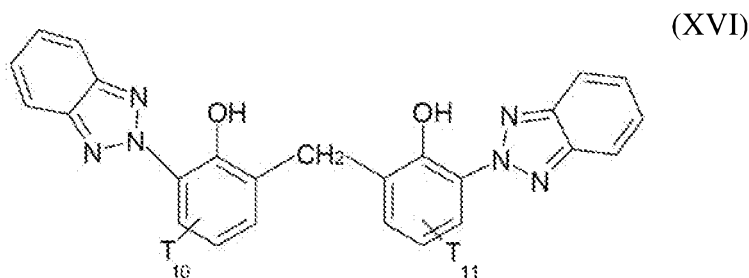


[0227] tel que décrit dans la demande WO2007/071584 ; ce composé étant avantageusement utilisé sous forme micronisée (taille moyenne de 0,02 à 2 μm) pouvant être obtenue par exemple selon le procédé de micronisation décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 et notamment sous forme de dispersion aqueuse.

[0228] Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, on utilisera les filtres UV organiques insolubles choisis parmi

[0229] (i) les filtres triazines symétriques substituées par des groupes naphthalenyles ou des groupes polyphényles décrits dans le brevet US6,225,467, la demande WO2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symmetrical Triazine Derivatives » IP.COM IPCOM000031257 Journal, INC WEST HENRIETTA, NY, US (20 septembre 2004) notamment la 2,4,6-tris(di-phenyl)-triazine et la 2,4,6-tris(ter-phenyl)-triazine qui est repris dans les demandes de brevet WO06/035000, WO06/034982, WO06/034991, WO06/035007, WO2006/034992, WO2006/034985, ces composés étant utilisés avantageusement sous forme micronisée (taille moyenne de particule de 0,02 à 3 μm) pouvant être obtenue par exemple selon le procédé de micronisation décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 et notamment sous forme de dispersion aqueuse ainsi que la Phénylene bis-diphenyltriazine);

[0230] (ii) les composés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (XVI) suivante :



[0231] dans laquelle les radicaux T_{10} et T_{11} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 à C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi

alkyle en C₁ à C₄, cycloalkyle en C₅ à C₁₂ ou un reste aryle ;

[0232] (iii) et leurs mélanges.

[0233] Selon une particulièrement préférée de l'invention, les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (XVI) sont sous forme de dispersion aqueuse de particules ayant une taille moyenne des particules qui varie de 0,01 à 5 µm et plus préférentiellement de 0,01 à 2 µm et plus particulièrement de 0,020 à 2 µm avec au moins un tensioactif de structure C_nH_{2n+1}O(C₆H₁₀O₅)_xH dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité (C₆H₁₀O₅) et varie de 1,4 à 1,6. Ledit tensio-actif est utilisé de préférence à une concentration allant de 1 à 50% en poids, et plus préférentiellement de 5 à 40% en poids, par rapport au filtre benzotriazole et la quantité de filtre benzotriazole de formule (I) dans la dispersion aqueuse varie de préférence de 10 à 50% en poids, et plus préférentiellement de 30 à 50% en poids, par rapport au poids total de la dispersion.

[0234] Le diamètre moyen des particules étant mesuré par un analyseur de distribution de taille de particules du type Culter N4 PLUS® fabriqué par Bechman Coulter INC.

[0235] Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, les composés méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (XVI) peuvent être sous forme de dispersion aqueuse de particules ayant une taille moyenne des particules qui varie de 0,02 à 2 µm et plus préférentiellement de 0,01 à 1,5 µm et plus particulièrement de 0,02 à 1 µm en présence d'au moins un mono-(C₈-C₂₀)alkyl-ester de polyglycérol ayant un degré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 telles que les dispersions aqueuses décrites dans la demande WO2009/063392.

[0236] Comme exemple de tensioactifs mono-(C₈-C₂₀)alkylesters de polyglycérol, on peut citer le caprate de décaglycéryle, le laurate de décaglycéryle, le myristate de décaglycéryle, l'oléate de décaglycéryle, le stéarate de décaglycéryle, l'isostéarate de décaglycéryle, le caprate d'hexaglycéryle, le laurate d'hexaglycéryle, le myristate d'hexaglycéryle, l'oléate d'hexaglycéryle, le stéarate d'hexaglycéryle, l'isostéarate d'hexaglycéryle, le caprate de pentaglycéryle, le laurate de pentaglycéryle, le myristate de pentaglycéryle, l'oléate de pentaglycéryle, le stéarate de pentaglycéryle, l'isostéarate de pentaglycéryle.

[0237] On utilisera plus en particulier :

[0238] le caprate de décaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT Q10Y®, SUNSOFT Q10S®, SUNSOFT Q12Y®, SUNSOFT Q12S®, SUNSOFT M12J® par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd., NIKKOL Decaglyn 1-L par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, RYOTO-Polyglycerylester L-10D® et L-7D® par la société Mitsubishi-Kagaku Co. Ltd.,

[0239] le laurate de de décaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT Q14Y®, SUNSOFT Q14S®, SUNSOFT Q12Y®, SUNSOFT Q12S

- ®, SUNSOFT M12J® par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd., NIKKOL Decaglyn 1-M® par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, RYOTO-Polyglycerylester M-10D et M-7D par la société Mitsubishi-Kagaku Co. Ltd.,
- [0240] le stéarate de décaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT Q18Y®, SUNSOFT Q18S®, SUNSOFT Q12Y®, SUNSOFT Q12S®, SUNSOFT M12J® par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd., NIKKOL Decaglyn 1-SV par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, RYOTO-Polyglycerylester S-15D® par la société Mitsubishi-Kagaku Co. Ltd.,
- [0241] le caprate d'hexaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants NIKKOL Hexaglyn 1-L® par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, GLYSURF 6ML par la société Aoki Oil Industrial Co. Ltd., UNIGLY GL-106® par la société Nippon Oil & Fats Co. Ltd.,
- [0242] le myristate d'hexaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants NIKKOL Hexaglyn 1-M®, NIKKOL Hexaglyn 1-OV® par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, GLYSURF 6ML® par la société Aoki Oil Industrial Co. Ltd., UNIGLY GL-106 par la société Nippon Oil & Fats Co. Ltd.,
- [0243] le stéarate d'hexaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants NIKKOL Hexaglyn 1-M®, NIKKOL Hexaglyn 1-SV® par la société Nikko Chemicals Co. Ltd, EMALXMSG-6K® par la société Nihon-Emulsion Co. Ltd., UNIGLY GL-106 par la société Nippon Oil & Fats Co. Ltd.,
- [0244] l'isostéarate d'hexaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants MATSUMATE MI-610® par la société Matsumoto Fine Chemical Co. Ltd,
- [0245] le caprate de pentaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT A10E®, par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- [0246] le laurate de pentaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT A12E®, SUNSOFT A121E®, par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- [0247] le myristate de pentaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT A14E®, SUNSOFT A141E®, par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- [0248] l'oléate de pentaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT A17E®, SUNSOFT A171E®, par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd.,
- [0249] le stéarate de pentaglycéryle tel que les produits vendus sous les noms commerciaux suivants SUNSOFT A18E®, SUNSOFT A181E®, par la société Taiyo Kagaku Co. Ltd.
- [0250] Parmi ces tensioactifs, on préfère utiliser ceux ayant une HLB supérieure ou égale à 14,5, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 15. Comme exemples de tensioactifs mono-(C₈-C₂₀)alkylesters de polyglycérol ayant un degré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 et ayant une HLB supérieure ou égale à 14,5, on peut citer le caprate de décaglycéryle, le laurate de décaglycéryle, le myristate de décaglycéryle,

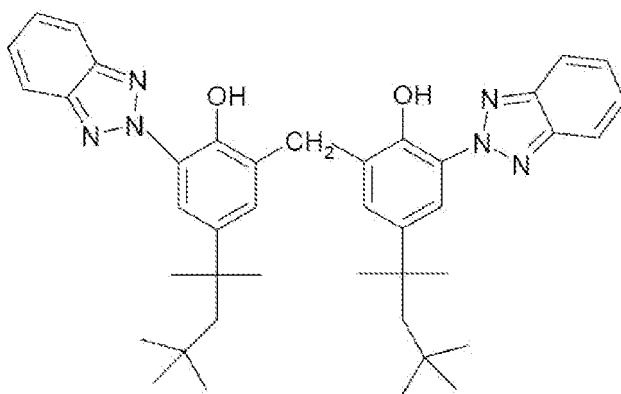
l'oléate de décaglycéryle, le stéarate de décaglycéryle, l'isostéarate de décaglycéryle, le laurate d'hexaglycéryle, le caprate de pentaglycéryle, le laurate de pentaglycéryle, le myristate de pentaglycéryle, l'oléate de pentaglycéryle, et le stéarate de pentaglycéryle. Comme exemples de tensioactifs mono-(C₈-C₂₀)alkylesters de polyglycérol ayant un degré de polymérisation de glycérol d'au moins 5 et ayant une HLB supérieure ou égale à 15, on peut citer le caprate de décaglycéryle, et le laurate de décaglycéryle.

[0251] La quantité de composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (XVI) dans la dispersion aqueuse varie de préférence de 10 à 50% en poids, et plus préférentiellement de 30 à 50% en poids, par rapport au poids total de la dispersion.

[0252] De façon préférentielle, le rapport pondéral entre la quantité du composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) et la quantité du mono-(C₈-C₂₀)alkylester de polyglycérol varie de 0,05 à 0,5, et plus préférentiellement de 0,1 à 0,3.

[0253] On utilisera plus préférentiellement dans ces dispersions aqueuses, comme composé méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de formule (XVI), le composé 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] de structure :

[0254]



composé (a)

[0255] tel que le produit commercial vendu sous le nom TINOSORB M® par BASF qui est une dispersion aqueuse comprenant du decylglucoside, de la gomme de xanthane et du propylèneglycol (Nom INCI : Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (and) Aqua (and) Decyl Glucoside (and) Propylene Glycol (and) Xanthan Gum).

[0256] De préférence, le filtre UV organique insoluble est le méthylène bis-benzotriazolyl tétraméthylbutylphénol.

[0257] La composition selon la présente invention peut comprendre un ou plusieurs filtres UV inorganiques, choisis parmi les filtres UVA inorganiques, les filtres UVB inorganiques et leurs mélanges.

[0258] Les filtres UV inorganiques utilisés conformément à la présente invention sont des pigments d'oxyde métallique. Plus préférentiellement, les filtres UV inorganiques de l'invention sont des particules d'oxyde métallique ayant une taille moyenne de particule élémentaire inférieure ou égale à 0,5 µm, plus préférentiellement comprise

entre 0,005 et 0,5 μm et encore plus préférentiellement comprise entre 0,01 et 0,2 μm , encore mieux entre 0,01 et 0,1 μm , et plus particulièrement préférentiellement entre 0,015 et 0,05 μm .

- [0259] Par « taille moyenne élémentaire » selon la présente invention, on entend la taille de particules non agrégées.
- [0260] Ils peuvent être notamment choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges.
- [0261] De tels pigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés sont en particulier décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 518 773. A titre de pigments commerciaux on peut mentionner notamment les produits vendus par les sociétés SACHTLEBEN PIGMENTS, TAYCA, MERCK ET DEGUSSA.
- [0262] Les pigments d'oxydes métalliques peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0263] Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.
- [0264] Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés :
- [0265] - de silice, tel que le produit "SUNVEIL" de la société IKEDA ;
- [0266] - de silice et d'oxyde de fer, tel que le produit "SUNVEIL F" de la société IKEDA ;
- [0267] - de silice et d'alumine, tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA" et "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA" de la société TAYCA, et "TIOVEIL" de la société TIOXIDE ;
- [0268] - d'alumine, tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (B)" et "TIPAQUE TTO-55 (A)" de la société ISHIHARA, et "UVT 14/4" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS ;
- [0269] - d'alumine et de stéarate d'aluminium, tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T, MT 100 TX, MT 100 Z, MT-01" de la société TAYCA, les produits "Solaveil CT-10 W" et "Solaveil CT 100" de la société UNIQEMA, et le produit "Eusolex T-AVO" de la société MERCK ;
- [0270] - de silice, d'alumine et d'acide alginique, tel que le produit "MT-100 AQ" de la société TAYCA ;
- [0271] - d'alumine et de laurate d'aluminium, tel que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S" de la société TAYCA ;
- [0272] - d'oxyde de fer et de stéarate de fer, tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F" de la société TAYCA ;

- [0273] - d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc, tels que le produit "BR 351" de la société TAYCA ;
- [0274] - de silice et d'alumine et traités par une silicone, tels que les produits "MICRO-TITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS", "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS" de la société TAYCA ;
- [0275] - de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traités par une silicone, tel que le produit "STT-30-DS" de la société TITAN KOGYO ;
- [0276] - de silice et traité par une silicone, tel que le produit "UV-TITAN X 195" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS ;
- [0277] - d'alumine et traités par une silicone, tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (S)" de la société ISHIHARA, ou "UV TITAN M 262" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS ;
- [0278] - de triéthanolamine, tel que le produit "STT-65-S" de la société TITAN KOGYO ;
- [0279] - d'acide stéarique, tel que le produit "TIPAQUE TTO-55 (C)" de la société ISHIHARA ;
- [0280] - d'hexamétaphosphate de sodium, tel que le produit "MICRO-TITANIUM DIOXIDE MT 150 W" de la société TAYCA ;
- [0281] - le TiO_2 traité par l'octyl triméthyl silane vendu notamment sous la dénomination commerciale "T 805" par la société DEGUSSA SILICES ;
- [0282] - le TiO_2 traité par un polydiméthylsiloxane vendu notamment sous la dénomination commerciale "70250 Cardre UF TiO_2Si_3 " par la société CARDRE ;
- [0283] - le TiO_2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane vendu notamment sous la dénomination commerciale "MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC" par la société COLOR TECHNIQUES.
- [0284] On peut également citer les pigments de TiO_2 dopés par au moins un métal de transition tel que le fer, le zinc, le manganèse, et plus particulièrement le manganèse. De préférence, lesdits pigments dopés sont sous forme de dispersion huileuse. L'huile présente dans la dispersion huileuse est de préférence choisie parmi les triglycérides dont ceux des acides capriques/capryliques.
- [0285] La dispersion huileuse de particules d'oxyde de titane peut comporter en plus un ou plusieurs agents dispersants comme par exemple un ester de sorbitane comme l'isostéarate de sorbitane, un ester d'acide gras et de glycérol polyoxyalkyléné comme le TRI-PPG3 MYRISTYLETHER CITRATE et le POLYGLYCERYL-3 POLYRICINOLEATE. De préférence, la dispersion huileuse de particules d'oxyde de titane comporte au moins un agent dispersant choisi parmi les esters d'acide gras et de glycérol polyoxyalkyléné. On peut citer plus particulièrement la dispersion huileuse de particules de TiO_2 dopées au manganèse dans le triglycéride d'acide caprique/caprylique en présence de tri-PPG-3 myristylether citrate et le polyglyceryl-

3-polyricinoleate et de l'isostéarate de sorbitane (nom INCI : titanium dioxide (and) tri-PPG-3 myristylether citrate (and) polyglyceryl-3 ricinoleate (and) sorbitan isostearate) comme le produit vendu notamment sous le nom commercial OPTISOL TD50 par la société CRODA.

- [0286] Les pigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B", par la société DEGUSSA sous la dénomination "P 25", par la société WACKHER sous la dénomination "Oxyde de titane transparent PW", par la société MIYOSHI KASEI sous la dénomination "UFTR", par la société TOMEN sous la dénomination "ITS" et par la société TIOXIDE sous la dénomination "TIOVEIL AQ".
- [0287] Les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, sont par exemple :
- [0288] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "Z-cote" par la société Sunsmart ;
- [0289] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "Nanox" par la société Elementis ;
- [0290] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "Nanogard WCD 2025" par la société Nanophase Technologies ;
- [0291] Les pigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple :
- [0292] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "Oxide zinc CS-5" par la société Toshiba (ZnO enrobé par polyméthylhydrogenesiloxane) ;
- [0293] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "Nanogard Zinc Oxide FN" par la société Nanophase Technologies (en dispersion à 40% dans le Finsolv TN, benzoate d'alcools en C₁₂ à C₁₅) ;
- [0294] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "DAITOPERSION Zn-30" et "DAITOPERSION Zn-50" par la société Daito (dispersions dans cyclopolyméthylsiloxane /polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30% ou 50% d'oxydes de zinc enrobés par la silice et le polyméthylhydrogènesiloxane) ;
- [0295] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "NFD Ultrafine ZnO" par la société Daikin (ZnO enrobé par phosphate de perfluoroalkyle et copolymère à base de perfluoroalkyléthyle en dispersion dans du cyclopentasiloxane) ;
- [0296] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "SPD-Z1" par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane) ;
- [0297] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "Escalol Z100" par la société ISP (ZnO traité alumine et dispersé dans le mélange methoxycinnamate d'ethylhexyle / copolymère PVP-hexadecene / methicone) ;
- [0298] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "Fuji ZnO-SMS-10" par la

- société Fuji Pigment (ZnO enrobé silice et polymethylsilsesquioxane) ;
- [0299] - ceux commercialisés notamment sous la dénomination "Nanox Gel TN" par la société Elementis (ZnO dispersé à 55% dans du benzoate d'alcools en C₁₂ à C₁₅ avec polycondensat d'acide hydroxystéarique).
- [0300] Les pigments d'oxyde de cérium non enrobés peuvent être par exemple ceux vendus sous la dénomination "COLLOIDAL CERIUM OXIDE" par la société RHONE POULENC.
- [0301] Les pigments d'oxyde de fer non enrobés sont par exemple vendus par la société ARNAUD sous les dénominations "NANOGARD WCD 2002 (FE 45B)", "NANOGARD IRON FE 45 BL AQ", "NANOGARD FE 45R AQ", "NANOGARD WCD 2006 (FE 45R)", ou par la société MITSUBISHI sous la dénomination "TY-220".
- [0302] Les pigments d'oxyde de fer enrobés sont par exemple vendus par la société ARNAUD sous les dénominations "NANOGARD WCD 2008 (FE 45B FN)", "NANOGARD WCD 2009 (FE 45B 556)", "NANOGARD FE 45 BL 345", "NANOGARD FE 45 BL", ou par la société BASF sous la dénomination "OXYDE DE FER TRANSPARENT".
- [0303] On peut également citer les mélanges d'oxydes métalliques, notamment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium, dont le mélange équipondéral de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice, vendu par la société IKEDA sous la dénomination "SUNVEIL A", ainsi que le mélange de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone tel que le produit "M 261" vendu par la société SACHTLEBEN PIGMENTS ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit "M 211" vendu par la société SACHTLEBEN PIGMENTS.
- [0304] Selon l'invention, les pigments d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés, sont particulièrement préférés.
- [0305] De préférence, la composition selon la présente invention comprend un ou plusieurs filtres UV organiques liposolubles ; plus préférentiellement choisis parmi les composés dibenzoylméthanes, les composés salicyliques, les composés β,β -diphénylacrylate, les composés benzophénone, les composés phényl benzotriazole, les composés triazine et leurs mélanges ; et mieux encore parmi l'homosalate, l'éthylhexyl salicylate, le dro-métrizole trisiloxane, le bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine, l'octocrylène, le butyl méthoxydibenzoylméthane, l'éthylhexyl triazone, le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle, le diéthylhexyl butamido triazone et leurs mélanges.
- [0306] La quantité du ou des filtres UV, présents dans la composition selon l'invention, peut aller de 0,1 à 50% en poids, par rapport au poids total de la composition. Elle va de préférence de 10 à 50% en poids, plus préférentiellement de 20 à 50% en poids, et

mieux encore va de 20 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0307] *Les polymères hydrophiles réticulés anioniques*

[0308] La composition selon la présente invention comprend en outre un ou plusieurs polymères hydrophiles réticulés anioniques.

[0309] Par « polymère hydrophile » au sens de la présente invention, on entend un polymère qui, introduit dans de l'eau à une concentration égale à 1% en poids, à 25°C, conduit à une solution macroscopiquement homogène dont la transmittance de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, est d'au moins 10%, ce qui correspond à une absorbance [$\text{abs} = -\log(\text{transmittance})$] inférieure à 1,5.

[0310] Le ou les polymères hydrophiles réticulés anioniques selon l'invention ne contiennent généralement pas de monomères à chaînes grasses, c'est-à-dire qu'ils ne comprennent pas d'unité de répétition ayant un groupe alkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ où le nombre entier n est supérieur ou égal à 6, de préférence supérieur ou égal à 7.

[0311] Par « réticulé » au sens de la présente invention, on entend un polymère dont le monomère a été polymérisé avec un monomère à polyinsaturation oléfinique couramment utilisé pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

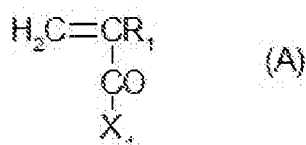
[0312] Comme agents de réticulation, on peut notamment citer le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le di(méth)acrylate de d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, la triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétra-allyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

[0313] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'agent de réticulation est choisi parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle, le triméthylol propane triacrylate (TMPTA) et leurs mélanges. Le taux de réticulation va en général de 0,01% à 10% en moles et plus particulièrement de 0,2% à 2% en moles par rapport au polymère.

[0314] Le ou les polymères hydrophiles réticulés anioniques utilisés dans la composition de la présente invention peuvent avantageusement être choisis parmi les homo- et co-polymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique réticulés, les homo- et co-polymères d'au moins un monomère acide carboxylique à insaturation α,β -éthylénique, et leurs mélanges. Ces polymères peuvent éventuellement être neu-

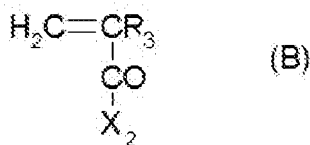
tralisés en tout ou partie.

- [0315] Les polymères hydrophiles réticulés anioniques utilisés dans la composition de la présente invention peuvent ainsi être des homopolymères ou copolymères réticulés comportant au moins un monomère acide acrylamido 2-méthyl propane sulfonique (AMPS $\blacklozenge$), sous forme partiellement ou totalement neutralisée par une base minérale telle que la soude ou la potasse.
- [0316] Ils sont de préférence neutralisés totalement ou pratiquement totalement neutralisés, c'est-à-dire neutralisés à au moins 90%.
- [0317] Les polymères d'AMPS $\blacklozenge$ convenant à l'invention sont hydrosolubles ou hydrodispersibles. Ils sont dans ce cas :
- [0318] - soit des « homopolymères » ne comportant que des monomères AMPS ® et, un ou plusieurs agents de réticulation tels que ceux définis ci-dessus ;
- [0319] - soit des copolymères obtenus à partir d'un ou plusieurs monomères AMPS $\blacklozenge$, d'un ou plusieurs monomères à insaturation éthylénique hydrophiles ou hydrophobes et, d'un ou plusieurs agents de réticulation tels que ceux définis ci-dessus. Les monomères à insaturation éthylénique hydrophobes ne comportent pas de chaîne grasse et sont de préférence présents dans de faibles quantités.
- [0320] Par « chaîne grasse » au sens de la présente invention, on entend une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone.
- [0321] Les copolymères hydrophiles réticulés d'AMPS $\blacklozenge$ selon la présente invention contiennent un ou plusieurs co-monomères qui peuvent être choisis en particulier parmi des monomères à insaturation éthylénique hydrosolubles, des monomères hydrophobes et leurs mélanges.
- [0322] Les co-monomères hydrosolubles peuvent être ioniques ou non-ioniques.
- [0323] Parmi les co-monomères hydrosolubles ioniques, on peut citer par exemple les composés suivants et leurs sels :
- l'acide (méth)acrylique,
 - l'acide styrène sulfonique,
 - l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
 - l'acide vinyl phosphonique,
 - l'acide maléique,
 - l'acide itaconique,
 - l'acide crotonique,
 - les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (A) suivante :



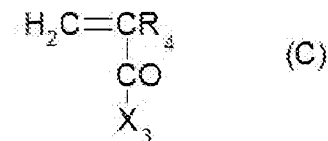
- [0324] dans laquelle,
- R_1 est choisi parmi H, $-CH_3$, $-C_2H_5$ ou $-C_3H_7$;
 - X_1 est choisi parmi les oxydes d'alkyle de type $-OR_2$ où R_2 est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement sulfonique ($-SO_3^-$) et/ou sulfate ($-SO_4^-$) et/ou phosphate ($-PO_4H_2^-$).

- [0325] Parmi, les co-monomères hydrosolubles non-ioniques, on peut citer par exemple :
- le (méth)acrylamide,
 - la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
 - la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
 - l'anhydride maléique,
 - la vinylamine,
 - les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,
 - l'alcool vinylique de formule $CH_2=CHOH$,
 - les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (B) suivante :



- [0326] dans laquelle,
- R_3 est choisi parmi H, $-CH_3$, $-C_2H_5$ ou $-C_3H_7$;
 - X_2 est choisi parmi les oxydes d'alkyle de type $-OR_4$ où R_4 est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ($-OH$) ; éther.
- [0327] Citons par exemple le (méth)acrylate de glycidyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates d'éthylène glycol, de diéthylèneglycol ou de polyalkylèneglycol.
- [0328] Parmi les co-monomères hydrophobes sans chaîne grasse, on peut citer par exemple :
- le styrène et ses dérivés tel que le 4-butylstyrène, l'alpha méthylstyrène et le vinyltoluène ;
 - l'acétate de vinyle de formule $CH_2=CH-OCOCH_3$;
 - les vinyléthers de formule $CH_2=CHOR$ dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones ;
 - l'acrylonitrile ;
 - la caprolactone ;
 - le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène ;
 - les dérivés siliconés, conduisant après polymérisation à des polymères siliconés tels

que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxyl)silane et les méthacrylamides siliconés ;
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (C) suivante :



- [0329] dans laquelle,
R₄ est choisi parmi H, -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇ ;
X₃ est choisi parmi les oxydes d'alkyle de type -OR₅ où R₅ est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone.
- [0330] Citons par exemple, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (meth)acrylate de n-butyle, le (meth)acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyclohexyle et le (méth)acrylate d'isobutyle.
- [0331] Les polymères d'AMPS♦ hydrosolubles ou hydrodispersibles de l'invention ont de préférence une masse molaire allant de 50 000 g/mole à 10 000 000 g/mole, de préférence de 80 000 g/mole à 8 000 000 g/mole, et de façon encore plus préférée de 100 000 g/mole à 7 000 000 g/mole.
- [0332] Comme homopolymères hydrophiles réticulés conformes à la présente invention, on peut citer par exemple :
- [0333] - les polymères réticulés d'acrylamido-2-méthyl propane sulfonate de sodium tel que celui utilisé dans le produit commercial Simulgel 800 (nom CTFA : Sodium Polyacryloyldiméthyl Taurate), les polymères réticulés d'acrylamido-2-méthyl propane sulfonate d'ammonium (nom INCI : Ammonium Polydiméthyltauramide) que ceux décrits dans le brevet EP 0 815 928 B1 et tel que le produit vendu sous le nom commercial Hostacerin AMPS♦ par la société Clariant ;
- [0334] - les copolymères réticulés acrylamide/acrylamido-2-méthyl propane sulfonate de sodium tels que celui utilisé dans le produit commercial SEPIGEL 305 (nom INCI : Polyacrylamide/C₁₃-C₁₄ Isoparaffin/ Laureth-7) ou celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination Simulgel 600 (nom INCI : Acrylamide/ Sodium acryloyldiméthyltaurate/Isohexadécane/Polysorbate-80) par la société Seppic ;
- [0335] - les copolymères d'AMPS♦ et de vinylpyrrolidone ou de vinylformamide tels que celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination Aristoflex AVC♦ par la société Clariant (nom CTFA : Ammonium Acryloyldiméthyltaurate/ VP Copolymer) mais neutralisé par la soude ou la potasse ;
- [0336] - les copolymères d'AMPS♦ et d'acrylate de sodium, comme par exemple le copolymère AMPS/acrylate de sodium tel que celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination Simulgel EG♦ par la société Seppic ou sous le nom commercial Sepinov EM (nom CTFA : Hydroxyéthyl Acrylate/Sodium Acryloyl-

diméthyl taurate copolymer) ;

[0337] - les copolymères d'AMPS♦ et d'hydroxyéthyl acrylate, comme par exemple le copolymère AMPS♦/hydroxyéthyl acrylate tel que celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination Simulgel NS♦ par la société Seppic (nom CTFA : Hydroxyéthyl Acrylate/Sodium Acryloyldiméthyltaurate copolymer (And) Squalane (And) Polysorbate 60) ou comme le produit commercialisé sous le nom Copolymère Acrylamido-2-Méthyl propane Sulfonate de Sodium/Hydroxyéthylacrylate comme le produit commercial Sepinov EMT 10 (nom INCI : Hydroxyéthyl Acrylate/Sodium Acryloyldiméthyl taurate copolymer).

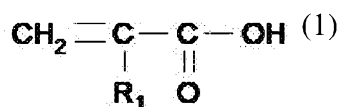
[0338] Comme copolymères hydrophiles réticulés d'AMPS® préférés conformes à la présente invention, on peut citer les copolymères d'AMPS♦ et d'hydroxyéthyl acrylate.

[0339] Les polymères hydrophiles réticulés anioniques peuvent également être des homopolymères ou des copolymères d'au moins un monomère acide carboxylique à insaturation α,β -éthylénique. Ils peuvent être en particulier choisis parmi les copolymères issus de la polymérisation d'au moins un monomère (a) choisi parmi les acides carboxyliques à insaturation α,β -éthylénique ou leurs esters, avec au moins un monomère (b) à insaturation éthylénique.

[0340] Par « copolymères » au sens de la présente invention, on entend aussi bien les copolymères obtenus à partir de deux sortes de monomères que ceux obtenus à partir de plus de deux sortes de monomères tels que les terpolymères obtenus à partir de trois sortes de monomères.

[0341] De préférence, ces copolymères sont choisis parmi les copolymères issus de la polymérisation :

[0342] - d'au moins un monomère de formule (1) suivante :



[0343] dans laquelle, R_1 désigne H ou CH_3 ou C_2H_5 , c'est-à-dire des monomères acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique.

[0344] Parmi les polymères contenant au moins un monomère acide carboxylique, on peut encore citer les polyacrylates de sodium tels que ceux commercialisés sous la dénomination Cosmedia SP♦, ou Cosmedia SPL♦ en émulsion inverse contenant environ 60% de matière sèche, une huile (polydecene hydrogené) et un tensio-actif (PPG-5 Laureth-5), tous deux vendus par la société Cognis.

[0345] On peut également citer les polyacrylates de sodium partiellement neutralisés se trouvant sous forme d'une émulsion inverse comprenant au moins une huile polaire, par exemple celui vendu sous la dénomination Luvigel♦ EM par la société BASF.

- [0346] Ces polymères peuvent être également choisis parmi les homopolymères d'acide (méth)acrylique réticulés.
- [0347] A titre d'exemple, on peut citer ceux vendus par Lubrizol sous les dénominations Carbopol, 910, 934, 940, 941, 934 P, 980, 981, 2984, 5984, Carbopol Ultrez 10 Polymer, ou par 3V-Sigma sous la dénomination Synthalen◆ K, Synthalen◆ L, ou Synthalen◆ M.
- [0348] De préférence, le ou les polymères hydrophiles réticulés anioniques, présents dans la composition selon l'invention sont choisis parmi les polymères comprenant au moins un monomère acide carboxylique à insaturation α,β -éthylénique, plus préférentiellement parmi les homopolymères d'acide (méth)acrylique réticulés, et mieux encore parmi le Carbopol 980 (nom CTFA : carbomer), le Carbopol Ultrez 10 Polymer, et leurs mélanges.
- [0349] La quantité du ou des polymères hydrophiles réticulés anioniques, présents dans la composition de l'invention, va de préférence de 0,05 à 5% en poids, plus préférentiellement de 0,08 à 2,5% en poids, et mieux encore de 0,1 à 1,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0350] **Les tensioactifs**
- [0351] La composition selon la présente invention comprend en outre un ou plusieurs tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5.
- [0352] Le terme HLB (de l'anglais «Hydrophilic Lipophilic Balance») est bien connu de l'homme du métier, et désigne la balance hydrophile-lipophile d'un tensioactif à 25°C au sens de Griffin.
- [0353] Par balance hydrophile-lipophile (HLB), on entend l'équilibre entre la dimension et la force du groupe hydrophile et la dimension et la force de groupe lipophile du tensioactif. La valeur HLB selon Griffin est définie dans J. Soc. Cosm. Chem. 1954 (volume 5), pages 249-256.
- [0354] Le ou les tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5 peuvent être ioniques ou non ioniques. On peut notamment utiliser les tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5 qui sont cités dans l'ouvrage de référence McCutcheons Emulsifiers & Detergents, Edition internationale de 1998 et suivantes.
- [0355] On peut également se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p. 333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions émulsionnantes des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs non ioniques.
- [0356] De préférence, les tensioactifs de l'invention ont une HLB inférieure ou égale à 4.
- [0357] Plus particulièrement, les tensioactifs convenables à la présente invention sont non ioniques.
- [0358] Les tensioactifs non ioniques ayant une HLB inférieure ou égale à 5 peuvent

notamment être choisis parmi les alkyl- et polyalkyl- esters de poly(oxyde d'éthylène) ; les alcools gras oxyalkylénés ; les alkyl- et polyalkyl-éthers de poly(oxyde d'éthylène) ; les alkyl- et polyalkyl- esters de sorbitane, polyoxyéthylénés ou non polyoxyéthylénés ; les alkyl- et polyalkyl-éthers de sorbitane non polyoxyéthylénés ; les alkyl- et polyalkyl-glycosides ou polyglycosides, en particulier les alkyl- et polyalkyl-glucosides ou polyglucosides ; les alkyl- et polyalkyl-esters de sucrose ; les alkyl- et polyalkyl-esters de glycérol, polyoxyéthylénés ou non ; les alkyl- et polyalkyl-éthers de glycérol, polyoxyéthylénés ou non ; et leurs mélanges, ces composés comprenant au moins une chaîne grasse comportant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 30 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 14 à 24 atomes de carbone.

[0359] Ils peuvent être choisis parmi les alcools gras, les alpha-diols gras et les alkyl(C_{1-20})phénols, ces composés étant polyéthoxylés et/ou polypropoxylés et/ou polyglycérolés, le nombre de groupements oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène pouvant aller de 1 à 15, de préférence de 1 à 10 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller de 1 à 10, de préférence de 2 à 6; ces composés comprenant au moins une chaîne grasse comportant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 30 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 14 à 24 atomes de carbone.

[0360] On peut également citer les condensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sur des alcools gras; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 groupements glycérol et en particulier de 1,5 à 4; les esters d'acides gras du sorbitane, les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras polyoxyalkylénés, de préférence polyoxyéthylénés ayant de 2 à 10 moles d'oxyde d'éthylène dont les huiles végétales oxyéthylénées.

[0361] Comme alkyl- et polyalkyl-esters de poly(oxyde d'éthylène), on utilise de préférence ceux ayant un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 2 à 10, et plus préférentiellement de 2 à 6. On peut par exemple citer le stéarate 2 OE, le monostéarate de diéthylène glycol, le monostéarate polyoxyéthyléné à 5 OE.

[0362] Comme alcools gras oxyalkylénés, en particulier oxyéthylénés et/ou oxypropylénés on utilise ceux ayant de préférence de 1 à 10, et plus préférentiellement de 2 à 5 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène, en particulier les alcools gras en C_8 à C_{24} , et de préférence en C_{12} à C_{18} , éthoxylés tels que l'alcool stéarylique éthoxylé à 2 motifs oxyéthylène (nom CTFA "Steareth-2") tel que le BRIJ 72 commercialisé par la société UNIQEMA. On peut également citer le cétyl éther 2 OE, le phytostérol 2 OE, le stéareth 4, le béhéneth 2, l'oleth-2.

[0363] Comme alkyl- et polyalkyl-esters de sorbitane non polyoxyéthylénés, on utilise de préférence le monostéarate de sorbitane, le tristéarate de sorbitane

[0364] Comme alkyl- et polyalkyl-éthers de sorbitane, polyoxyéthylénés ou non polyoxyé-

thylénés, on utilise de préférence ceux ayant un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 0 à 10, et plus préférentiellement de 0 à 5.

- [0365] Comme alkyl- et polyalkyl-glucosides ou polyglucosides, on utilise de préférence ceux contenant un groupe alkyle comportant de 12 à 30 atomes de carbone et de préférence de 16 à 22 atomes de carbone, et contenant un groupe glucoside comprenant de préférence de 1 à 5, notamment 1, 2 à 3 unités de glucoside. Parmi les alkylpolyglucosides utilisables on peut notamment citer l'arachidylglucoside.
- [0366] Comme alkyl- et polyalkyl-esters de sucrose, on peut citer par exemple les Crodesta F150, le monolaurate de saccharose commercialisé sous la dénomination Crodesta SL 40, les produits commercialisés par Ryoto Sugar Ester comme par exemple, le palmitate de sucrose commercialisé sous la référence le Ryoto Sugar Ester P1670, le Ryoto Sugar Ester LWA 1695, le Ryoto Sugar Ester 01570 ou le distéarate de sucrose.
- [0367] Comme alkyl- et polyalkyl-esters de glycérol, polyoxyéthylénés ou non polyoxyéthylénés, on utilise de préférence ceux ayant un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 0 à 10 et un nombre de motifs glycérol allant de 1 à 8. Plus préférentiellement, les alkyl- et polyalkyl-esters de glycérol sont non polyoxyéthylénés.
- [0368] On peut par exemple citer le mono oléate de glycéryle, l'hexaglycéryl monolaurate, distéarate de diglycéryle, le stéarate de glycéryle, l'isostéarate de glycéryle, le tristéarate de tétraglycéryle, le décastéarate de décaglycéryle, le monostéarate de diglycéryle, le tristéarate d'hexaglycéryle, le pentastéarate de décaglycéryle, le monobéhénate de glycéryle, le dibéhénate de glycéryle et l'ester de glycérol et d'acides palmitique et stéarique.
- [0369] Comme alkyl- et polyalkyl-éthers de glycérol, polyoxyéthylénés ou non polyoxyéthylénés, on utilise de préférence ceux ayant un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 0 à 10, et plus préférentiellement de 0 à 5 et un nombre de motifs glycérol allant de 1 à 10.
- [0370] De préférence, le ou les tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5, présents dans la composition selon l'invention, sont choisis parmi le stéareth-2, le beheneth-2, l'oleth-2, le distéarate de sucrose, le mono oléate de glycéryle, le stéarate de glycéryle, l'isostéarate de glycéryle, le distéarate de diglycéryle, le tristéarate de tétraglycéryle, le décastéarate de décaglycéryle, le monostéarate de diglycéryle, le tristéarate d'hexaglycéryle, le pentastéarate de décaglycéryle, le monostéarate de sorbitane, le tristéarate de sorbitane, le monostéarate de diéthylène glycol, l'ester de glycérol et d'acides palmitique et stéarique, le monobéhénate de glycéryle, le dibéhénate de glycéryle, et leurs mélanges ; et plus préférentiellement le mono oléate de glycérol.
- [0371] La quantité du ou des tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5, présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 3% en poids, plus préférentiellement de 0,2 à 2% en poids, et mieux encore de 0,3 à 1% en poids, par

rapport au poids total de la composition.

[0372] **Les alcanes non volatils**

[0373] La composition, selon la présente invention, comprend en outre un ou plusieurs alcanes non volatils de préférence de viscosité inférieure à 20 mPa.s à 20°C.

[0374] Par "alcane non volatil", on entend une huile cosmétique hydrocarbonée, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur à 20°C inférieure à 0.01 kPa, d'après la définition d'un Composé Organique Volatil (COV) de l'article 2 de la directive 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1992 : « Tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0.01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ».

[0375] Selon un mode de réalisation particulier, les alcanes non volatils ont une viscosité à 20°C inférieure à 20 mPa.s.

[0376] La viscosité est mesurée à 20°C avec un viscosimètre Rhéomat RM100® de Lamy Rheology.

[0377] Selon un mode de réalisation particulier, les alcanes non volatils, comprennent de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 26 atomes de carbone, et plus particulièrement de 15 à 19 atomes de carbone.

[0378] Selon une forme particulièrement préférée, on utilisera un mélange d'alcanes de 15 à 19 atomes de carbone comme les produits commercialisés sous les références de Emogreen L19 et Emosmart L19 de SEPPIC.

[0379] La quantité du ou des alcanes non volatils, présents dans la composition de l'invention de l'invention, va de préférence de 0,5 à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 8% en poids, et encore mieux de 2 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0380] De préférence, le rapport pondéral entre la quantité de alcanes linéaires), et la quantité de polymère(s) hydrophile(s) réticulé(s) anionique(s), présent(s) dans la composition selon l'invention, est inférieur ou égal à 5, de préférence inférieur ou égal à 4,5, et plus préférentiellement va de 1 à 4,5.

[0381] **Les boosters d'efficacité**

[0382] La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs boosters d'efficacité.

[0383] Par « booster d'efficacité » au sens de la présente demande, on entend une matière première ne filtrant pas elle-même le rayonnement UV mais permettant d'amplifier la performance filtrante de la composition de l'invention.

[0384] A titre d'exemples de boosters d'efficacité, on peut citer les particules de copolymère de styrène et d'acrylates telles que celles commercialisées sous la dénomination de Sunspheres Powder par Dow Chemicals ; les cires telles que la cire de polyméthylène (Cirebelle 303 commercialisée par Cirebelle) ; les polymères lipophiles gélifiants tels

que les polyacrylates semi cristallins vendus sous les dénominations de Interlimer IPA 13-1, Interlimer IPA 13-6 ou Uniclear 100 VG ; et leurs mélanges.

[0385] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend en outre une ou plusieurs particules de copolymère de styrène et d'acrylates, commercialisées sous la dénomination de Sunspheres Powder par Dow Chemicals.

[0386] Les particules insolubles

[0387] La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre une ou plusieurs particules insolubles, ne présentant pas de propriété de filtration UV ou de propriété booster d'efficacité.

[0388] Ces particules permettent d'obtenir d'excellentes propriétés sensorielles ou optiques après application de la composition sur la peau.

[0389] Ces particules peuvent être choisies parmi le nylon tel que l'ORGASOL 2002 commercialisé par Arkema ; le polymethylsilsesquioxane comme par exemple les micro billes de résine de methylsilsesquioxane vendues sous la dénomination de Tospearl 145A par la société Momentive Performance Materials ; le polyméthylméthacrylate comme les sphères creuses de PMMA vendues sous la dénomination de Covabeads LH 85 par la société Sensient ; les amidons tels que l'amidon de maïs ; le talc ; la silice ; les microsphères de polyacrylates réticulées telles que l'Aquakeep 10 SH-NFC vendue par la société Sumitomo Seika ; la perlite telle que l'OPTIMAT 2550 OR vendu par la société World Minerals ; les pigments d'oxyde de fer ou d'oxyde de titane et leurs mélanges.

[0390] De préférence, la composition selon l'invention comprend en outre des particules de nylon, tel que l'ORGASOL 2002.

[0391] Les additifs

[0392] La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs additifs, différents des composés de l'invention et habituellement utilisés en cosmétique, et particulièrement dans le domaine des produits solaires, du soin et du maquillage.

[0393] La phase aqueuse peut éventuellement comprendre des tensioactifs différents des tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5, tels que ceux cités ci-avant ; des alcools, tel que l'éthanol ; des glycols, tel que le dipropylène glycol, et le butylène glycol ; le glycérol ; des actifs ; des sels ; des particules organiques ; des polymères amphiphiles, tels que les Pemulens TR1 ou TR2 ou le Carbopol ETD2020 commercialisés par la société Lubrizol ; des polymères hydrophiles, telle que la poly N-vinylpyrrolidone ; des polysaccharides, comme les gommages de guar, de xanthane et les dérivés celluloseux ; des dérivés siliconés hydrosolubles ou hydrodispensibles, comme les silicones acryliques, les silicones polyéthers et les silicones cationiques ; et leurs mélanges.

- [0394] Comme actifs, on peut notamment citer les vitamines (A, C, E, K, PP...) seules ou en mélange ainsi que leurs dérivés ; les agents kératolytiques et/ou desquamants (acide salicylique et ses dérivés, alpha-hydroxyacides, acide ascorbique et ses dérivés) ; les agents anti-inflammatoires ; les agents apaisants ; les agents dépigmentants ; les agents tenseurs, tels que les polymères synthétiques ; les protéines végétales ; les polysaccharides d'origine végétale sous forme ou non de microgels ; les dispersions de cires ; les silicates mixtes et les particules colloïdales de charges inorganiques ; les agents matifiants ; les agents anti-chute et/ou repousse des cheveux ; les agents anti-rides ; et leurs mélanges.
- [0395] La phase huileuse peut éventuellement comprendre en outre des gélifiants lipophiles ; des tensioactifs différents des tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5, tels que ceux cités ci-avant ; des cires ; des particules organiques ou minérales ; des huiles de type alcanes, siliconées, fluorées ; et leurs mélanges.
- [0396] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- [0397] Les additifs ci-dessus peuvent être en général présents en quantité comprise pour chacun d'entre eux entre 0 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0398] L'émulsion
- [0399] La composition selon l'invention se présente sous forme d'émulsion huile-dans-eau (appelée aussi émulsion directe, ou H/E en abrégé), contenant des gouttelettes d'huile dispersées dans une phase aqueuse continue.
- [0400] Comme indiqué précédemment, les compositions selon l'invention comprennent au moins une phase aqueuse continue.
- [0401] La phase aqueuse contient de l'eau, et éventuellement d'autres solvants organiques solubles ou miscibles dans l'eau.
- [0402] Une phase aqueuse convenant à l'invention peut comprendre, par exemple, une eau choisie parmi une eau de source naturelle, telle que l'eau de La Roche-Posay, l'eau de Vittel, ou les eaux de Vichy, ou une eau florale.
- [0403] Les solvants solubles ou miscibles dans l'eau convenant à l'invention comprennent les monoalcools à chaîne courte par exemple en C₂ à C₄ comme l'éthanol, l'isopropanol ; les diols ou les polyols comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, l'hexylèneglycol, le diéthylèneglycol, le dipropylène glycol, le propane 1,3-diol, le pentylène glycol, l'hexylèneglycol, le caprylyl glycol, le 2-éthoxyéthanol, le diéthylène glycol monométhyléther, le triéthylène glycol monométhyléther, le glycérol, et le sorbitol, et leurs mélanges.

- [0404] Selon un mode préféré de réalisation, on pourra utiliser plus particulièrement l'éthanol, le propylène glycol, le glycérol, le propane 1,3-diol, et leurs mélanges.
- [0405] La phase aqueuse de la composition selon l'invention comprend au moins de l'eau en une quantité totale supérieure ou égale à 30% en poids, de préférence supérieure ou égale à 50% en poids, et préférentiellement supérieure ou égale à 60% en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse.
- [0406] En particulier, l'eau peut être présente en une quantité allant de 30 à 99% en poids, de préférence de 50 à 99% en poids, et préférentiellement de 60 à 98% en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse.
- [0407] L'eau peut être présente en une quantité totale supérieure ou égale à 30% en poids, de préférence supérieure ou égale à 45% en poids, et préférentiellement va de 45 à 65% en poids, par rapport au poids total de composition.
- [0408] Comme indiqué ci-avant, la composition selon l'invention comprend au moins une phase huileuse dispersée dans la phase aqueuse.
- [0409] Au sens de l'invention on entend par « phase huileuse », une phase comprenant au moins les alcanes selon l'invention et éventuellement d'autres huiles et l'ensemble des ingrédients liposolubles et lipophiles et des corps gras utilisés pour la formulation des compositions de l'invention.
- [0410] On entend par huile, tout corps gras sous forme liquide à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa).
- [0411] Par « corps gras », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa) (solubilité inférieure à 5% en poids, et de préférence inférieure à 1% en poids, encore plus préférentiellement inférieure à 0,1% en poids). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone et/ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.
- [0412] Les huiles différentes des alcanes selon l'invention peuvent être volatiles ou non-volatiles.
- [0413] Ces huiles peuvent être choisies parmi des huiles hydrocarbonées, des huiles de silicone, des huiles fluorées et leurs mélanges.
- [0414] Une huile hydrocarbonée additionnelle peut être une huile hydrocarbonée animale, une huile hydrocarbonée végétale, une huile hydrocarbonée minérale, ou une huile hydrocarbonée synthétique.
- [0415] Une huile additionnelle convenant à l'invention peut avantageusement être choisie

parmi des huiles hydrocarbonées minérales, des huiles hydrocarbonées végétales, des huiles hydrocarbonées synthétiques, des huiles de silicone, et leurs mélanges.

[0416] Au sens de la présente invention, on entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.

[0417] On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone.

[0418] Une huile hydrocarbonée additionnelle peut en outre éventuellement comprendre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, par exemple, sous la forme de groupes hydroxyle, amine, amide, ester, éther ou acide, et en particulier sous la forme de groupes hydroxyle, ester, éther ou acide.

[0419] La phase huileuse peut comprendre une ou plusieurs huiles hydrocarbonées volatiles ou non-volatiles et/ou une ou plusieurs huiles siliconées volatiles et ou non-volatiles.

[0420] Parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles additionnelles, on peut citer les triesters de glycéride et notamment les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel, les amides grasses comme l'Isopropyl N-lauroyl sarcosinate comme le produit vendu sous le nom commercial Eldew SL 205® de chez Ajinomoto, les esters de synthèse et notamment l'isononanoate d'isononyle, le sébaçate de diisopropyle, le benzoate d'alcools en C12-C15 comme le produit vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN® » ou « Witconol TN® » par la société WITCO ou « TEGOSOFT TN® » par la société EVONIK GOLDSCHMIDT, le Benzoate de 2-éthylphényle comme le produit commercial vendu sous le nom « X-TEND 226® » par la société ISP, et les alcools gras notamment l'octyldodécanol.

[0421] Comme huiles hydrocarbonées volatiles additionnelles, on peut notamment citer les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C₈ à C₁₆ comme les isoalcanes en C₈ à C₁₆ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, les esters ramifiés en C₈ à C₁₆, le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges.

[0422] Parmi les huiles siliconées non volatiles, on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxyl silicates.

- [0423] Parmi les huiles volatiles siliconées, on peut citer par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité à 25°C inférieure ou égale à 8 centistokes ($8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.
- [0424] Une phase huileuse selon l'invention peut comprendre en outre, mélangés à ou solubilisés dans l'huile, d'autres corps gras.
- [0425] Un autre corps gras pouvant être présent dans la phase huileuse peut être, par exemple :
- [0426] - un acide gras, par exemple choisi parmi les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide laurique, l'acide palmitique, l'acide oléique et l'acide stéarique ;
- [0427] - une cire choisi parmi les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ;
- [0428] - une gomme choisie parmi les gommages de silicone (diméthiconol),
- [0429] - un composé pâteux, comme les composés siliconés polymériques ou non, les esters d'un glycérol oligomère, le propionate d'arachidyle, les triglycérides d'acides gras et leurs dérivés,
- [0430] - et leurs mélanges.
- [0431] La quantité de phase huileuse va de préférence de 5 à 50% en poids, et plus préférentiellement de 10 à 45% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0432] La taille moyenne en nombre des gouttelettes d'huile, présentes dans la composition de l'invention, va de préférence de 0,1 à 20 microns, et plus préférentiellement de 1 à 15 microns.
- [0433] Cette taille moyenne en nombre peut être mesurée à l'aide d'un granulomètre.
- [0434] Les procédés d'émulsification pouvant être utilisés pour préparer les compositions selon l'invention peuvent être par exemple de type pâle ou hélice et rotor-stator.
- [0435] La présente invention a également pour objet une méthode de traitement cosmétique de la peau, en particulier de la peau humaine, contre le rayonnement UV consistant à appliquer sur la peau la composition selon l'invention.
- [0436] De préférence, le rayonnement UV correspond au rayonnement solaire.
- [0437] Plus particulièrement, la présente invention a pour objet une méthode cosmétique

pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant l'application sur la surface de la peau d'au moins une composition telle que définie ci-avant.

[0438] L'invention a également pour objet une méthode cosmétique non-thérapeutique pour prévenir et/ou traiter les signes du vieillissement d'une peau comprenant l'application sur la surface de la peau d'au moins une composition telle que définie ci-avant.

[0439] La présente invention a également pour objet une composition telle que définie précédemment pour son utilisation contre le rayonnement UV, en particulier contre le rayonnement solaire.

[0440] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

Exemple

[0441] Dans les exemples qui suivent, toutes les quantités sont indiquées en pourcentage massique de matière active (MA) par rapport au poids total de la composition.

[0442] EXEMPLE 1

[0443] Préparation des compositions

[0444] Les compositions 1 à 4 suivantes ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

[0445]

[Tableaux1]

NOM INCI	Phase	1	2	3 Invention	4 Invention
AQUA	A1	54,95	54,95	54,95	54,95
CAPRYLYL GLYCOL	A1	0,3	0,3	0,3	0,3
PHENOXYETHANOL	A1	0,5	0,5	0,5	0,5
DISODIUM EDTA	A1	0,1	0,1	0,1	0,1
GLYCERIN	A1	6	6	6	6
CARBOMER (Mélange 1/1 de CARBOPOL 980 POLYMER (LUBRIZOL) et de CARBOPOL ULTREZ 10 POLYMER (LUBRIZOL))	A2	0,5	0,5	0,5	0,5
TRIETHANOLAMINE	A2	0,25	0,25	0,25	0,25
HOMOSALATE	B	8	8	8	8
ETHYLHEXYL SALICYLATE	B	5	5	5	5
BUTYL METHOXYDIBENZOYL METHANE	B	4	4	4	4
BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE	B	2,5	2,5	2,5	2,5
OCTOCRYLENE	B	3,5	3,5	3,5	3,5
GLYCERYL OLEATE	B	0,4	0,4	0,4	0,4
DICAPRYLYL ETHER	B	3	3	3	3
DICAPRYLYL CARBONATE	B	3	3	3	3
DIMETHICONE et copolymère ACRYLATES/DIMETHICONE (KP-545L de SHIN ETSU)	B	5			
ISODODECANE	B		5		
C15-19 ALKANE (EMOGREEN L19 de SEPPIC)	B			5	
C15-19 ALKANE (EMOSMART L19 (SEPPIC)	B				5

ETHANOL DENATURE	C	3	3	3	3
------------------	---	---	---	---	---

[0446] Mode opératoire

[0447] Préparation des phases A1 et A2

[0448] Les matières premières de A1 sont pesées au préalable en utilisant une balance (précision = 0.01 g), sont chauffées à une température de 65°C dans une cuve d'un cos1000 avec double paroi. La phase A2 est introduite sous agitation (pâles raclantes) jusqu'à obtenir une préparation homogène et translucide.

[0449] Phase B

[0450] La phase B est chauffée à 90°C, refroidie à 65°C, et introduite dans la phase A1+A2 sous agitation turbine type turax et pâles raclantes.

[0451] L'agitation est maintenue pendant 10 minutes.

[0452] La préparation est ramenée à température ambiante.

[0453] Addition de la phase C

[0454] La phase C est introduite dans la phase (A1+A2 + B) sous agitation pales raclantes pendant 10 minutes.

[0455] Le niveau de protection solaire, ainsi que les propriétés cosmétiques sur peau mouillée de chacune des compositions 1 à 4 ont été évalués selon les méthodes suivantes.

[0456] Niveau de protection solaire

[0457] Le niveau de protection solaire est défini par le facteur de protection solaire (SPF) qui est déterminé selon la méthode « *in vitro* » décrite par B. L. Diffey dans J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127-133, (1989).

[0458] Chaque composition a été appliquée sur une plaque rugueuse de PMMA, sous la forme d'un dépôt homogène et régulier à raison de 1 mg.cm⁻².

[0459] Les facteurs de protection solaire (SPF) ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-2000S de la société Labsphère.

[0460] Propriétés cosmétiques sur peau mouillée

[0461] Protocole d'évaluation du relargage (apparition de traces blanches) lors de la pulvérisation d'eau sur la peau traitée par le produit:

[0462] Chaque composition est appliquée sur l'avant bras selon la dose de 2mg/cm². Le produit est étalé par mouvements circulaires jusqu'à pénétration du produit (pendant 30 secondes environ).

[0463] Après 10 minutes de séchage, de l'eau distillée est pulvérisée sur la zone traitée. La quantité d'eau pulvérisée est de 190 µL.

[0464] L'évaluation du relargage, c'est-à-dire des traces et coulures blanches créées lors de la pulvérisation, est réalisée à l'œil selon une échelle allant de 1 à 5 où 1 constitue une référence qui présente pas de traces blanches et 5 constitue une référence qui présente

des traces blanches très marquées.

[0465] Protocole d'évaluation des traces blanches lors de l'application sur peau mouillée:

[0466] Une quantité de 50 µL d'eau distillée est appliquée sur l'avant bras à l'aide d'une pipette Eppendorf. L'eau est répartie par étalement au doigt de façon homogène sur une zone rectangulaire de dimension 8cm par 4 cm.

[0467] Chaque composition est appliquée sur la zone mouillée de l'avant bras selon la dose de 2mg/cm². Le produit est étalé par mouvements circulaires pendant 30 secondes.

[0468] L'évaluation des traces blanches est réalisée par contrôle visuel, selon une échelle allant de 1 à 5 où 1 constitue une référence non blanche (transparente) et 5 constitue une référence très blanche.

[0469] Protocole d'évaluation du collant après application sur peau mouillée :

[0470] Le collant est évalué par un panel d'experts sensoriels de 10 personnes. Une quantité de 50 µL d'eau distillée est appliquée sur l'avant bras à l'aide d'une pipette Eppendorf. Chaque composition est appliquée sur la zone mouillée de l'avant bras selon la dose de 2mg/cm². Le produit est étalé par mouvements circulaires jusqu'à pénétration du produit (environ 30 secondes). L'évaluation du collant est réalisée après 2 minutes de séchage en appliquant le dos de la main sur la zone traitée, selon une échelle allant de 1 à 15 où 1 constitue une référence très collante et 15 constitue une référence non collante.

[0471] Protocole d'évaluation de l'aspect gras après application sur peau mouillée

[0472] L'aspect gras est évalué par un panel d'experts sensoriels de 10 personnes. Une quantité de 50 µL d'eau distillée est appliquée sur l'avant bras à l'aide d'une pipette Eppendorf. Chaque composition est appliquée sur la zone mouillée de l'avant bras selon la dose de 2mg/cm². Le produit est étalé par mouvements circulaires jusqu'à pénétration du produit (environ 30 secondes). L'aspect gras est évalué au doigt après 2 minutes de séchage selon une échelle allant de 1 à 15 où 1 représente une référence très grasse et 15 constitue une référence peu grasse.

[0473] Protocole d'évaluation de l'aspect brillant après application sur peau mouillée

[0474] L'aspect gras est évalué par un panel d'experts sensoriels de 10 personnes. Une quantité de 50 µL d'eau distillée est appliquée sur l'avant bras à l'aide d'une pipette Eppendorf. Chaque composition est appliquée sur la zone mouillée de l'avant bras selon la dose de 2mg/cm². Le produit est étalé par mouvements circulaires jusqu'à pénétration du produit (environ 30 secondes). L'aspect brillant est évalué à l'oeil après 2 minutes de séchage selon une échelle allant de 1 à 15 où 1 représente une référence très brillante et 15 constitue une référence non brillante.

[0475] Résultats

[0476] Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

[0477]

[Tableaux2]

	1	2	3 Inv	4 Inv
SPF VITRO	56,3 +/- 5,1	54,8 +/- 3,2	58,6 +/- 3,9	55,2 +/- 3,1
POINT ECLAIR	66°C	54°C	62°C	62°C
Apparition de traces blanches lors de la pulvérisation de l'eau (Relargage). Note /5 (1 = pas de trace)	4	2	2	2
Evaluation des traces blanches lors de l'application du produit sur peau mouillée	2	2	2	2
Fini non collant sur peau mouillée (Score panel sur 15; 1 = Très collant; 15 = Non collant)	11,0 +/- 1,5	11,8 +/- 1,4	12,0 +/- 1,1	11,6 +/- 1,0
Fini non gras sur peau mouillée (Score panel sur 15; 1 = Fini gras; 15 = Fini non gras)	4,3 +/- 0,3	12,0 +/- 1,2	10,6 +/- 2,4	10,3 +/- 1,3
Fini non brillant sur peau mouillée (Score panel sur 15; 1 = Fini brillant; 15 = Fini non brillant)	5,1 +/- 0,7	6,9 +/- 1,1	10,0 +/- 0,7	9,1 +/- 1,5

[0478] Les résultats obtenus ci-dessus ont montré que seules les compositions 3 et 4 selon l'invention, i.e. comprenant un polymère hydrophile réticulé anionique, un tensioactif ayant une HLB inférieure ou égale à 5, et un alcane non volatil tel que revendiqué, présentaient de bonnes propriétés de filtration UV, un point éclair satisfaisant, une excellente compatibilité avec une peau mouillée et d'excellentes propriétés cosmétiques sur peau mouillée, en particulier le fini non brillant.

[0479] EXEMPLE 2

[0480] Les compositions 5 à 8 suivantes ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

[0481]

[Tableaux3]

NOM INCI	Phase	5	6	7	8
AQUA	A1	QS 100	QS 100	QS 100	QS 100
CAPRYLYL GLYCOL	A1	0,3	0,3	0,3	0,3
PHENOXYETHANOL	A1	0,5	0,5	0,5	0,5
DISODIUM EDTA	A1	0,1	0,1	0,1	0,1
GLYCERIN	A1	6	6	6	6
CARBOMER (Mélange 1/1 de CARBOPOL 980 POLYMER (LUBRIZOL) et de CARBOPOL ULTREZ 10 POLYMER (LUBRIZOL))	A2	0,5	0,5	0,5	1
TRIETHANOLAMINE	A2	0,25	0,25	0,25	0,25
HOMOSALATE	B	8	8	8	8
ETHYLHEXYL SALICYLATE	B	5	5	5	5
BUTYL METHOXY-DIBENZOYL METHANE	B	4	4	4	4
BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE	B	2,5	2,5	2,5	2,5
OCTOCRYLENE	B	3,5	3,5	3,5	3,5
GLYCERYL OLEATE	B	0,4	0,4		
SORBITAN TRISTEARATE				0,4	0,4
DICAPRYLYL ETHER	B	3	3	3	3
DICAPRYLYL CARBONATE	B	3	3	3	3
C15-19 ALKANE (EMOGREEN L19 de SEPPIC)	B	3	2	3	
C15-19 ALKANE (EMOSMART L19 (SEPPIC))	B		4	2	8
ETHANOL DENATURE	C	3	3	3	3

[0482] Les compositions 5 à 8 selon l'invention, i.e. comprenant un polymère hydrophile réticulé anionique, un tensioactif ayant une HLB inférieure ou égale à 5, et un alcane

non volatil tel que revendiqué, présentent de bonnes propriétés de filtration UV, un point éclair satisfaisant, une excellente compatibilité avec une peau mouillée et d'excellentes propriétés cosmétiques sur peau mouillée.

Revendications

- [Revendication 1] Composition sous forme d'une émulsion huile-dans-eau comprenant :
- a. une phase huileuse, dispersée dans une phase aqueuse continue,
 - b. un ou plusieurs filtres UV,
 - c. un ou plusieurs polymères hydrophiles réticulés anioniques,
 - d. un ou plusieurs tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5, et
 - e. un ou plusieurs alcanes non volatils de préférence de viscosité inférieure à 20 mPa.s.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que, le ou les filtres UV sont choisis parmi les filtres UV organiques hydro-solubles, les filtres UV organiques liposolubles, les filtres UV or-ganiques insolubles, les filtres UV inorganiques, et leurs mélanges.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-ractérisée en ce que le ou les filtres UV sont choisis parmi les filtres UV organiques liposolubles; de préférence choisis parmi les composés di-benzoylméthanes, les composés salicyliques, les composés β , β -diphénylacrylate, les composés benzophénone, les composés phényl benzotriazole, les composés triazine et leurs mélanges ; et plus préféren-tiellement parmi l'homosalate, l'éthylhexyl salicylate, le drométrizole trisiloxane, le bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine, l'octocrylène, le butyl méthoxydibenzoylméthane, l'éthylhexyl triazone, le 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle, le dié-thylhexyl butamido triazone et leurs mélanges.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-ractérisée en ce que la quantité du ou des filtres UV va de 0,1 à 50% en poids, de préférence de 10 à 50% en poids, plus préférentiellement de 20 à 50% en poids, et mieux encore de 20 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-ractérisée en ce que le ou les polymères hydrophiles réticulés anioniques sont choisis parmi les homo- et co-polymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique réticulés, les homo- et co-polymères d'au moins un monomère acide carboxylique à insaturation α,β -éthylénique,

et leurs mélanges, de préférence parmi les polymères comprenant au moins un monomère acide carboxylique à insaturation α,β -éthylénique, et plus préférentiellement parmi les homopolymères d'acide (méth)acrylique réticulés.

[Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité du ou des polymères hydrophiles réticulés anioniques va de 0,05 à 5% en poids, de préférence de 0,08 à 2,5% en poids, et plus préférentiellement de 0,1 à 1,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5 sont non ioniques, et sont de préférence choisis parmi les alkyl- et polyalkyl- esters de poly(oxyde d'éthylène) ; les alcools gras oxyalkylénés ; les alkyl- et polyalkyl-éthers de poly(oxyde d'éthylène) ; les alkyl- et polyalkyl-esters de sorbitane, polyoxyéthylénés ou non polyoxyéthylénés ; les alkyl- et polyalkyl-éthers de sorbitane non polyoxyéthylénés ; les alkyl- et polyalkyl-glycosides ou polyglycosides, en particulier les alkyl- et polyalkyl-glucosides ou polyglucosides ; les alkyl- et polyalkyl-esters de sucrose ; les alkyl- et polyalkyl-esters de glycérol, polyoxyéthylénés ou non ; les alkyl- et polyalkyl-éthers de glycérol, polyoxyéthylénés ou non ; et leurs mélanges, ces composés comprenant au moins une chaîne grasse comportant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 30 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 14 à 24 atomes de carbone.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs ayant une HLB inférieure ou égale à 5 sont choisis parmi le stéareth-2, le beheneth-2, l'oleth-2, le distéarate de sucrose, le mono oléate de glycéryle, le stéarate de glycéryle, l'isostéarate de glycéryle, le distéarate de diglycéryle, le tristéarate de tétraglycéryle, le décastéarate de décaglycéryle, le monostéarate de diglycéryle, le tristéarate d'hexaglycéryle, le pentastéarate de décaglycéryle, le monostéarate de sorbitane, le tristéarate de sorbitane, le monostéarate de diéthylène glycol, l'ester de glycérol et d'acides palmitique et stéarique, le monobéhénate de glycéryle, le dibéhénate de glycéryle, et leurs mélanges, et de préférence le mono oléate de glycérol.

[Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité du ou des tensioactifs ayant une HLB in-

férieure ou égale à 5 va de 0,1 à 3% en poids, de préférence de 0,2 à 2% en poids, et plus préférentiellement de 0,3 à 1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les alcanes non volatils sont choisis parmi les alcanes comprenant de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 26 atomes de carbone et leurs mélanges.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité du ou des alcanes non volatils va de 0,5 à 10% en poids, de préférence de 1 à 8% en poids, et plus préférentiellement de 2 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral entre la quantité d'alcane(s) non volatils et la quantité de polymère(s) hydrophile(s) réticulé(s) anionique(s) est inférieur ou égal à 5, de préférence inférieur ou égal à 4,5, et plus préférentiellement va de 1 à 4,5.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs boosters d'efficacité, de préférence choisis parmi les particules de copolymère de styrène et d'acrylates ; les cires ; les polymères lipophiles gélifiants ; et leurs mélanges.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 868408
FR 1873980

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 1 juin 2018 (2018-06-01), "Wet skin Milk SPF 50", XP002795127, Database accession no. 5723209 * le document en entier * -----	1-13	A61K8/06 A61K8/37 A61K8/81 A61K8/73 A61K8/31 A61Q17/04 A61K9/107 A61K31/235 A61K31/765 A61K31/715 A61K31/01 A61P17/18
Y	WO 2016/198581 A1 (OREAL [FR]) 15 décembre 2016 (2016-12-15) * revendications 1,19; exemples 1,2 * -----	1-13	
Y	WO 2015/116899 A1 (ISP INVESTMENTS INC [US]) 6 août 2015 (2015-08-06) * revendication 1; tableaux 4,7 * -----	1-13	
Y	US 2015/093343 A1 (BONDA CRAIG A [US] ET AL) 2 avril 2015 (2015-04-02) * alinéas [0002], [0006], [0008], [0046], [0050]; revendications 1,20; tableaux 1,2 * -----	1-13	

Y	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 2 juillet 2018 (2018-07-02), "UV Hydrating Lotion with Hyaluronic acid SPF 50+", XP002795128, Database accession no. 5816981 * le document en entier * -----	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 3 décembre 2012 (2012-12-03), "Sunscreen Lotion SPF 20", XP002795129, Database accession no. 1936838 * le document en entier * -----	1-13	
-/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 octobre 2019		Yon, Jean-Michel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1873980 FA 868408**

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 **22-10-2019**
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
WO 2016198581 A1	15-12-2016	BR 112017026544 A2	14-08-2018
		CN 107847414 A	27-03-2018
		EP 3307233 A1	18-04-2018
		FR 3037243 A1	16-12-2016
		JP 2018516956 A	28-06-2018
		KR 20180017122 A	20-02-2018
		WO 2016198581 A1	15-12-2016

WO 2015116899 A1	06-08-2015	EP 3099284 A1	07-12-2016
		US 2017165187 A1	15-06-2017
		WO 2015116899 A1	06-08-2015

US 2015093343 A1	02-04-2015	AUCUN	
