



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1992/08/25
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1993/03/18
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/12/24
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1993/04/29
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1992/000821
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1993/004666
(30) Priorité/Priority: 1991/08/29 (91/10731) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ A61K 7/42
(72) Inventeurs/Inventors:
FORESTIER, SERGE, FR;
HANSENNE, ISABELLE, FR
(73) Propriétaire/Owner:
L'OREAL, FR
(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE FILTRANTE COMPRENANT UN NANOPIGMENT D'OXYDE METALLIQUE
ET UN POLYMERE FILTRE LIPOSOLUBLE
(54) Title: FILTERING COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A METALLIC OXYDE NANOPIGMENT AND A FAT-
SOLUBLE FILTERING POLYMER

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne une composition cosmétique filtrante comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un nanopigment d'oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium et de fer et leurs mélanges, de diamètre moyen inférieur à 100 nm, et au moins un polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes choisi dans le groupe constitué par les polymères liposolubles à structure hydrocarbonée et les polymères à structure siloxanique. La composition selon l'invention est utile comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets ou comme composition de maquillage. Elle permet notamment de filtrer les radiations ultraviolettes de longueurs d'ondes comprises entre 280 et 400 nm.



PRECIS

L'invention concerne une composition cosmétique filtrante comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un nanopigment d'oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium et de fer et leurs mélanges, de diamètre moyen inférieur à 100 nm, et au moins un polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes choisi dans le groupe constitué par les polymères liposolubles à structure hydrocarbonée et les polymères à structure siloxanique. La composition selon l'invention est utile comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets ou comme composition de maquillage. Elle permet notamment de filtrer les radiations ultraviolettes de longueurs d'ondes comprises entre 280 et 400 nm.

La présente invention concerne une composition filtrant les radiations ultraviolettes, comprenant en association au moins un nanopigment d'oxyde métallique et au moins un polymère liposoluble filtrant les UV.

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

Toutefois, si les rayons UV-B de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm jouent un rôle prépondérant dans la production de l'érythème solaire et doivent être filtrés, il n'en reste pas moins vrai que les rayons UV-A de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm provoquant le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire également une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au
20 rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques.

On connaît des composés qui ont la propriété d'absorber l'ultraviolet dans la zone érythémateuse tout en laissant passer les radiations responsables du bronzage et on
30 a déjà proposé l'utilisation de tels composés comme "filtres" solaires dans des compositions cosmétiques favorisant

l'acquisition du bronzage de la peau en évitant les brûlures et les irritations de la peau.

On connaît également des polymères carbonés synthétiques ou naturels et de polymères siloxaniques porteurs d'un groupement absorbant l'ultraviolet qui présentent l'avantage de réduire, voire de supprimer la pénétration du composé filtre dans l'organisme.

Les oxydes métalliques tels que l'oxyde de titane sont intéressants du fait de leurs propriétés de diffusion et de réflexion des rayons ultraviolets sur une large bande. Cependant, l'efficacité des compositions cosmétiques renfermant seulement des oxydes métalliques, exprimée par le facteur de protection solaire que l'on convient d'appeler "indice de protection" ou IP, est insuffisante pour des peaux très sensibles ou continuellement exposées au rayonnement solaire, notamment en ce qui concerne l'indice de protection UV-B.

L'indice de protection ou IP peut s'exprimer par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV.

Les compositions cosmétiques ne renfermant que des "polymères filtres" présentent le même inconvénient.

On conviendra d'appeler, dans la suite du texte, "polymère filtre" un polymère de structure hydrocarbonée ou siloxanique porteur d'au moins un groupement absorbant les ultraviolets.

Par ailleurs, sur le plan industriel, il est bien sûr avantageux de disposer de filtres UV qui permettent, à des concentrations faibles, d'obtenir des compositions solaires à indice de protection élevé.

La Demanderesse vient de découvrir qu'en associant au moins un nanopigment d'oxyde métallique de granulométrie inférieure à 100 nm avec au moins un polymère filtre liposoluble dans un support cosmétiquement acceptable, on obtenait de façon surprenante, pour une composition renfermant une concentration donnée du nanopigment et du polymère filtre pris en combinaison, un indice de protection, notamment UV-B, largement supérieur aux indices de protection de compositions renfermant, soit un nanopigment, soit un polymère filtre, à la même concentration et dans le même support.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique filtrant les radiations ultraviolettes, de longueurs d'ondes comprises entre 280 et 400 nm, caractérisée par le fait qu'elle renferme, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un nanopigment d'oxyde métallique et au moins un polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes choisi dans le groupe constitué par les polymères liposolubles à structure hydrocarbonée et les polymères à structure siloxanique.

La présente invention vise également un procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre les radiations ultraviolettes de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, consistant à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique filtrante telle que définie ci-dessus.

Les pigments d'oxydes métalliques sont choisis dans le groupe constitué par les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium et de fer, et leurs mélanges. Dans la présente demande, on entendra par "nanopigments" des pigments

de diamètre moyen inférieur à 100 nanomètres, et de préférence compris entre 5 et 50 nanomètres. Ces nanopigments peuvent être enrobés ou non enrobés.

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 décrits par exemple dans Cosmetics & Toiletries, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64, tels que des aminoacides, de la cire d'abeilles, 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.

Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés:

- de silice tel que le produit vendu sous la marque de commerce SUNVEIL par la société IKEDA,
- de silice et d'oxyde de fer tel que le produit vendu sous la marque de commerce SUNVEIL F par la société IKEDA,
- de silice et d'alumine tels que les produits vendus sous les marques de commerce MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA et MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA par la société TAYCA, TIOVEIL par la société TIOXIDE,
- d'alumine tels que les produits vendus sous les marques de commerce TIPAUQUE TTO-55 (B) et TIPAUQUE TTO-55 (A) par la société ISHIHARA, et UVT 14/4 par la société KEMIRA,

- d'alumine et de stéarate d'aluminium tel que le produit vendu sous la marque de commerce MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T par la société TAYCA,
 - d'alumine et de laurate d'aluminium tel que le produit vendu sous la marque de commerce MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S par la société TAYCA,
 - d'oxyde de fer et de stéarate de fer tel que le produit vendu sous la marque de commerce MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F par la société TAYCA,
- 10 - d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc tel que le produit vendu sous la marque de commerce BR 351 par la société TAYCA,
- de silice, d'alumine et de silicone tels que les produits vendus sous les marques de commerce MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS et MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS par la société TAYCA,
 - de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et de silicone tel que le produit vendu sous la marque de commerce STT-30-D-S par la société TITAN KOGYO,
- 20 - d'alumine et de silicone tel que le produit vendu sous la marque de commerce TIPAUQUE TTO-55 (S) par la société ISHIHARA,
- de triéthanolamine tel que le produit vendu sous la marque de commerce STT-65-S par la société TITAN KOGYO,
 - d'acide stéarique tel que le produit vendu sous la marque de commerce TIPAUQUE TTO-55 (C) par la société ISHIHARA,
 - d'hexamétaphosphate de sodium tel que le produit vendu sous la marque de commerce MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W par la société TAYCA.

30 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 marque de commerce 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 vendu sous la marque de commerce M 261 par la société KEMIRA, ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit vendu sous la marque de commerce M 211 par la société KEMIRA.

10 Les oxydes de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les marques de commerce MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B ou MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 B, par la société DEGUSSA sous la marque de commerce P 25, par la société WACKHERR sous la marque de commerce OXYDE DE TITANE TRANSPARENT PW, par la société MIYOSHI KASEI sous la marque de commerce UFTR et par la société TOMEN sous la marque de commerce ITS.

Les oxydes de zinc non enrobés sont par exemple vendus par la société SUMITOMO sous la marque de commerce
20 ULTRA FINE ZINC OXIDE POWDER, par la société PRESERSE sous la marque de commerce FINEX 25 ou par la société IKEDA sous la marque de commerce MZO-25.

L'oxyde de cérium non enrobé est vendu sous la marque de commerce COLLOIDAL CERIUM OXIDE par la société RHONE POULENC.

Les oxydes de fer sont, par exemple, vendus par la Société HILTON DAVIS sous les marques de commerce PUR OXY YELLOW HIGH TRANSPARENCY, PUR OXY RED HIGH TRANSPARENCY et PUR OXY BLACK HIGH TRANSPARENCY.

Selon l'invention, les nanopigments d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés, sont particulièrement préférés.

Les polymères filtres à chaîne hydrocarbonée liposolubles utilisés selon l'invention peuvent être:

a) des polymères à structure polyéthylénique éventuellement substituée, de polyéthylèneimine, de chitine ou de chitosane, sur lesquels sont greffés des molécules absorbant le rayonnement ultraviolet par l'intermédiaire d'une fonction ester, amide, éther, thio-éther, sulfonyle ou acyle,

b) des polymères résultant de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet ("monomères filtres") portant un groupement insaturé choisi parmi les radicaux: allyle, vinyle, acrylamide, méthacrylamide, vinyloxy-carbonylméthyle, acrylamidoalkyle et notamment acrylamidométhyle, méthacrylamidoalkyle, acrylamido(phényl)alkyle, méthacrylamido(phényl)alkyle, acryloxy, acryloxyalkyle et acryloxy-polyoxyéthylène, avec éventuellement d'autres monomères insaturés.

A titre de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet, on peut citer les composés suivants:

- le benzylidène camphre et ses dérivés substitués sur le noyau benzénique,
- l'isophtalylidène camphre et le téréphtalylidène camphre éventuellement substitués sur le noyau benzénique,
- l'acide cinnamique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alcoxy inférieurs et ses esters,
- 30 - l'acide salicylique et ses esters,
- l'acide benzoïque et ses esters,

- l'acide p-aminobenzoïque et ses dérivés alkylés sur le groupement amino et leurs esters,
- les hydroxybenzophénones éventuellement substituées,
- le dibenzoylméthane éventuellement substitué,
- le benzotriazole et les 2-arylbenzotriazoles,
- les 2-arylbenzimidazoles,
- les 2-arylbenzofurannes,
- les 2-arylbenzoxazoles,
- les 2-arylindoles,
- 10 - les mono- ou diphénylcynoacrylates,
- les absorbeurs de structure coumarinique.

A titre de monomères insaturés copolymérisables avec les "monomères filtres", on peut citer les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique ou leurs esters, l'acrylamide et ses dérivés, le méthacrylamide et ses dérivés, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène, l' α -méthyl-styrène, l'isoprène, le butadiène, l'éthylène, le propylène, les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les chlorures et fluorures de vinyle, le chlorure de vinylidène,

20 la N-vinylpyrrolidone, la N-méthacryloyl D-glucosamine et les monoesters et diesters des acides maléique et fumarique.

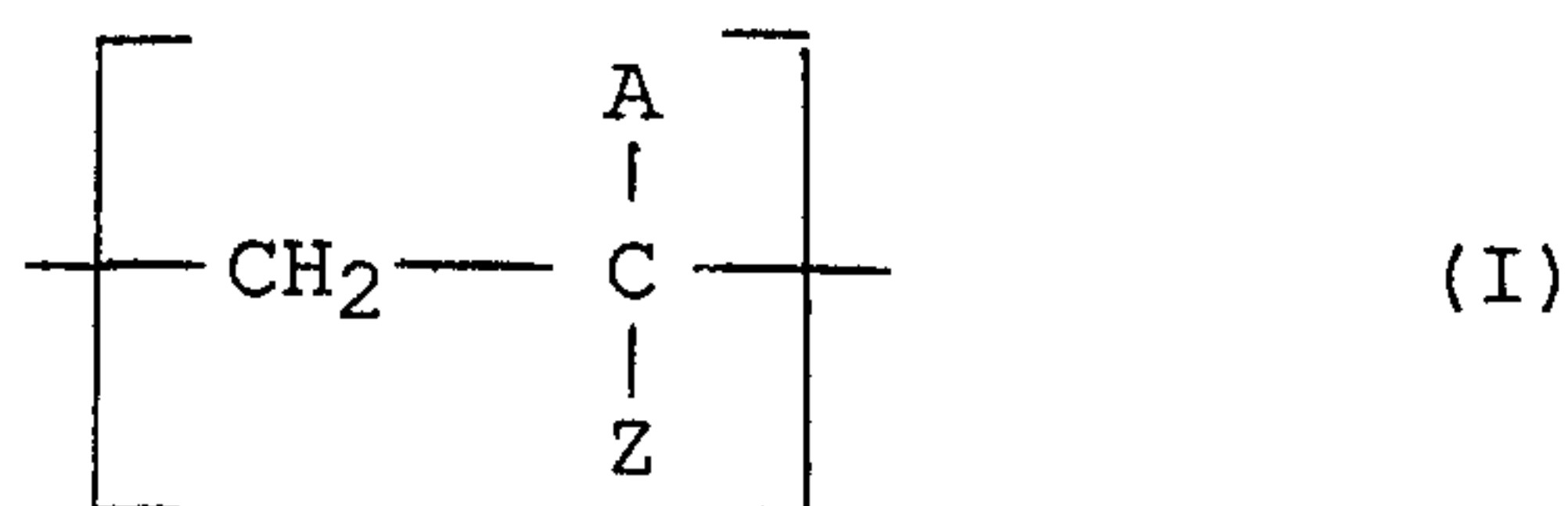
Dans la présente invention, on entendra par "polymère liposoluble" un polymère insoluble dans l'eau à une concentration supérieure à 0,1% en poids à température ambiante et soluble ou dispersible dans une huile cosmétique telle que l'adipate d'isopropyle à une concentration d'au moins 1% en poids à température ambiante.

A titre de polymères filtres à chaîne hydrocarbonée liposolubles pouvant être utilisés, selon l'invention, on

30 peut citer à titre d'exemples:

2095233

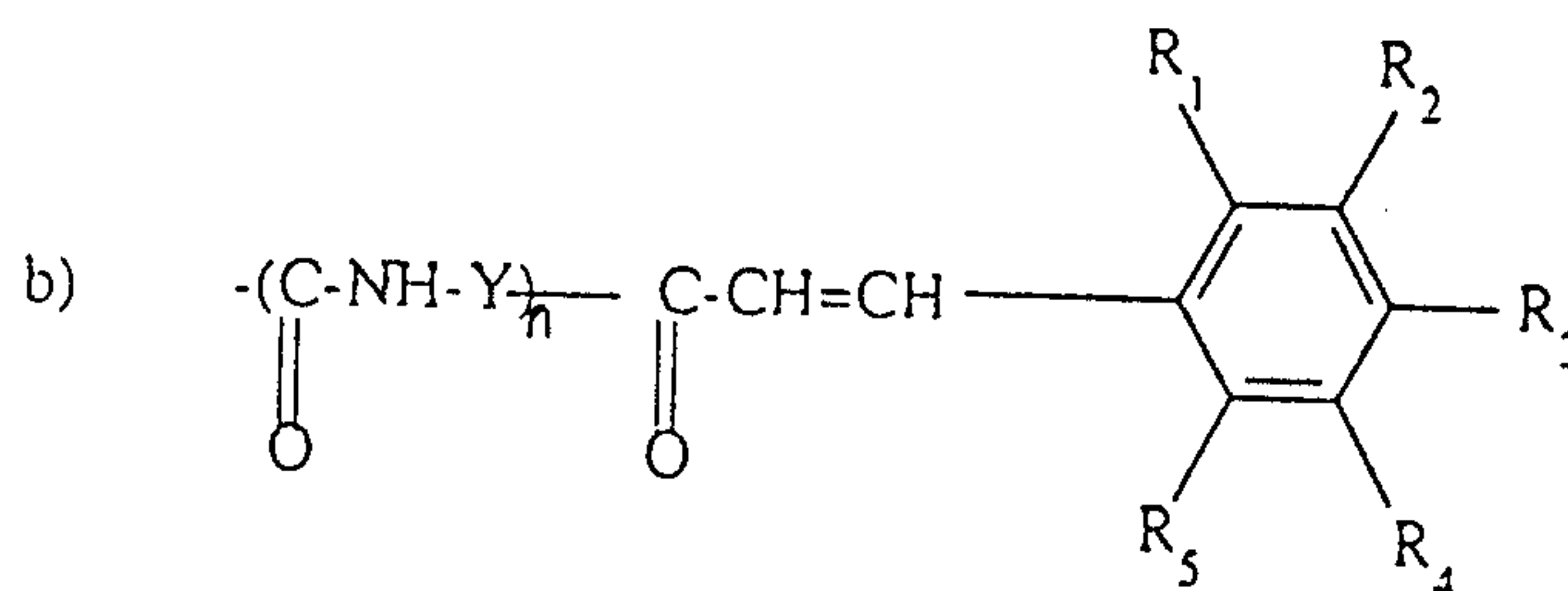
1) les polymères comportant des motifs de formule
(I):



dans laquelle:

Z désigne:

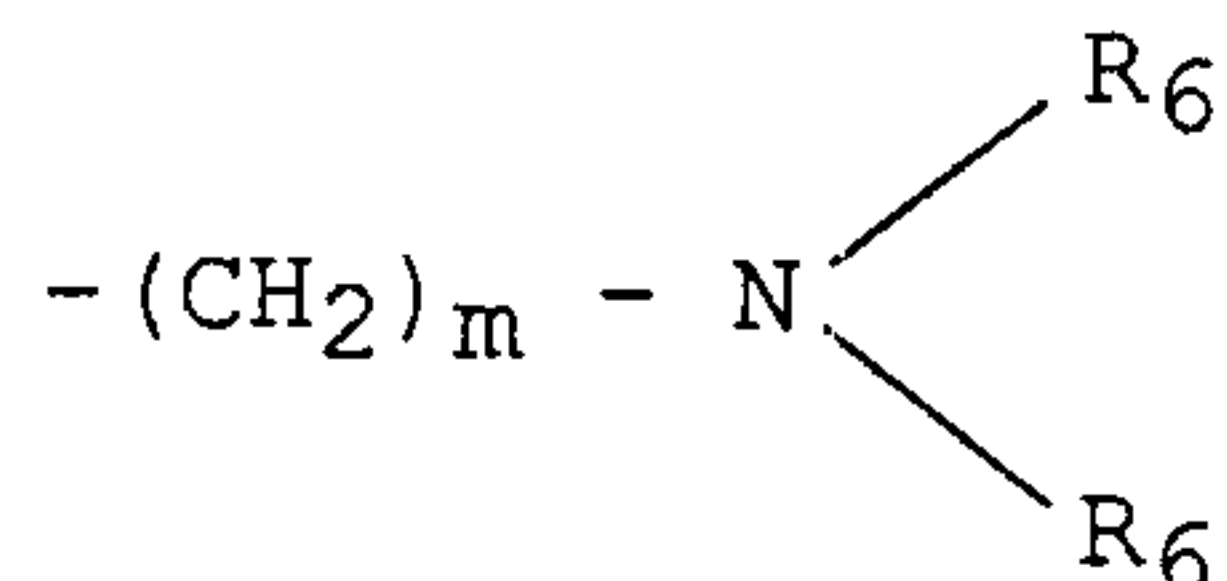
a) - CONHCH₂X, A désignant un atome d'hydrogène et
10 X désignant un groupement aromatique absorbeur d'UV, tels que
ceux décrits dans les brevets français Nos. 2 597 336,
2 237 912, 2 359 857 et 2 596 400, dans lesquels X est de
préférence choisi parmi les radicaux benzylidène camphre,
éventuellement substitués en positions 3 et 4 par un radical
alcoxy en C₁-C₁₂ ou par un radical méthylènedioxy, les
radicaux 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole éventuellement
substitués en position 5' par un radical méthyle ou tert.-
octyle, le radical 4-méthoxy 4'-tert.-butyl-dibenzoylméthane,
les radicaux 4-hydroxybenzophénone, 2-hydroxybenzophénone
20 éventuellement substitués par un groupement méthoxy en
position 4, les radicaux dérivés de 4-hydroxycoumarine et 7-
hydroxycoumarine;



où

n est 0 ou 1; lorsque n = 0, A représente un atome
30 d'hydrogène; lorsque n = 1, A représente un atome d'hydrogène
ou un radical méthyle;

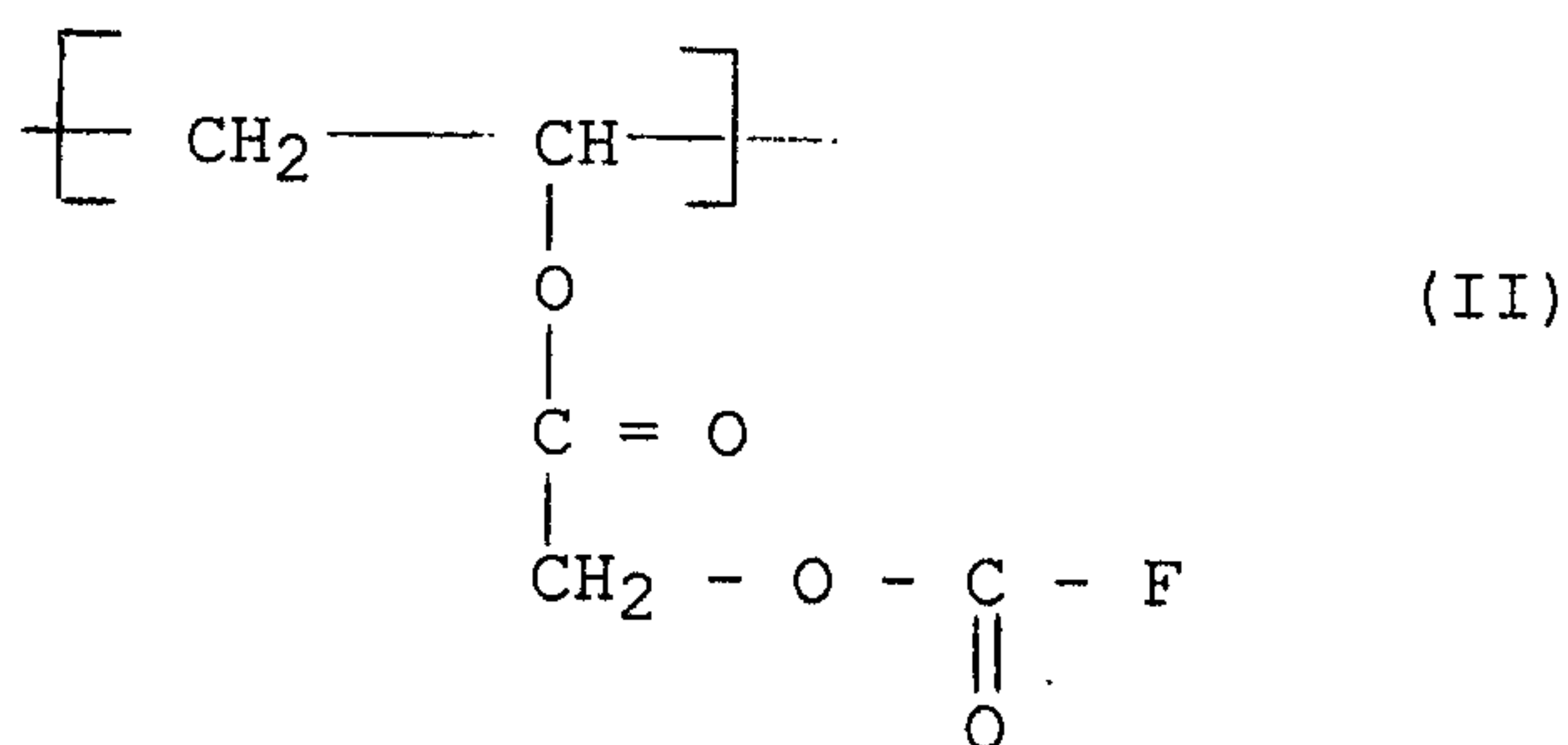
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical dialkylamino ou dialkylaminoalkyle de formule:



dans laquelle m est 1 à 3 et R_6 représente un radical méthyle ou éthyle, lesdits radicaux étant éventuellement quaternisés à l'aide d'un agent de quaternisation choisi dans le groupe constitué par le chlorure de méthyle, le bromure de dodécyle, le sulfate de diméthyle et l'acide chloroacétique;

Y est nul ou désigne $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $>CH-CH_2-CH(CH_3)_2$, $>CH-CH_2-C_6H_5$, ou $-C(CH_3)_2-CH_2-$; ces polymères étant décrits dans le brevet français No. 2 617 399;

2) les polymères dérivés d'acétate de vinyle comportant le motif de formule (II):



dans laquelle F représente un radical absorbeur d'UV, tels que ceux décrits dans les brevets français Nos. 2 197 023 et 2 359 856; le groupement $F-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O$ est choisi de préférence

30 parmi les groupes p -dialkyl(C_1-C_4)aminobenzoate, cinna-mate éventuellement substitué par un méthoxy, salicylate,

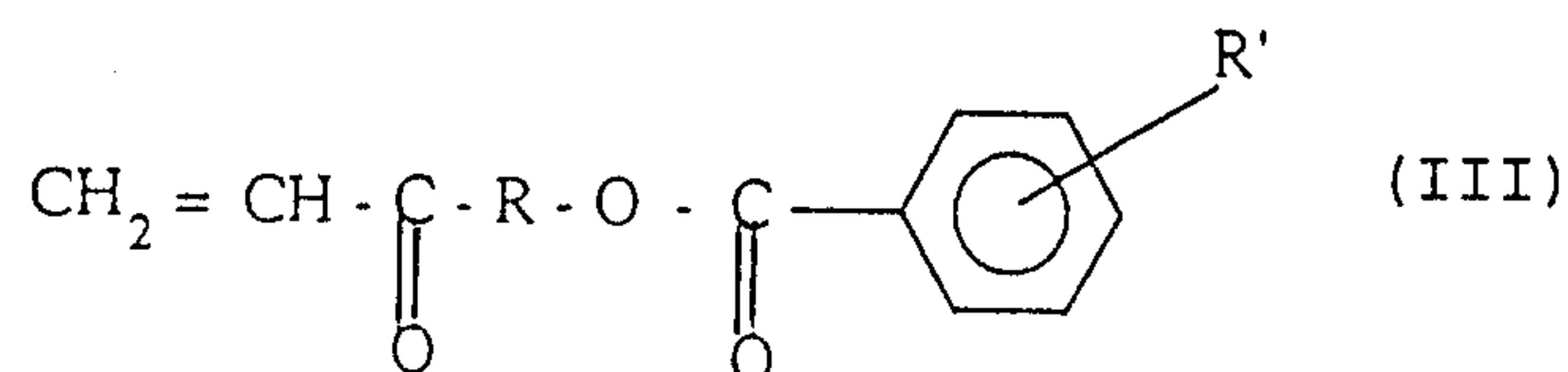
2095233

diphénylcynoacrylate et flufénate ou 3'-trifluoro-méthyldiphénylamine 2-carboxylate;

3) les copolymères de polyéthylèneimine de poids moléculaire compris entre 500 et 100 000 et de chlorure d'acide para dialkyl (C₁-C₄) aminobenzoïque tels que ceux décrits dans le brevet américain No. 3 864 473;

4) les copolymères de monomères à insaturations éthyléniques et de dérivés d'acide 4-(N,N-diallylamino)benzoïque ou ses esters tels que ceux décrits
10 dans le brevet américain No. 3 795 733;

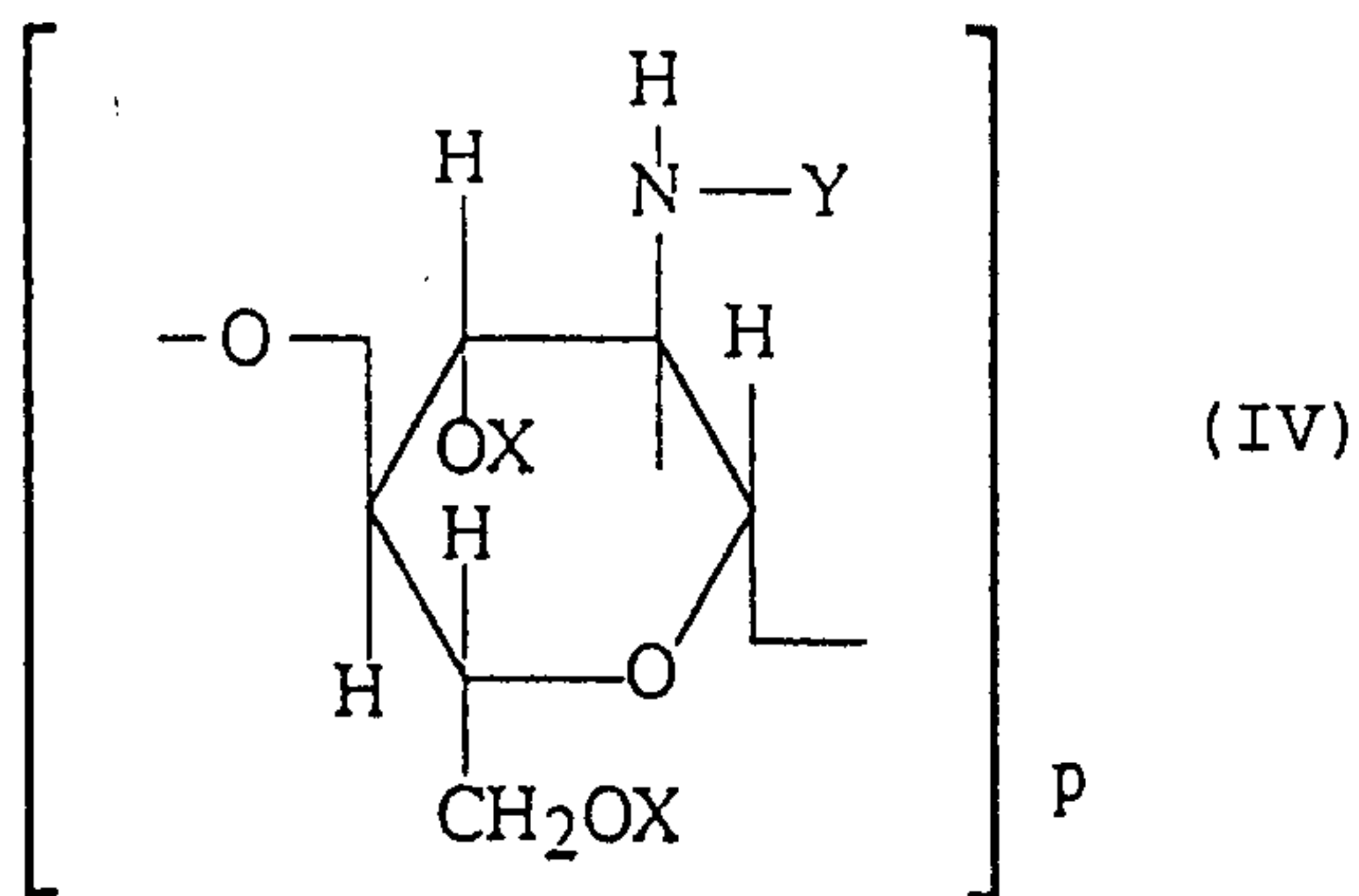
5) les produits de polymérisation des monomères de formule:



dans laquelle:

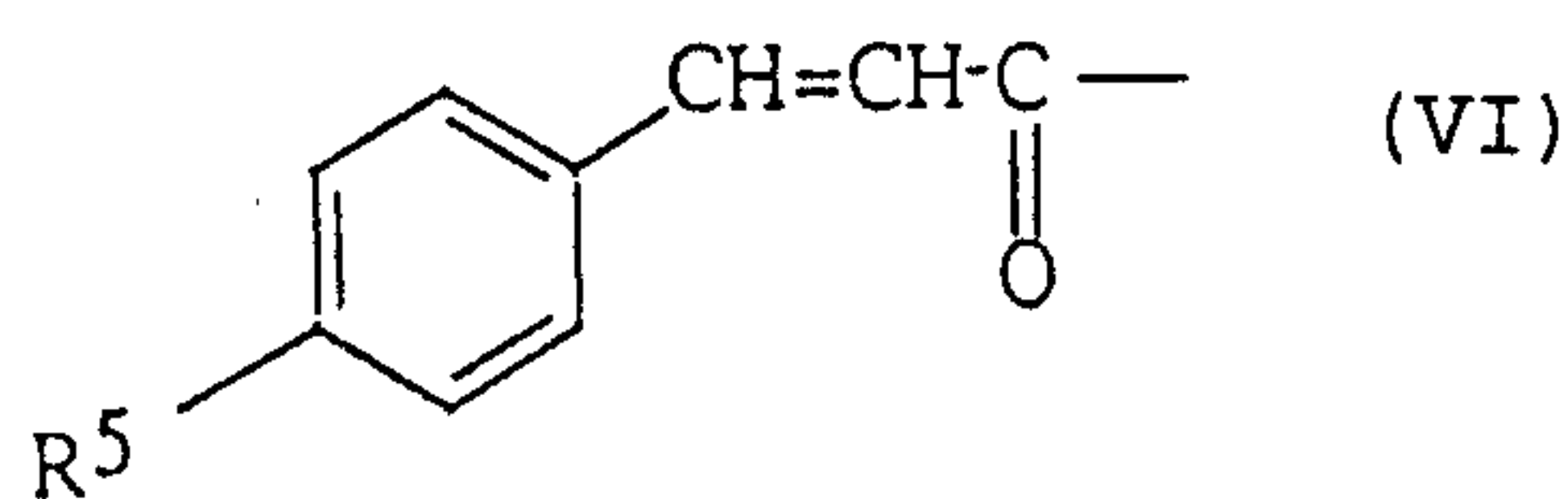
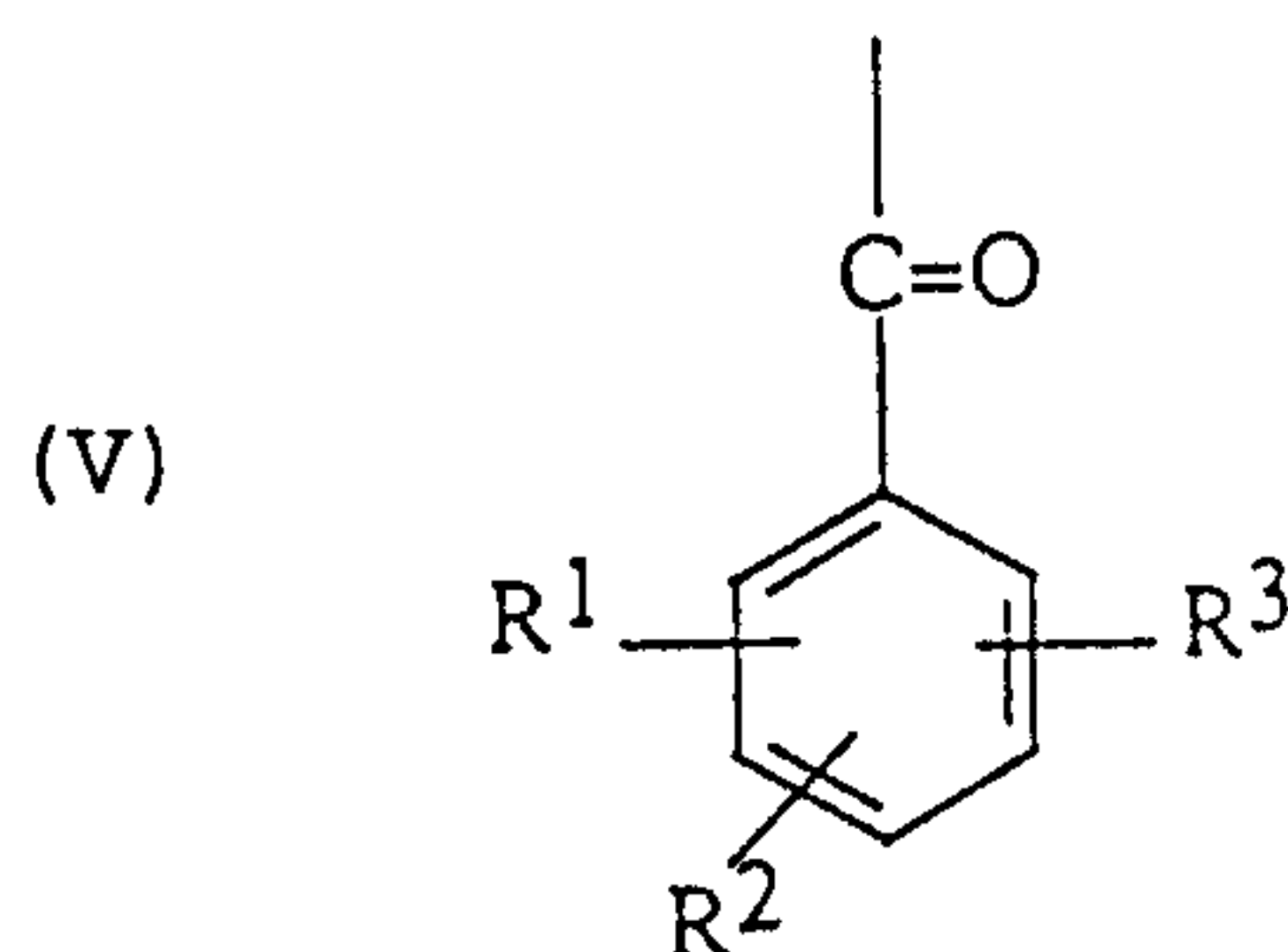
R désigne $-(\text{X})_n-\text{O}$ ou $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n$, X
20 désignant un radical divalent alkylène, arylène ou alkylarylène et n = 1 à 1000, R' désigne OH, N(R₁)₂, R₁ désignant H, alkyle, aryle ou alkylaryle, les radicaux alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, tels que ceux décrits par exemple dans la demande de brevet international No. WO 88/09783;

6) les polymères dérivés de chitine et de chitosane portant au moins un groupement absorbeur d'UV de formule:



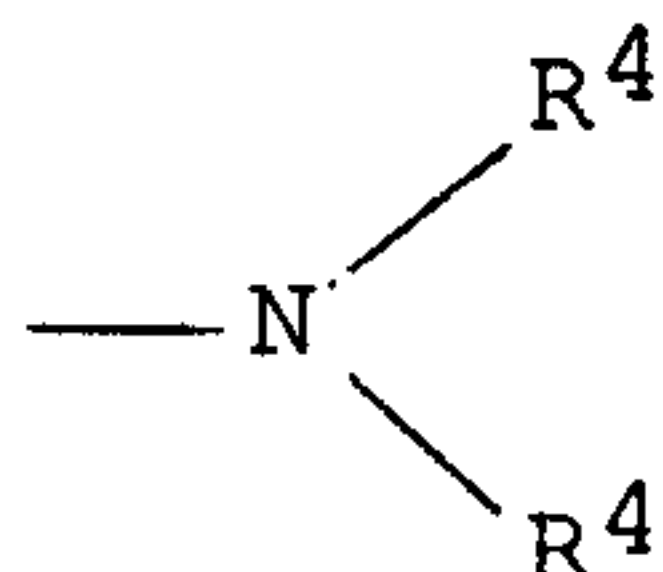
dans laquelle:

X et Y, indépendamment l'un de l'autre, désignent
 10 un atome d'hydrogène, un radical benzoyle de formule (V) ou
 un radical cinnamoyle de formule (VI), Y pouvant aussi
 désigner acétyle:

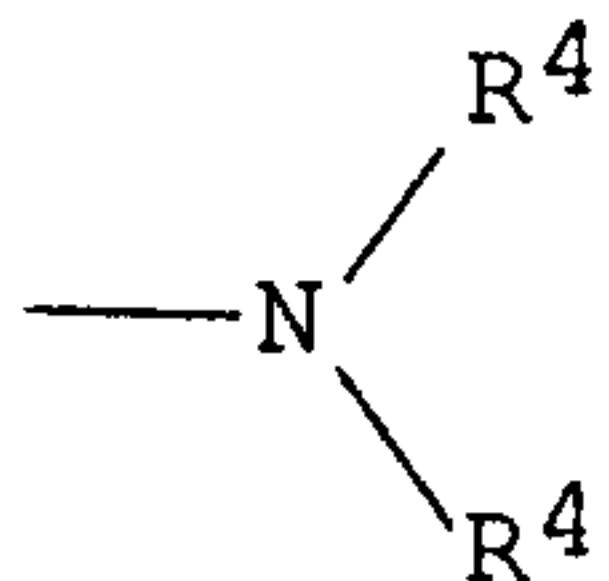


formules dans lesquelles:

R¹, R² et R³, identiques ou différents, désignent
 20 un atome d'hydrogène ou un groupe alcoxy en C₁-C₄, hydroxy ou



R⁴ désignant un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle en C₁-
 C₄, monohydroxyalkyle en C₂-C₄ ou dihydroxyalkyle en C₂-C₄
 sous réserve qu'au moins un des groupements R¹, R² ou R³ ne
 désigne pas hydrogène et qu'au plus un des groupements R¹, R²
 ou R³ désigne



R⁵ désigne alcoxy en C₁-C₄

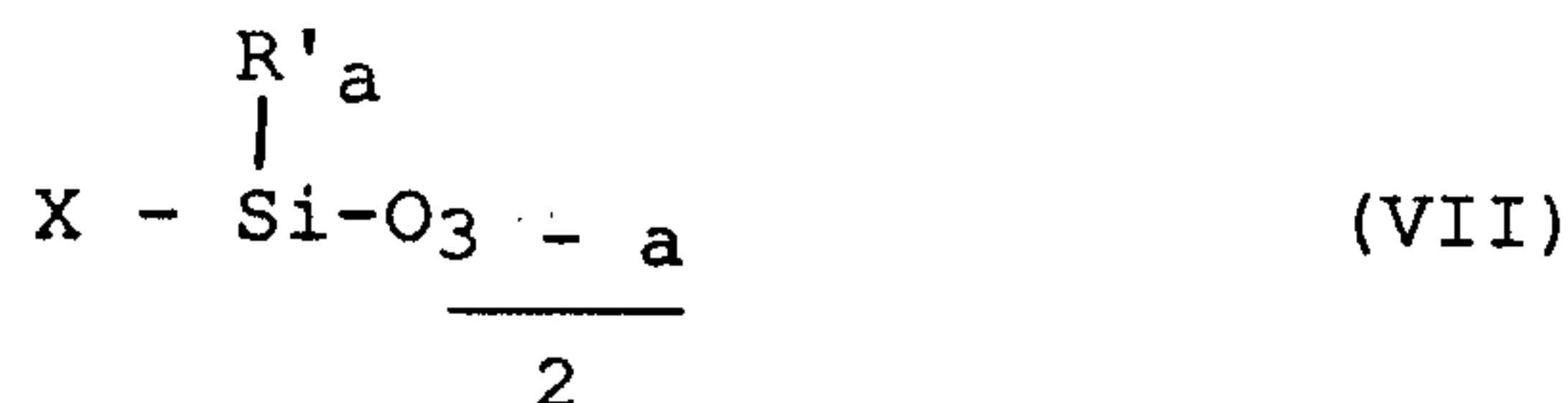
p = 3 - 20 000,

sous réserve que lorsque X désigne hydrogène, Y ne désigne ni hydrogène, ni acétyle;

de tels polymères sont décrits dans la demande de brevet allemand No. 3 912 122.

Les polymères filtres liposolubles à chaîne hydrocarbonée préférés selon l'invention sont les polyacrylamides à greffons X benzylidène camphre
10 éventuellement substitués tels que définis ci-dessus en 1)a).

Les polymères filtres à chaîne siloxanique utilisés selon l'invention sont de préférence des diorganopolysiloxanes comportant dans leur molécule au moins une unité de formule:



dans laquelle:

20 R' désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en C₁-C₃₀, un groupe hydrocarboné halogéné en C₁-C₈ ou un groupe triméthylsilyloxy;

a = 1 ou 2;

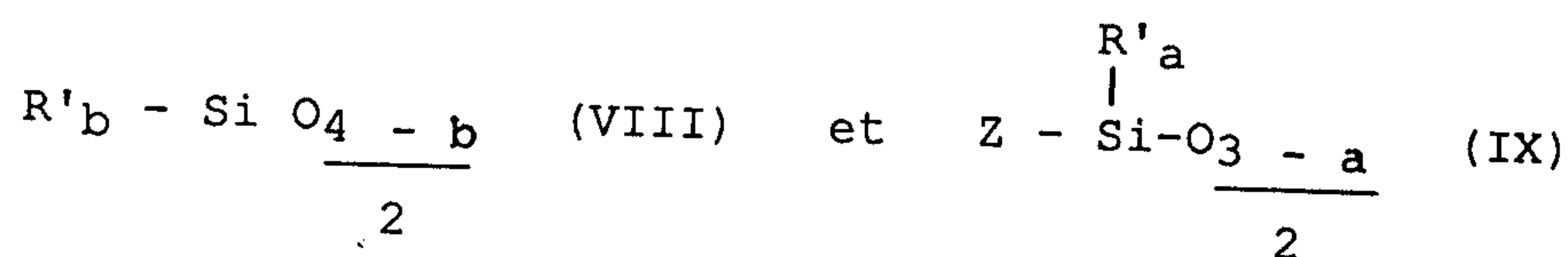
X = -A - Y

où A représente un radical divalent hydrocarboné aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfermant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, et

30 Y représente le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet.

En plus des unités de formule (VII), le diorganopolysiloxane peut comporter des unités de formules:

2095233



dans lesquelles:

R' et a ont la même signification que dans la formule (VII);

b est un nombre entier désignant 1, 2 ou 3;

Z = - O - Y, Y ayant la même signification que dans la formule (VII).

A titre de groupe hydrocarboné, on peut citer les radicaux alkyle en C₁-C₃₀, alcényle en C₂-C₃₀, cycloalkyle ou aromatique comme phényle ou tolyle.

A titre de groupe hydrocarboné halogéné, on peut citer le radical 3,3,3-trifluoropropyle.

Dans le diorganopolysiloxane constitué de motifs (VII) et éventuellement (VIII) et (IX), au moins 40% en nombre des radicaux R' sont des radicaux méthyle. Le nombre total des unités (VII), (VIII) et (IX) est de préférence inférieur ou égal à 250 et est compris en particulier entre 2 et 50.

Y représente de préférence un reste:

- benzylidène camphre éventuellement substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxyle, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆;

- benzalmalonate de dialkyle en C₁-C₈, éventuellement substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆;

- 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole portant éventuellement sur l'un des noyaux aromatiques des substituants alkyle en C₁-C₈, ou alcényle en C₂-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy, amino ou tétraalkylpipéridyle;

2095233

- dibenzoylméthane portant éventuellement des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy;
- benzophénone portant éventuellement des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy;
- benzoate substitué par des radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₆, amino ou mono ou di(C₁-C₆alkyl)amino.

De tels polymères filtres à chaîne siloxanique sont décrits dans les demandes de brevet européen Nos. 0 335 777, 0 392 882, 0 388 218, 0 392 883, 0 383 655 et 0 389 337 et
10 dans les brevets français Nos. 2 550 787 et 2 657 351 et dans les brevets américains Nos. 4 696 969, 4 554 369, 4 562 278, 3 513 184 et 4 859 759.

Les silicones filtres préférées pour être utilisées selon l'invention sont celles dans lesquelles le radical Y désigne un reste benzylidène camphre ou 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole éventuellement substitué tel que défini ci-dessus.

La concentration en nanopigments dans les compositions selon l'invention est comprise entre 0,1 et 15%
20 en poids, et de préférence entre 0,5 et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le ou les polymères filtres sont présents à une concentration totale comprise entre 0,1 et 15% en poids, et de préférence entre 0,5 et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le rapport en poids nanopigment(s)/polymère(s) filtre(s) est avantageusement compris entre 0,1 et 10 et de préférence entre 0,5 et 5.

La composition cosmétique de l'invention peut être
30 utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain

2095233

ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

Cette composition peut se présenter en particulier sous forme de lotion, de lotion épaissie, de gel, d'huile, de dispersion vésiculaire, de crème, de lait, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés tels que des corps gras, des solvants
10 organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des filtres solaires UV-A, UV-B, ou à bande large, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des tensio-actifs, des charges, des séquestrants, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants, des colorants, des pigments d'oxydes métalliques de granulométrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm comme les oxydes de fer, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

20 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leur mélange, les acides gras, les alcools gras, la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée.

Les huiles sont choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin, les huiles de silicone et les isoparaffines.

Les cires sont choisies parmi les cires animales,
30 fossiles, végétales, minérales ou de synthèse. On peut citer notamment les cires d'abeille, les cires de Carnauba, de

2095233

Candelila, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines, les cires et résines de silicone.

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

Les émulsions peuvent contenir en outre des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, cationiques ou amphotères.

Elle peut se présenter aussi sous forme de dispersion vésiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, préparée selon des procédés connus. On peut, par exemple, faire gonfler les lipides dans une solution aqueuse pour former des sphérules dispersées dans le milieu aqueux comme décrit dans l'article BANGHAM, STANDISH &
20 WATKINS, J. mol. Biol., 13, 238 (1965) ou dans les brevets français Nos. 2 315 991 et 2 416 008 de la Demanderesse.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, de lotion ou gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou
30 de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

2095233

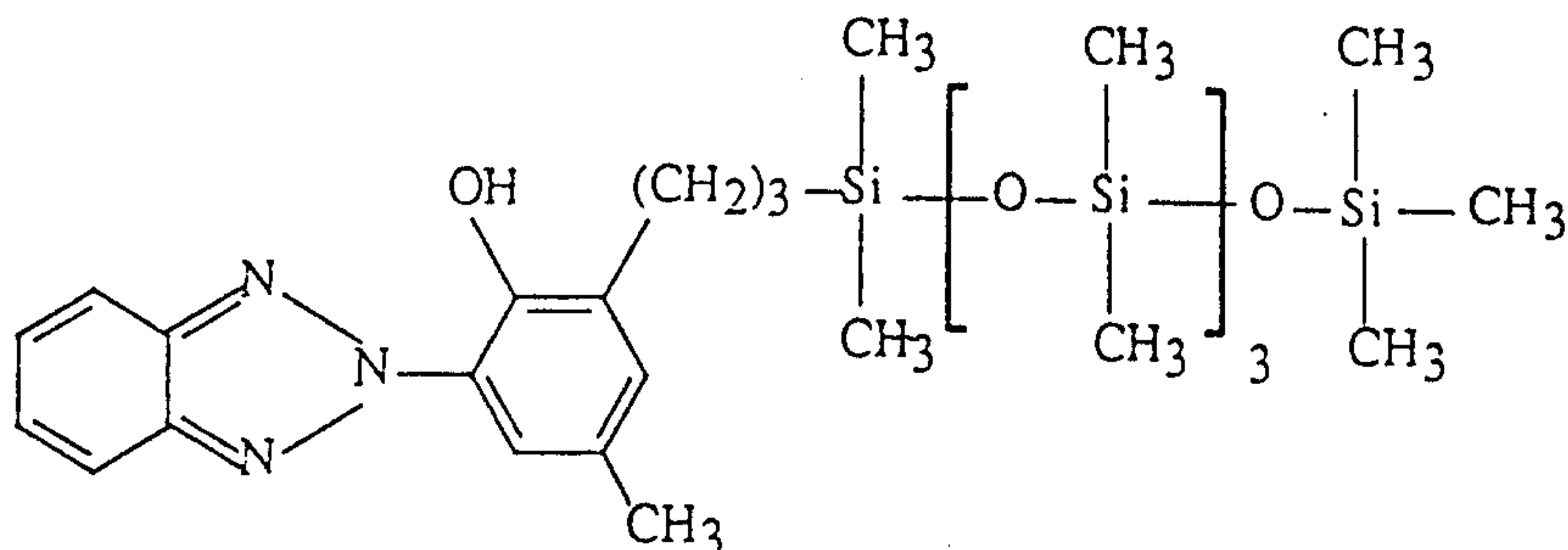
Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encre appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide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

L'invention sera mieux illustrée par les exemples
10 non limitatifs ci-après.

EXEMPLE 1

On prépare une crème solaire de composition suivante:

- Oxyde de titane enrobé d'oxyde de fer
et de stéarate de fer (diamètre moyen 15 nm)
vendu sous la marque de commerce
MICRO TITANIUM DIOXIDE MT 100 F par
la société TAYCA 5 g
- Polydiméthylsiloxane à greffon 2-
20 (3'-triméthylène-5'-méthyl-2'-hydroxyphényl)
benzotriazole de formule: 5 g



selon l'exemple 1 de la demande de brevet européen
30 No. 0 388 218

- Mélange de stéarate de glycérol et de

2095233

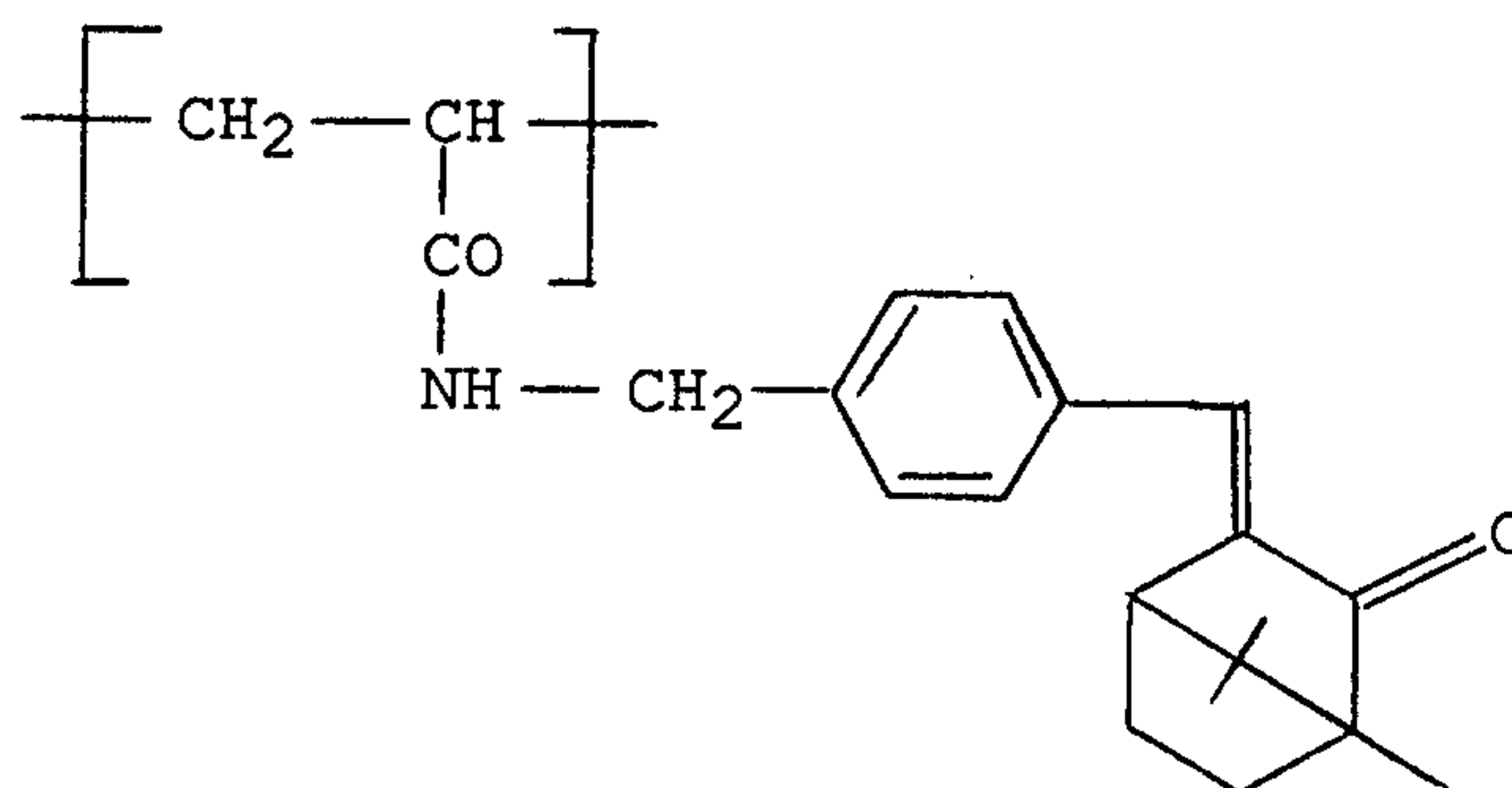
	stéarate de polyéthylène glycol à 100 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de commerce ARLACEL 165 par la société ICI	1	g
	- Acide isostéarique	2	g
	- 2-octyldodécanol	15	g
	- Alcool stéarylique	1	g
	- Glycérine	3	g
	- Sorbitol en solution aqueuse à 70% de MA	1,4	g MA
10	- Acide polyacrylique réticulé vendu sous marque de commerce CARBOPOL 940 par la société GOODRICH	0,3	g
	- Triéthanolamine	0,4	g
	- Conservateurs, antioxydant	qs	
	- Parfum	qs	
	- Eau	qsp	100 g

EXEMPLE 2

On prépare une crème solaire de composition suivante:

20	- Oxyde de titane enrobé d'oxyde de fer et de stéarate de fer (diamètre moyen 15 nm) vendu sous la marque de commerce MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100F par la société TAYCA	5	g
	- Poly(4'-acrylamidométhyl-3-benzylidène-camphre) de l'exemple 1 du brevet français No. 2 597 336 constitué d'unités:		

2095233



5 g

- Mélange de stéarate de glycérol et de stéarate de polyéthylène glycol à 100 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de commerce ARLACEL 165 par la société ICI 1 g
- Acide isostéarique 2 g
- 2-octyldodécanol 15 g
- Alcool stéarylique 1 g
- Glycérine 3 g
- Sorbitol en solution aqueuse à 70% de MA 1,4 g MA
- Acide polyacrylique réticulé vendu sous la marque de commerce CARBOPOL 940 par la société GOODRICH 0,3 g
- 20 - Triéthanolamine 0,4 g
- Conservateurs, antioxydant qs
- Parfum qs
- Eau qsp 100 g

EXEMPLE 3

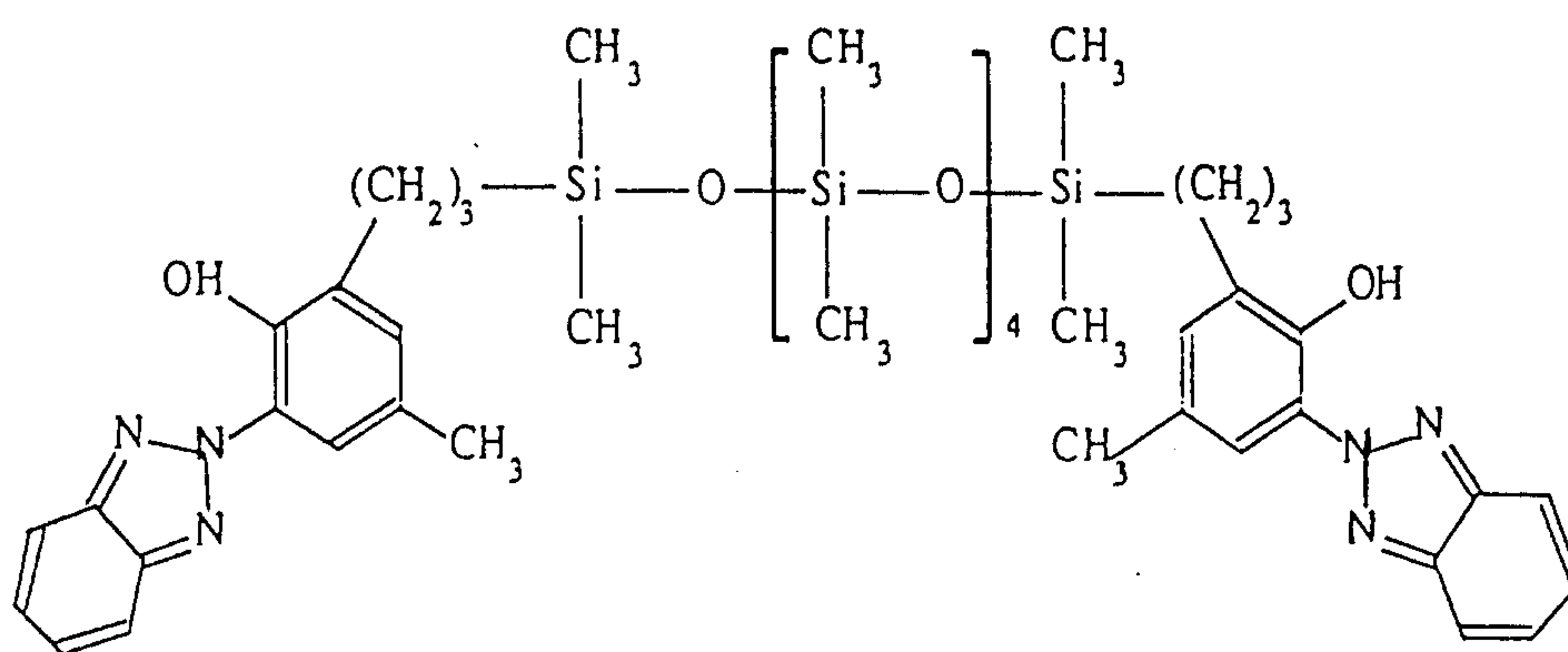
On prépare une émulsion solaire H/E de composition suivante:

- Mélange de stéarate de glycérol et de stéarate de polyéthylèneglycol à 100 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de commerce ARLACEL 165 par la société ICI 2 g
- 30 - Huile de vaseline 8 g

2095233

- Acide stéarique 2 g
- Lanoline 2 g
- Alcool stéarylique 1 g
- Polydiméthylsiloxane à greffons 2-(3'-
triméthylène-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)
benzotriazole selon la demande de brevet
européen No. 0 392 883 2 g

10



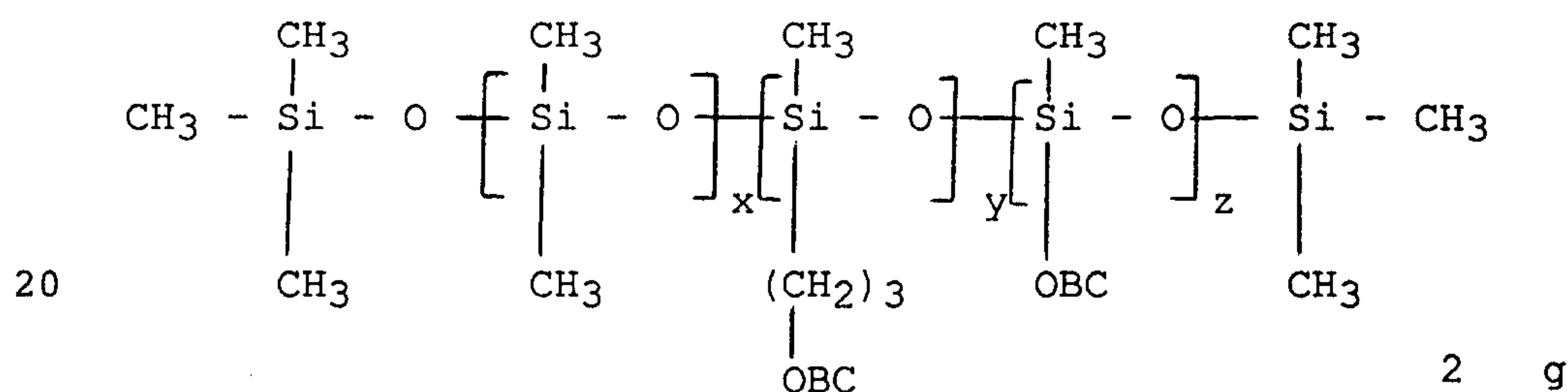
- Glycérine 3 g
- Sorbitol en solution aqueuse à 70% de MA 1,4 g MA
- Hydroxyéthylcellulose modifiée par une
chaîne cétyle vendue sous la marque de
commerce NATROSOL PLUS GRADE 330 CS par
la société AQUALON 0,5 g
- Hexadécylphosphate de potassium 0,5 g
- Acétate de sodium monohydraté 0,2 g
- Oxyde de cérium colloïdal vendu en
solution aqueuse à 20% de MA par la
société RHONE POULENC sous la marque de
commerce COLLOIDAL CERIUM OXIDE 2 g MA
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

2095233

EXEMPLE 4

On prépare une émulsion solaire H/E de composition suivante:

- Mélange de stéarate de glycérol et de stéarate de polyéthylèneglycol à 100 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de commerce ARLACEL 165 par la société ICI 2 g
- Huile de vaseline 8 g
- Acide stéarique 2 g
- 10 - Lanoline 2 g
- Alcool stéarylique 1 g
- Mélange de polydiméthylsiloxanes à greffons 4'-triméthylèneoxy 3- benzylidène camphre et 4'-oxy 3-benzylidène camphre, préparé selon la demande de brevet européen No. 0 335 777, ayant pour formule:



constitué d'environ:

- 55% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 20 ,
 $y = 1$ à 4 , $z = 0$
- 5% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 21 ,
 $y = 0$, $z = 1$ à 4
- 40% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 16 ,
 $y = 1$ à 3 , $z = 1$ à 3 ,
BC désignant le radical 3-benzylidène camphre
- 30 - Glycérine 3 g
- Sorbitol en solution aqueuse à 70% de MA 1,4 g MA

2095233

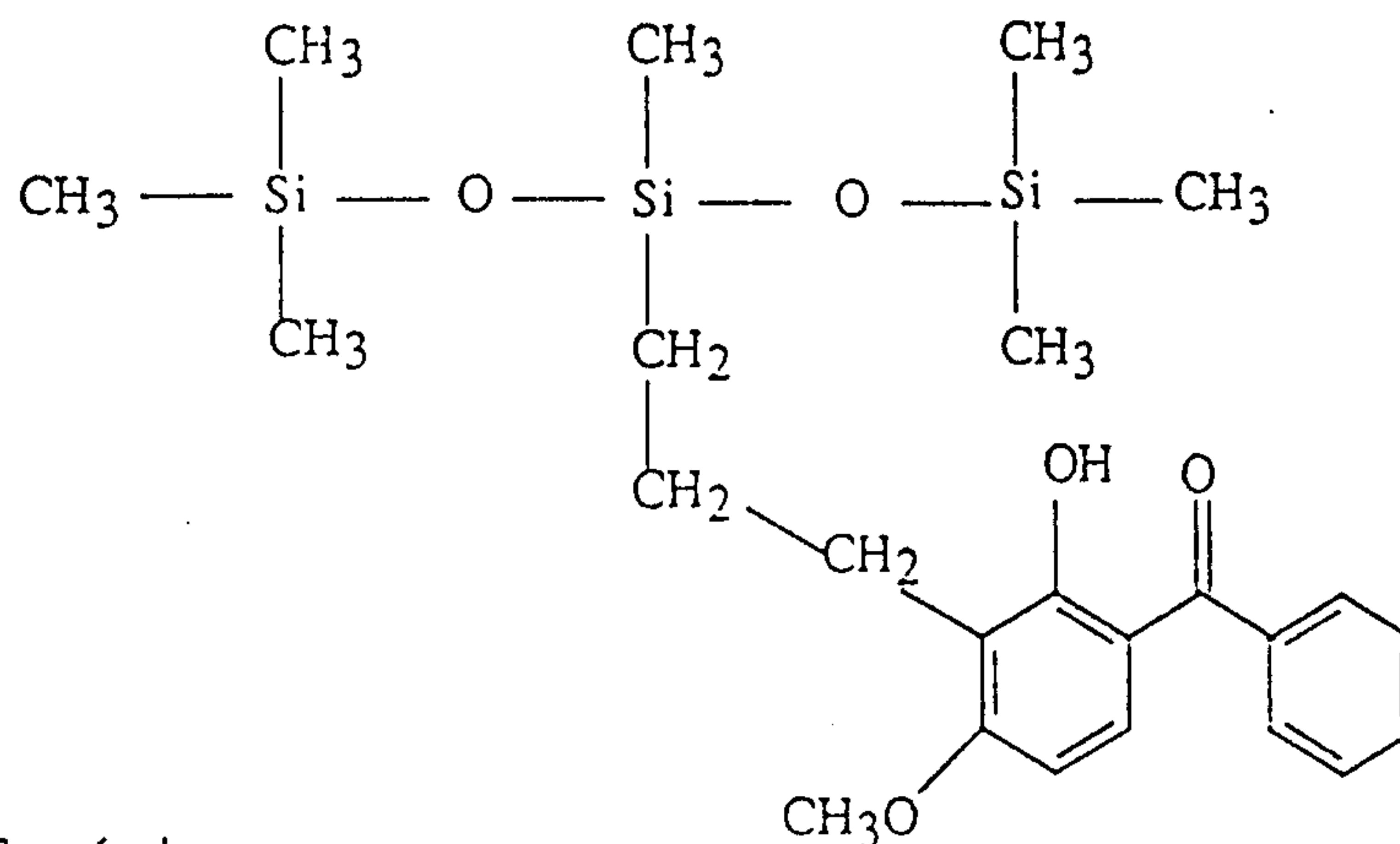
- Hydroxyéthylcellulose modifiée par une chaîne cétyle vendue sous la marque de commerce NATROSOL PLUS GRADE 330 CS par la société AQUALON 0,5 g
- Hexadécylphosphate de potassium 0,5 g
- Acétate de sodium monohydraté 0,2 g
- Oxyde de titane enrobé d'oxyde de fer et de stéarate de fer (diamètre moyen 15 nm) vendu sous la marque de commerce MICROTITANIUM
- 10 DIOXIDE MT 100F par la société TAYCA 2,5 g
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

EXEMPLE 5

On prépare une émulsion solaire H/E de composition suivante:

- Mélange de stéarate de glycérol et de stéarate de polyéthylèneglycol à 100 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de commerce ARLACEL 165 par la société ICI 2 g
- 20 - Huile de vaseline 8 g
- Acide stéarique 2 g
- Lanoline 2 g
- Alcool stéarylique 1 g
- Polydiméthylsiloxane à greffon dérivé de benzophénone de formule: 2 g

2095233



- Glycérine 3 g
- 10 - Sorbitol en solution aqueuse à 70% de MA 1,4 g MA
- Hydroxyéthylcellulose modifiée par une chaîne cétyle vendue sous la marque de commerce NATROSOL PLUS GRADE 330 CS par la société AQUALON 0,5 g
- Hexadécylphosphate de potassium 0,5 g
- Acétate de sodium monohydraté 0,2 g
- Oxyde de zinc vendu sous la marque de commerce ULTRAFINE ZINC OXIDE POWDER par la société SUMITOMO 2 g
- 20 - Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

EXEMPLE 6

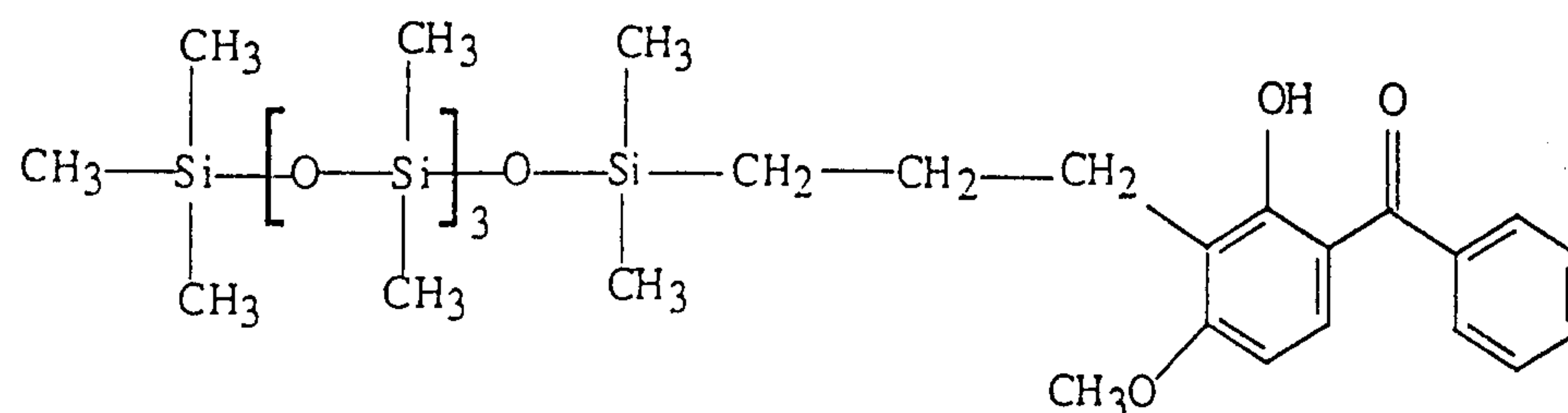
On prépare un gel crème de composition suivante:

- Glycérine 3 g
- Huile de vaseline 5 g
- Emulsion huile-dans-eau de copolymère réticulé d'acrylamide/2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonate de sodium, vendue par la société SEPPIC sous la marque de commerce SEPIGEL
- 30 305 à 40% de MA en copolymère 1,2 g MA en copolymère

2095233

- Oxyde de titane enrobé d'oxyde de fer
et de stéarate de fer (diamètre moyen 15 nm)
vendu sous la marque de commerce
MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F par la
société TAYCA 1,33 g
- Polydiméthylsiloxane à greffon dérivé
de benzophénone de formule: 2,67 g

10



selon la demande de brevet français No. 2 657 351

- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthyl-
cyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclo-
pentasiloxane (87%), vendu sous la marque
de commerce Q2-1401 par la société
DOW CORNING 5 g
- Polyméthacrylate de méthyle en poudre
(15 μ) vendu sous la marque de commerce
MICROPEARL M 100 par la société SEPPIC 3 g
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

2095233

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

1. Composition cosmétique filtrante caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un nanopigment d'oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium et de fer et leurs mélanges, de diamètre moyen inférieur à 100 nm, et au moins un polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes choisi dans le groupe constitué par les polymères liposolubles à structure hydrocarbonée et les polymères à structure siloxanique.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le nanopigment d'oxyde métallique a un diamètre compris entre 5 et 50 nm.

3. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'oxyde métallique est l'oxyde de titane.

4. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment enrobé ayant subi au moins un traitement de surface de nature chimique, électronique mécano-chimique ou mécanique avec au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les aminoacides, la cire d'abeille, les acides gras, les alcools gras, les tensio-actifs anioniques, les lécithines, les sels de sodium,

2095233

potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, les alcoxydes métalliques, le polyéthylène, les silicones, les protéines, les alcanolamines, les oxydes de silicium, les oxydes métalliques et l'hexamétaphosphate de sodium.

5. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment enrobé d'un alcoxyde de titane ou d'aluminium.

6. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment enrobé de collagène ou d'élastine.

7. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le nanopigment d'oxyde métallique enrobé est un pigment d'oxyde de titane enrobé de silice, de silice et d'alumine, de silice et d'oxyde de fer, d'alumine et de silicone, d'alumine, d'alumine et de stéarate d'aluminium, d'alumine et de laurate d'aluminium, d'oxyde de fer et de stéarate de fer, d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc, de silice et d'alumine et de silicone, de silice et d'alumine et de stéarate d'aluminium et de silicone, de triéthanolamine, d'acide stéarique ou d'hexamétaphosphate de sodium.

8. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobé de silice.

2095233

9. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone.
10. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de glycérine.
11. Composition cosmétique selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisée par le fait que le nanopigment d'oxyde métallique est présent dans une proportion de 0,1 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.
12. Composition cosmétique selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisée par le fait que le nanopigment d'oxyde métallique est présent dans une proportion de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.
13. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les polymères à structure polyéthylénique éventuellement substituée, de polyéthylèneimine, de chitine ou de chitosane, sur lesquels sont greffées des molécules absorbant le rayonnement

2095233

ultraviolet par l'intermédiaire d'une fonction ester, amide, éther, thioéther, sulfonyle ou acyle.

14. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les polymères résultant de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet portant un groupement insaturé choisi dans le groupe constitué par les radicaux allyle, vinyle, acrylamide, méthacrylamide, vinyloxycarbonyl-méthyle, acrylamidoalkyle, méthacrylamidoalkyle, acrylamido(phényl)alkyle, méthacrylamido(phényl)alkyle, acryloxy, acryloxyalkyle et acryloxy-polyoxyéthylène.

15. Composition cosmétique selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le groupement insaturé est un radical acrylamidométhyle.

16. Composition cosmétique selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée résultant de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement UV portant un groupe insaturé avec d'autres monomères insaturés choisis dans le groupe constitué par les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique ou leurs esters, l'acrylamide et ses dérivés, le méthacrylamide et ses dérivés, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène, l' α -méthylstyrène, l'isoprène, le butadiène,

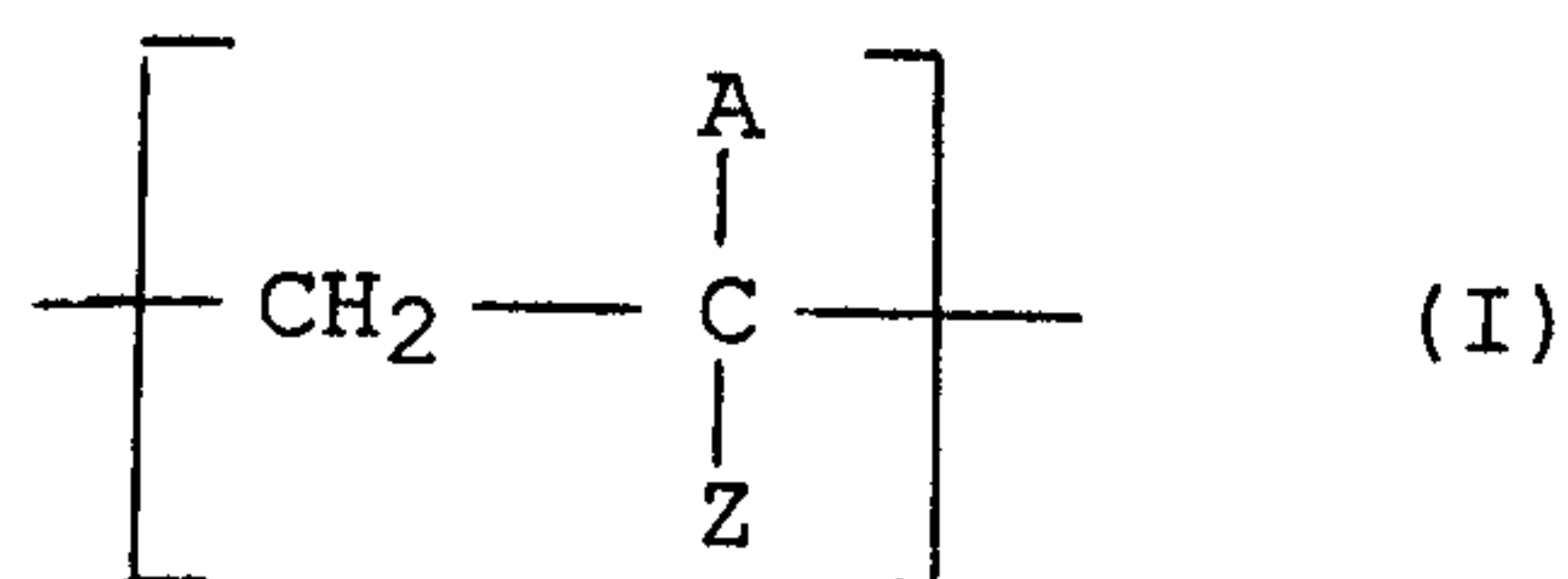
2095233

l'éthylène, le propylène, les esters vinyliques, les chlorures et fluorures de vinyle, le chlorure de vinylidène, la N-vinylpyrrolidone, la N-méthacryloyl D-glucosamine et les monoesters et diesters des acides maléique et fumarique.

17. Composition cosmétique selon la revendication 13, 14, 15 ou 16, caractérisée par le fait que les molécules absorbant le rayonnement ultraviolet sont choisies dans le groupe constitué par le benzylidène camphre, et ses dérivés substitués sur le noyau benzénique, l'isophtalylidène camphre et le téréphtalylidène camphre éventuellement substitués sur le noyau benzénique, l'acide cinnamique éventuellement substitué par au moins un groupe alcoxy inférieur et ses esters, l'acide salicylique et ses esters, l'acide benzoïque et ses esters, l'acide p-aminobenzoïque et ses dérivés alkylés sur le groupement amino et leurs esters, les hydroxybenzophénones éventuellement substituées, le dibenzoylméthane éventuellement substitué, le benzotriazole et les 2-arylbenzotriazoles, les 2-arylbenzimidazoles, les 2-arylbenzofurannes, les 2-arylbenzoxazoles, les 2-arylindoles, les mono- ou diphenylcyanoacrylates et les absorbeurs de structure coumarinique.

18. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les polymères comportant des motifs de formule (I):

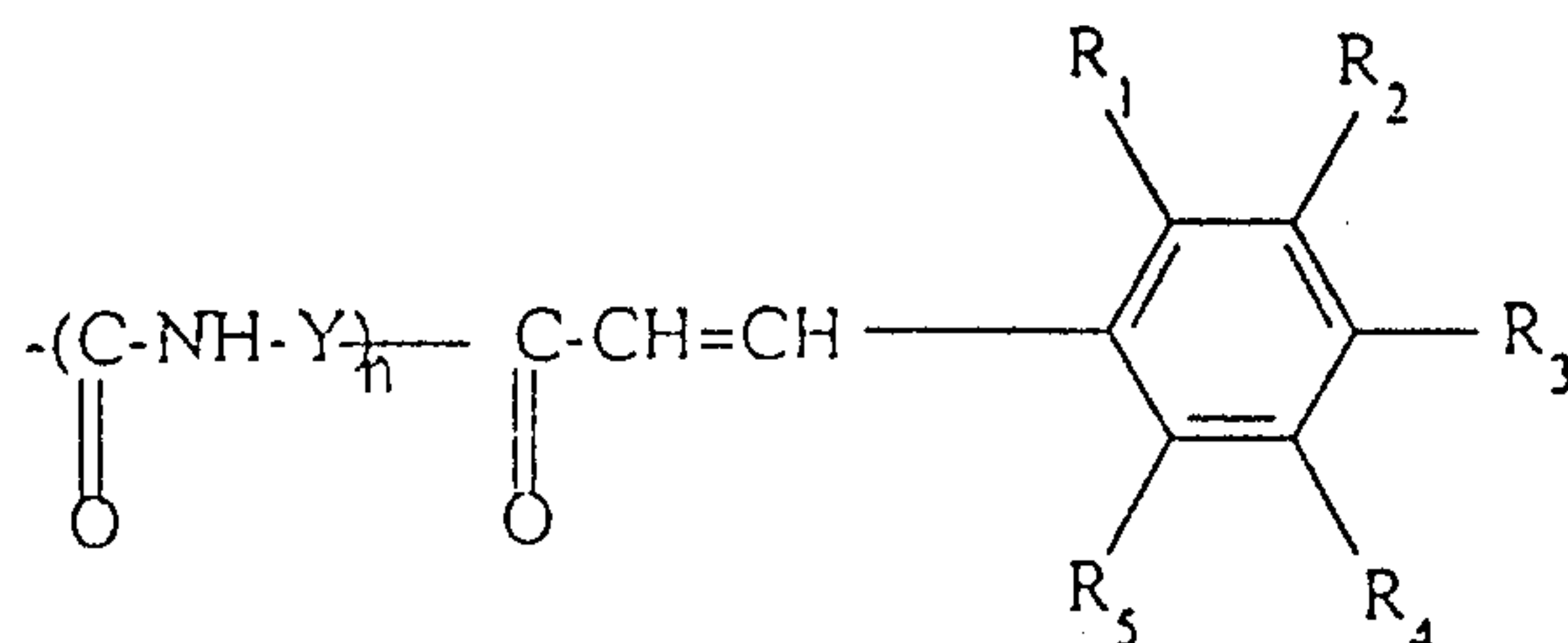
2095233



dans laquelle

Z désigne:

a) - CONHCH₂X, A désignant un atome d'hydrogène et X désignant un groupement aromatique absorbeur des rayons ultraviolets choisi dans le groupe constitué par les radicaux benzylidène camphre, éventuellement substitués en positions 3 et 4 par un radical alcoxy en C₁-C₁₂ ou par un radical méthylènedioxy, les radicaux 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole éventuellement substitués en position 5' par un radical méthyle ou tert.-octyle, le radical 4-méthoxy 4'-tert.-butyl-dibenzoylméthane, les radicaux 4-hydroxybenzophénone, 2-hydroxybenzophénone éventuellement substituée par un groupement méthoxy en position 4, et les radicaux dérivés de 4-hydroxycoumarine et 7-hydroxycoumarine;



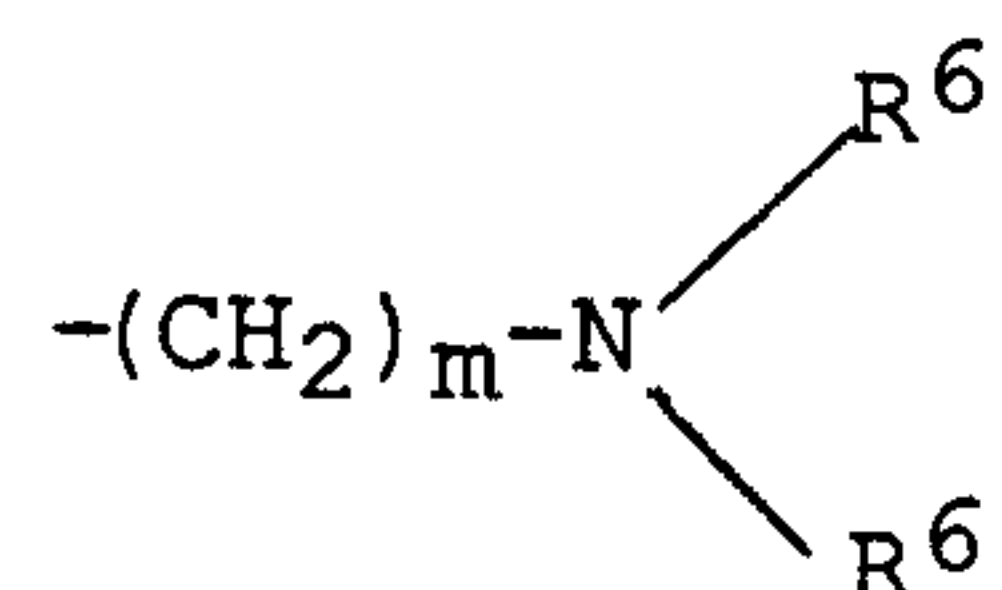
où

n est 0 ou 1; lorsque n = 0, A représente un atome d'hydrogène; lorsque n = 1, A représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un radical alcoxy

2095233

ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical dialkylamino ou dialkylaminoalkyle de formule:

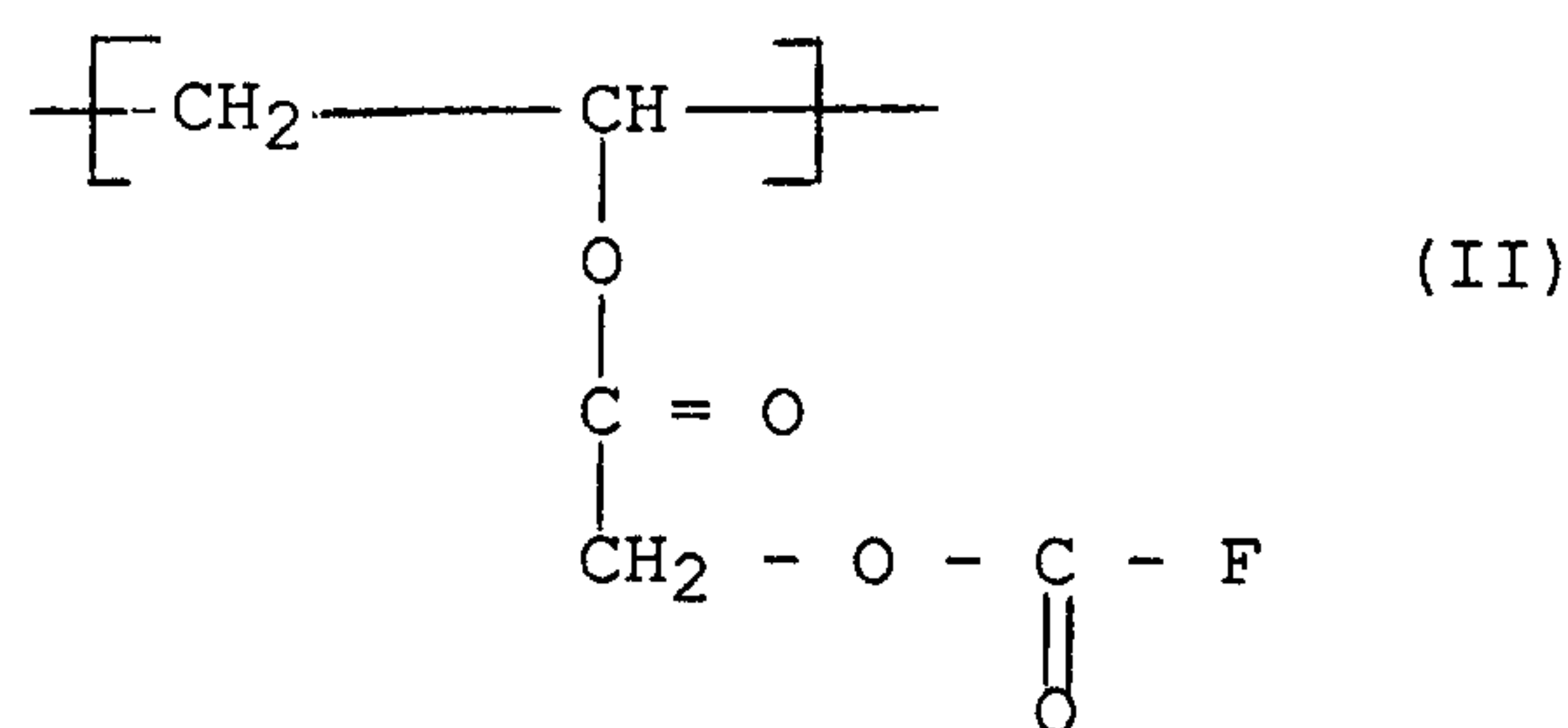


dans laquelle m est 1 à 3 et R₆ représente un radical méthyle ou éthyle lesdits radicaux étant éventuellement quaternisés à l'aide d'un agent de quaternisation choisi dans le groupe constitué par le chlorure de méthyle, le bromure de dodécyle, le sulfate de diméthyle et l'acide chloroacétique;

Y est nul ou désigne -CH₂-, -CH(CH₃)-,

>CH-CH₂-CH(CH₃)₂, >CH-CH₂-C₆H₅, ou -C(CH₃)₂-CH₂-.

19. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les polymères dérivés d'acétate de vinyle comportant le motif de formule (II):



dans laquelle F représente un radical absorbeur de rayons ultraviolets, le groupement F-C-O étant choisi dans le

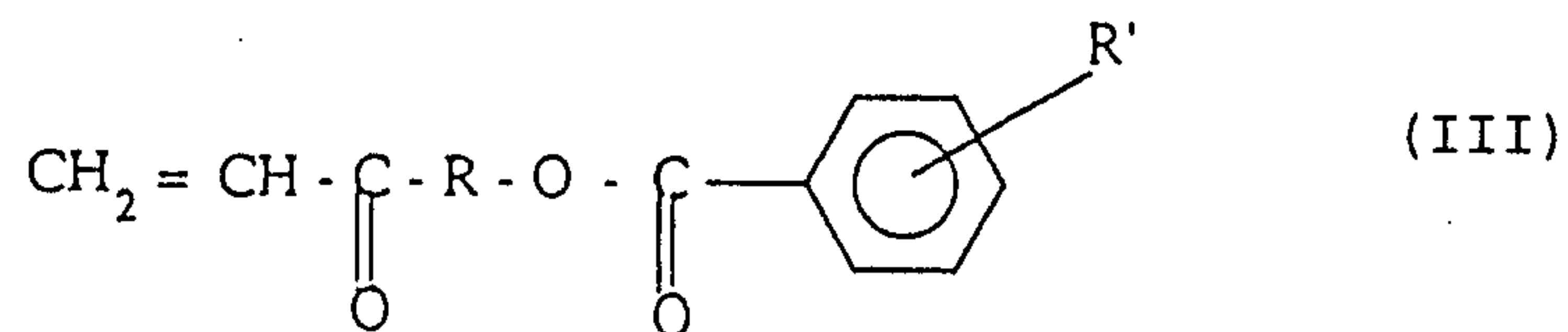
groupe constitué par les groupements p-dialkyl-(C₁-C₄)aminobenzoate, cinnamate éventuellement substitué par un méthoxy, salicylate, diphenylcyanoacrylate et flufénate ou 3'-trifluorométhyldiphénylamine 2-carboxylate.

2095233

20. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les copolymères de polyéthylèneimine de poids moléculaire compris entre 500 et 100 000 et de chlorure d'acide para diallkyl (C₁-C₄) aminobenzoïque.

21. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les copolymères de monomères à insaturations éthyléniques et de dérivés d'acide 4-(N,N-diallylamino)benzoïque ou ses esters.

22. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les produits de polymérisation des monomères de formule:



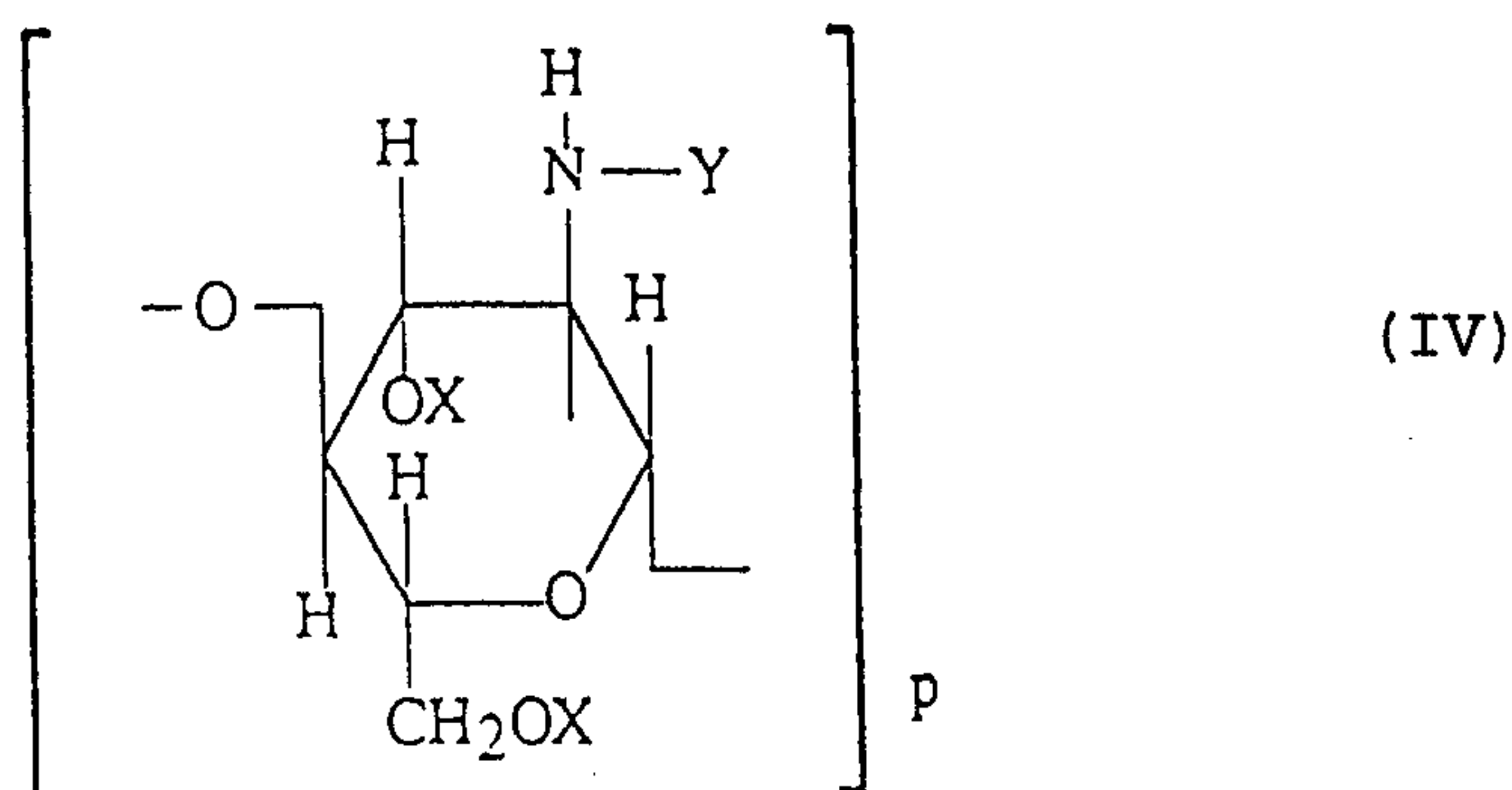
dans laquelle:

R désigne $-(\text{X})_n-\text{O}$ ou $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-$, X désignant un radical divalent alkylène, arylène ou alkylarylène et $n = 1$ à 1000,

2095233

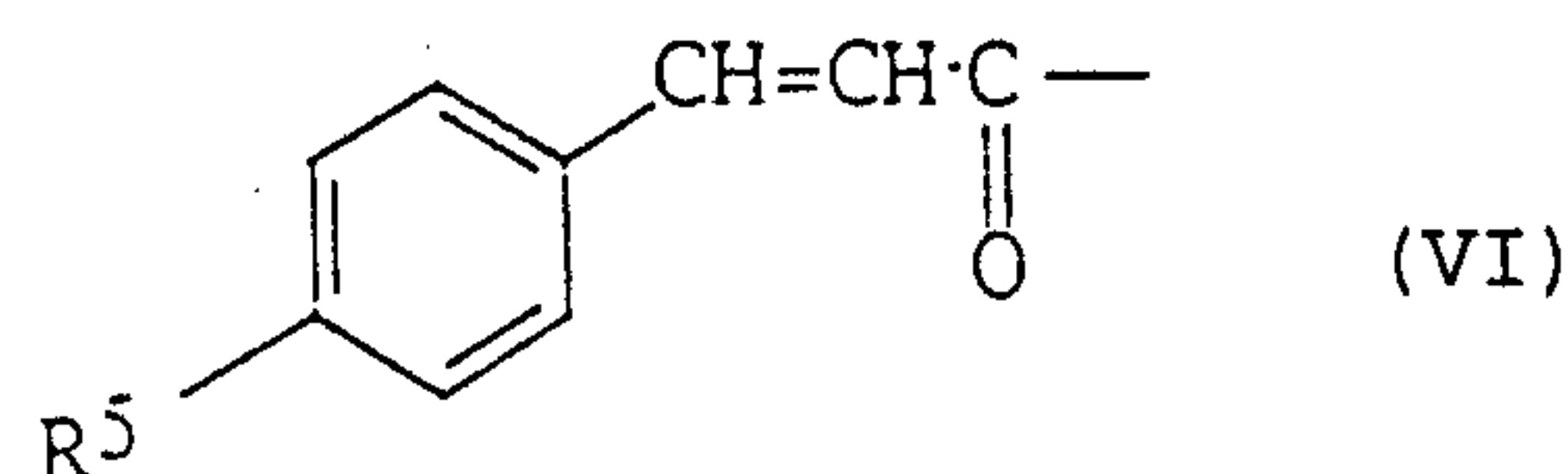
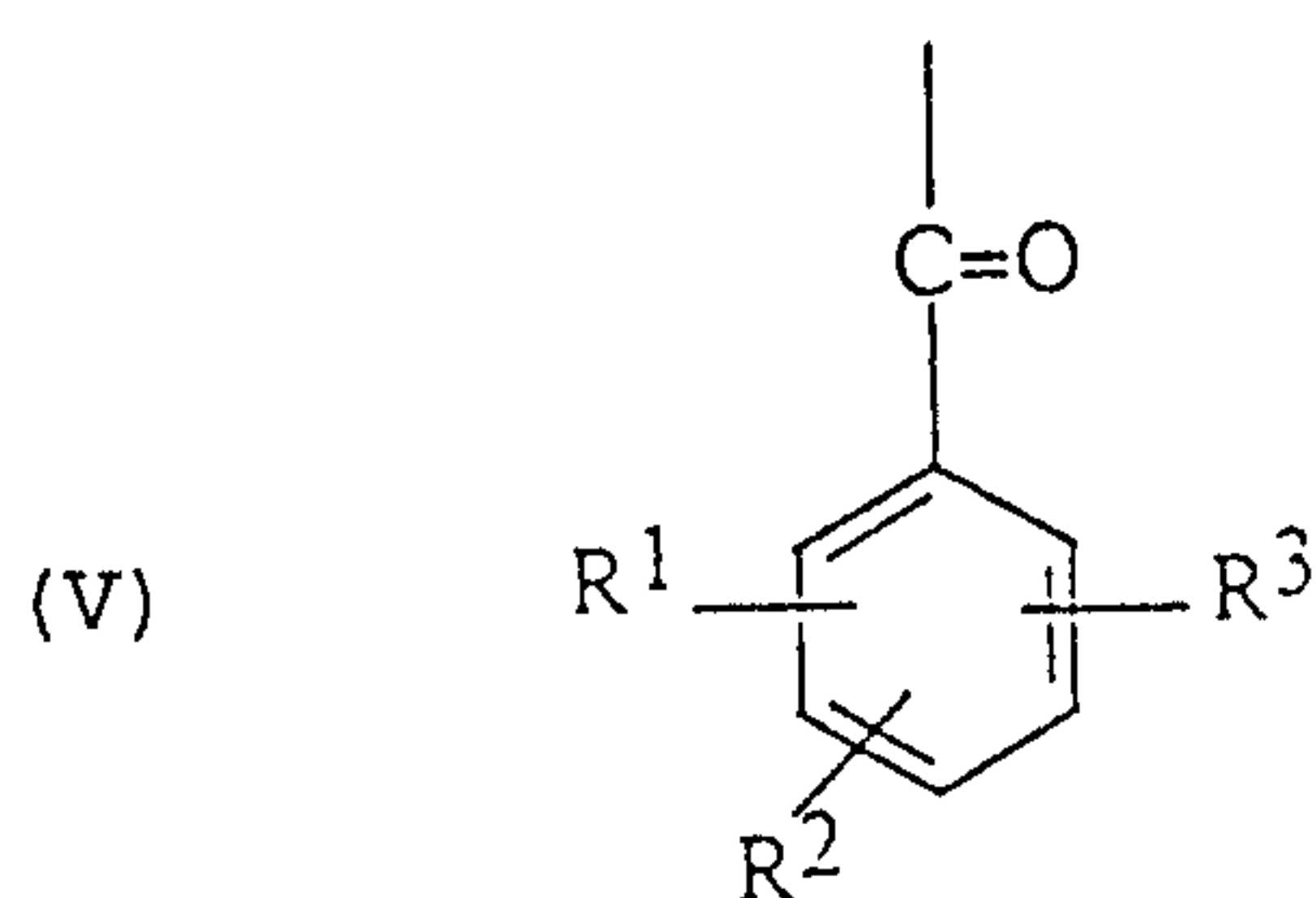
R' désigne OH, N(R₁)₂, R₁ désignant H, alkyle, aryle ou alkylaryle, les radicaux alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone.

23. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les polymères dérivés de chitine et de chitosane portant au moins un groupement absorbeur de rayons ultraviolets de formule:



dans laquelle:

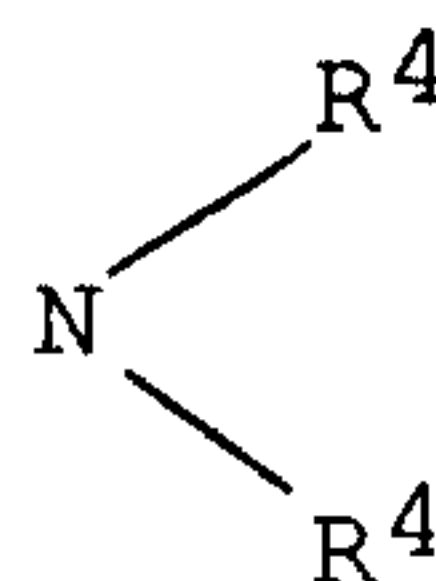
X et Y, indépendamment l'un de l'autre, désignent un atome d'hydrogène, un radical benzoyle de formule (V) ou un radical cinnamoyle de formule (VI), Y pouvant aussi désigner acétyle:



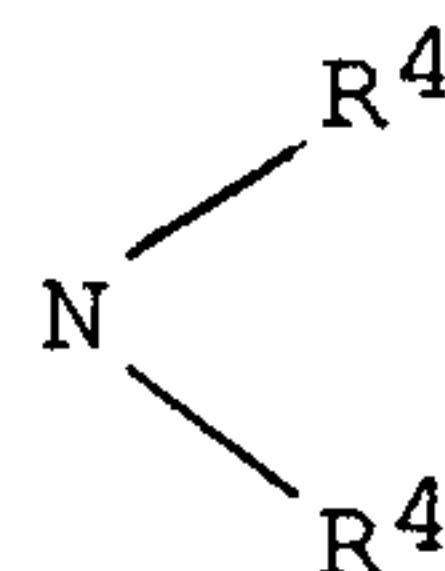
formules dans lesquelles:

R¹, R² et R³, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un groupe alcoxy en C₁-C₄, hydroxy ou

2095233



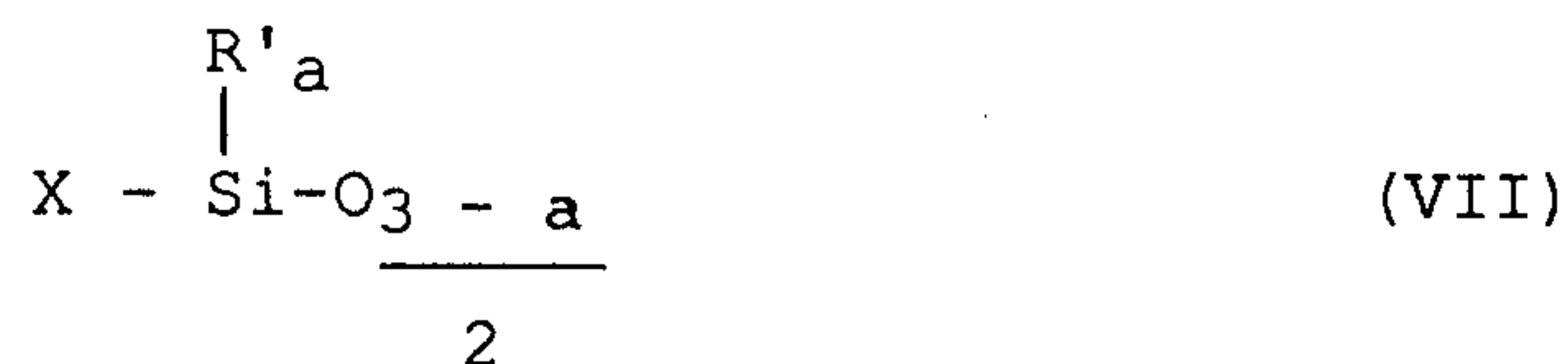
R⁴ désignant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₂-C₄ ou dihydroxyalkyle en C₂-C₄ sous réserve qu'au moins un des groupements R¹, R² ou R³ ne désigne pas hydrogène et qu'au plus un des groupements R¹, R² ou R³ désigne



R⁵ désigne alcoxy en C₁-C₄ p = 3 - 20 000, sous réserve que lorsque X désigne hydrogène, Y ne désigne ni hydrogène, ni acétyle.

24. Composition cosmétique selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le polymère liposoluble à structure hydrocarbonée est un poly(4'-acrylamidométhyl-3-benzylidène camphre).

25. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère à structure siloxanique constitué par un diorganopolysiloxane comportant dans sa molécule au moins une unité de formule:



dans laquelle:

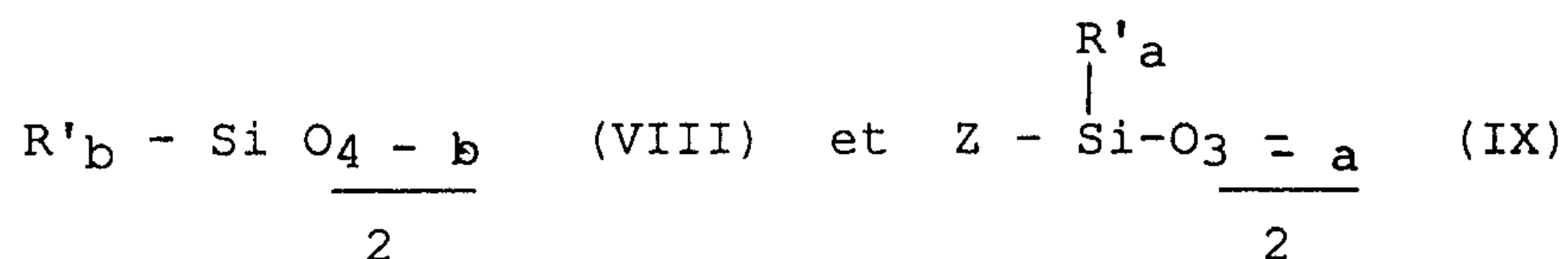
R' désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en C₁-C₃₀, un groupe hydrocarboné halogéné en C₁-C₈ ou un groupe triméthylsilyloxy;

A = 1 ou 2;

X = -A-Y

où A est un radical divalent hydrocarboné aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfermant éventuellement au moins un atome d'oxygène, et Y représente le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet.

26. Composition cosmétique selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le diorganopolysiloxane comporte en outre des unités ayant pour formules:



dans laquelle:

R' désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en C₁-C₃₀, un groupe hydrocarboné halogéné en C₁-C₈ ou un groupe triméthylsilyloxy;

a = 1 ou 2;

b = 1, 2 ou 3;

Z = -O-Y, Y représentant le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet;
au moins 40% en nombre des radicaux R' désignant un groupe méthyle.

27. Composition cosmétique selon la revendication 26, caractérisée par le fait que le nombre total des unités de formule (VII), (VIII) et (IX) est inférieur ou égal à 250.

2095233

28. Composition cosmétique selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le nombre total des unités de formule (VII), (VIII) et (IX) est compris entre 2 et 50.

29. Composition cosmétique selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le reste Y d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet est un reste de benzylidène camphre non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par un radical hydroxyle, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆; benzalmalonate de dialkyle en C₁-C₈, non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆; 2-(2'-hydroxy-phényl)benzotriazole non substitué ou portant sur l'un des noyaux aromatiques des substituants alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₂-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino; dibenzoylméthane non substitué ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy; benzophénone non substituée ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy; ou benzoate substitué par des radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₆, amino ou mono- ou di(C₁-C₆-alkyl)amino.

30. Composition cosmétique selon la revendication 26, caractérisée par le fait que le reste Y d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet est un reste de benzylidène camphre non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par un radical hydroxyle, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆; benzalmalonate de dialkyle en C₁-C₈, non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆; 2-(2'-hydroxy-phényl)benzotriazole non substitué ou portant sur l'un des noyaux aromatiques des

2095233

substituants alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₂-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino; dibenzoylméthane non substitué ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy; benzophénone non substituée ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy; ou benzoate substitué par des radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₆, amino ou mono- ou di(C₁-C₆-alkyl)amino.

31. Composition cosmétique selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère à structure siloxanique est un polydiméthylsiloxane à greffons 2-(3'-triméthylène-5'-méthyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

32. Composition cosmétique selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère à structure siloxanique est un mélange de polydiméthylsiloxanes à greffons 4'-triméthylèneoxy-3-benzylidène camphre et 4'-oxy-3-benzylidène camphre.

33. Composition cosmétique selon la revendication 1, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23 ou 24, caractérisée par le fait que le polymère liposoluble à structure hydrocarbonée est présent dans une proportion de 0,1 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

34. Composition cosmétique selon la revendication 1, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23 ou 24, caractérisée par le fait que le polymère liposoluble à structure hydrocarbonée est présent dans une proportion de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

2095233

35. Composition cosmétique selon la revendication 1, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 ou 32, caractérisée par le fait que le polymère à structure siloxanique est présent dans une proportion de 0,1 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.
36. Composition cosmétique selon la revendication 1, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 ou 32, caractérisée par le fait que le polymère à structure siloxanique est présent dans une proportion de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.
37. Composition cosmétique selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23 ou 24, caractérisée par le fait que le rapport en poids nanopigment/polymère liposoluble à structure hydrocarbonée est compris entre 0,1 et 10.
38. Composition cosmétique selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23 ou 24, caractérisée par le fait que le rapport en poids nanopigment/polymère liposoluble à structure hydrocarbonée est compris entre 0,5 et 5.
39. Composition cosmétique selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 ou 32, caractérisée par le fait que le rapport en poids nanopigment/polymère à structure siloxanique est compris entre 0,1 et 10.

2095233

40. Composition cosmétique selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 ou 32, caractérisée par le fait que le rapport en poids nanopigment/polymère à structure siloxanique est compris entre 0,5 et 5.

41. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition protectrice de l'épiderme humain ou antisolaire et se présente sous forme de lotion, lotion épaissie, gel, huile, dispersion vésiculaire, crème, lait, poudre, bâtonnet solide, mousse ou spray.

42. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition de maquillage des cils, des sourcils, ou de la peau et se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'émulsion, de suspension, de dispersion vésiculaire.

43. Composition cosmétique selon la revendication 1, utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, sous forme de lotion ou de gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

2095233

44. Composition cosmétique selon la revendication 41, 42 ou 43, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant cosmétiquement acceptable choisi dans le groupe constitué par les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les filtres solaires UV-A, UV-B ou à bande large, les agents antimousses, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les tensio-actifs, les charges, les séquestrants, les polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants et les pigments d'oxydes métalliques de granulométrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm.

45. Procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie dans la revendication 1.

46. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le nanopigment d'oxyde métallique a un diamètre compris entre 5 et 50 nm.

47. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle l'oxyde métallique est l'oxyde de titane.

2095233

48. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment enrobé ayant subi au moins un traitement de surface de nature chimique, électronique mécano-chimique ou mécanique avec au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les aminoacides, la cire d'abeille, les acides gras, les alcools gras, les tensio-actifs anioniques, les lécithines, les sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, les alcoxydes métalliques, le polyéthylène, les silicones, les protéines, les alcanolamines, les oxydes de silicium, les oxydes métalliques et l'hexamétaphosphate de sodium.

49. Procédé selon la revendication 48, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment enrobé d'un alcoxyde de titane ou d'aluminium.

50. Procédé selon la revendication 48, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment enrobé de collagène ou d'élastine.

51. Procédé selon la revendication 48, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le nanopigment d'oxyde métallique enrobé est un pigment d'oxyde de titane enrobé de silice, de silice et d'alumine, de silice et d'oxyde de fer, d'alumine et de silicone, d'alumine, d'alumine et de stéarate d'aluminium, d'alumine et de laurate d'aluminium, d'oxyde de fer et de stéarate de fer, d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc, de

2095233

silice et d'alumine et de silicone, de silice et d'alumine et de stéarate d'aluminium et de silicone, de triéthanolamine, d'acide stéarique ou d'hexamétaphosphate de sodium.

52. Procédé selon la revendication 48, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobé de silice.

53. Procédé selon la revendication 48, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone.

54. Procédé selon la revendication 48, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le nanopigment d'oxyde métallique est un pigment de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de glycérine.

55. Procédé selon la revendication 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53 ou 54, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le nanopigment d'oxyde métallique est présent dans une proportion de 0,1 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

56. Procédé selon la revendication 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53 ou 54, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le nanopigment

2095233

d'oxyde métallique est présent dans une proportion de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

57. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les polymères à structure polyéthylénique éventuellement substituée, de polyéthylèneimine, de chitine ou de chitosane, sur lesquels sont greffées des molécules absorbant le rayonnement ultraviolet par l'intermédiaire d'une fonction ester, amide, éther, thioéther, sulfonyle ou acyle.

58. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les polymères résultant de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement ultraviolet portant un groupement insaturé choisi dans le groupe constitué par les radicaux allyle, vinyle, acrylamide, méthacrylamide, vinyloxycarbonyl-méthyle, acrylamidoalkyle, méthacrylamidoalkyle, acrylamido(phényl)alkyle, méthacrylamido(phényl)alkyle, acryloxy, acryloxyalkyle et acryloxy-polyoxyéthylène.

59. Procédé selon la revendication 58, caractérisé par le fait que le groupement insaturé est un radical acrylamido-méthyle.

2095233

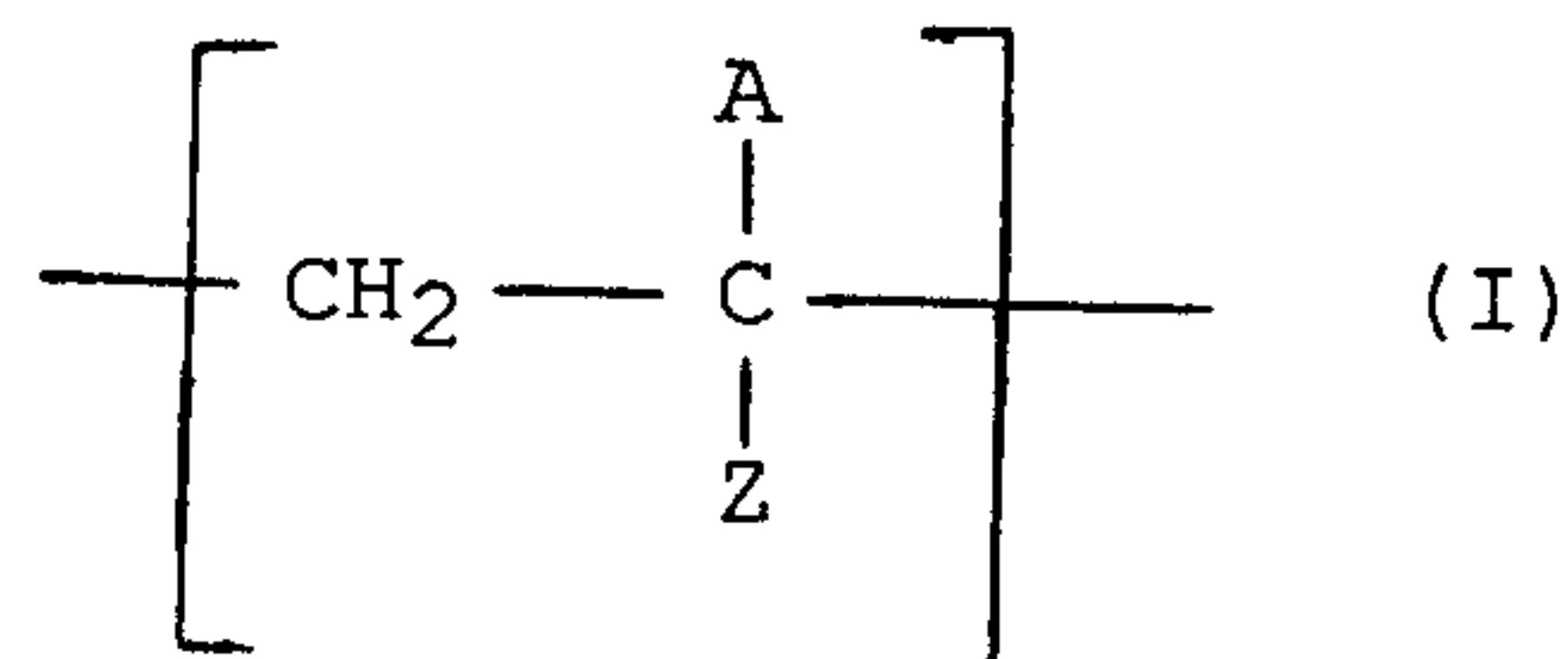
60. Procédé selon la revendication 58, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée résultant de l'homo- ou de la copolymérisation de molécules absorbant le rayonnement UV portant un groupe insaturé avec d'autres monomères insaturés choisis dans le groupe constitué par les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique ou leurs esters, l'acrylamide et ses dérivés, le méthacrylamide et ses dérivés, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène, l' α -méthylstyrène, l'isoprène, le butadiène, l'éthylène, le propylène, les esters vinyliques, les chlorures et fluorures de vinyle, le chlorure de vinylidène, la N-vinylpyrrolidone, la N-méthacryloyl D-glucosamine et les monoesters et diesters des acides maléique et fumarique.

61. Procédé selon la revendication 57, 58, 59 ou 60, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle les molécules absorbant le rayonnement ultraviolet sont choisies dans le groupe constitué par le benzylidène camphre, et ses dérivés substitués sur le noyau benzénique, l'isophtalylidène camphre et le téréphtalylidène camphre éventuellement substitués sur le noyau benzénique, l'acide cinnamique éventuellement substitué par au moins un groupe alcoxy inférieur et ses esters, l'acide salicylique et ses esters, l'acide benzoïque et ses esters, l'acide p-aminobenzoïque et ses dérivés alkylés sur le groupement amino et leurs esters, les hydroxybenzophénones éventuellement substituées, le dibenzoylméthane éventuellement

2095233

substitué, le benzotriazole et les 2-arylbenzotriazoles, les 2-arylbenzimidazoles, les 2-arylbenzofurannes, les 2-arylbenzoxazoles, les 2-arylindoles, les mono- ou diphenylcyanoacrylates et les absorbeurs de structure coumarinique.

62. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les polymères comportant des motifs de formule (I)

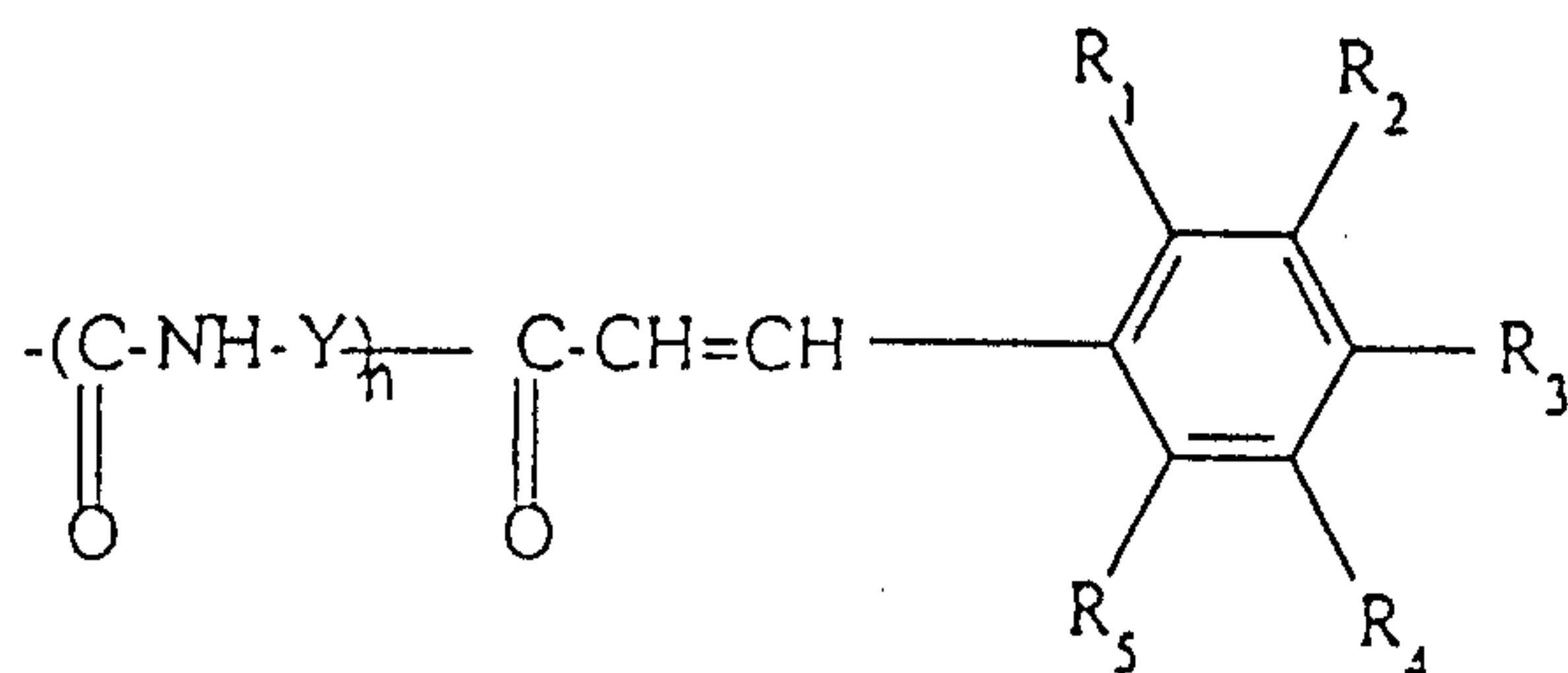


dans laquelle

Z désigne:

a) - CONHCH₂X, A désignant un atome d'hydrogène et X désignant un groupement aromatique absorbant des rayons ultraviolets choisi dans le groupe constitué par les radicaux benzylidène camphre, éventuellement substitués en positions 3 et 4 par un radical alcoxy en C₁-C₁₂ ou par un radical méthylènedioxy, les radicaux 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole éventuellement substitués en position 5' par un radical méthyle ou tert.-octyle, le radical 4-méthoxy 4'-tert.-butyl-dibenzoylméthane, les radicaux 4-hydroxybenzophénone, 2-hydroxybenzophénone éventuellement substitués par un groupement méthoxy en position 4, et les radicaux dérivés de 4-hydroxycoumarine et 7-hydroxycoumarine;

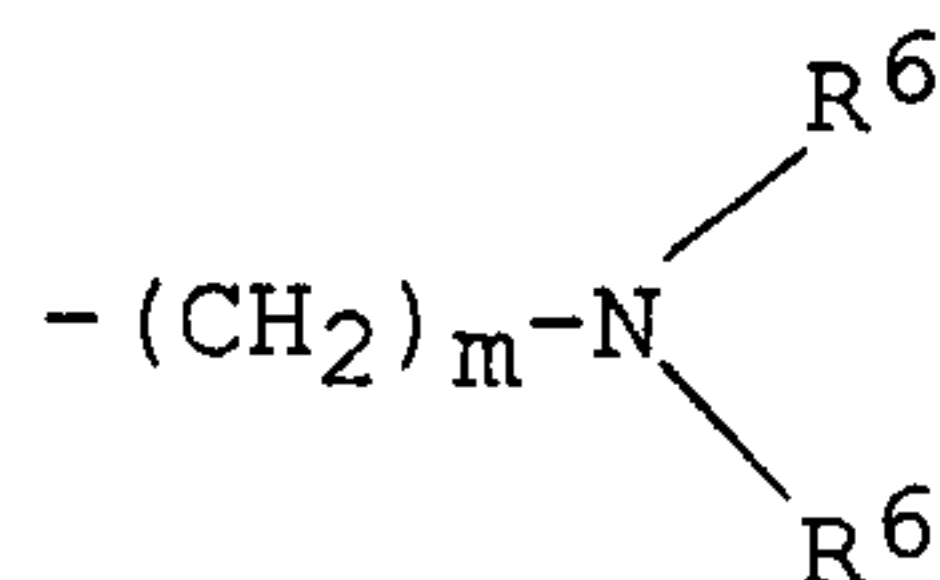
2095233



où

n est 0 ou 1; lorsque n = 0, A représente un atome d'hydrogène; lorsque n = 1, A représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical dialkylamino ou dialkylaminoalkyle de formule:



dans laquelle m est 1 à 3 et R₆ représente un radical méthyle ou éthyle lesdits radicaux étant éventuellement quaternisés à l'aide d'un agent de quaternisation choisi dans le groupe constitué par le chlorure de méthyle, le bromure de dodécyle, le sulfate de diméthyle et l'acide chloroacétique;

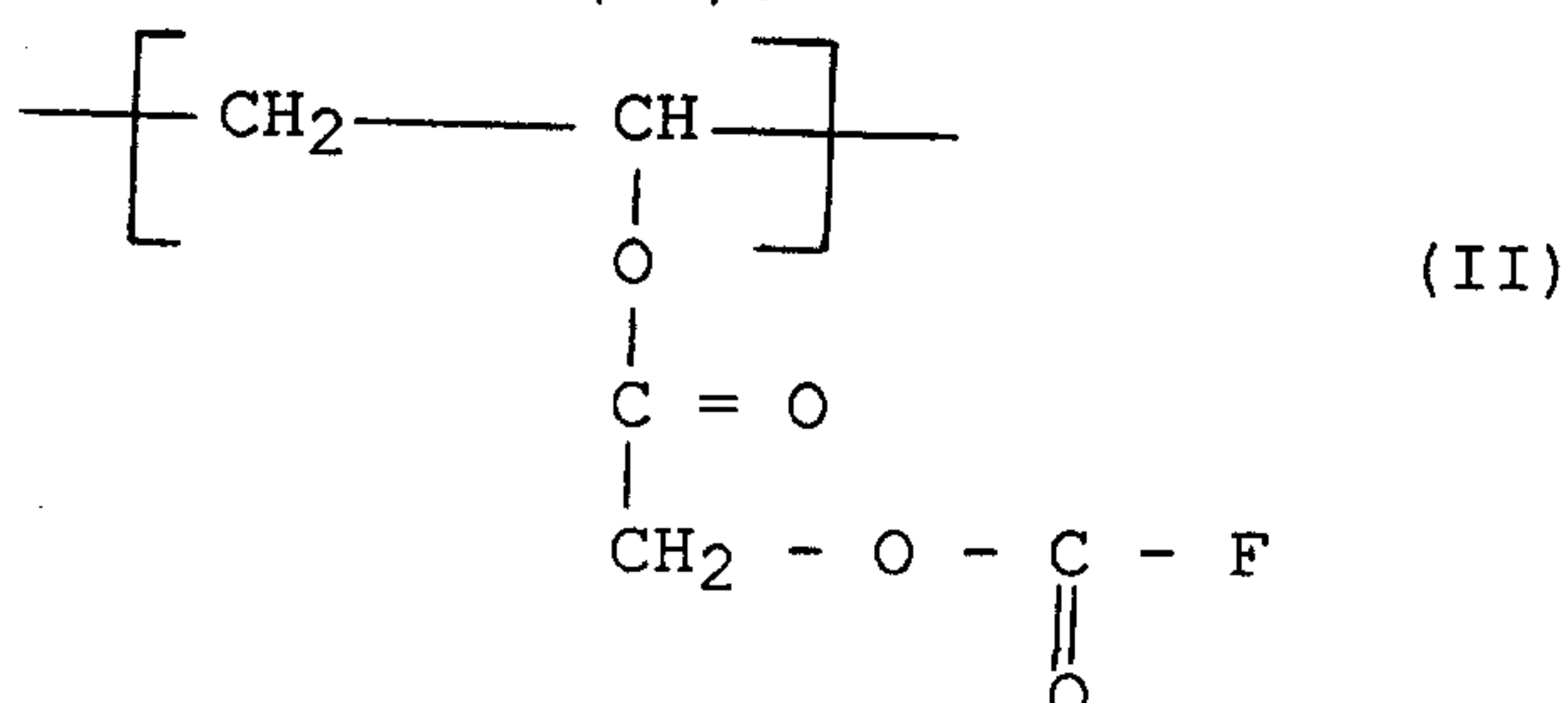
Y est nul ou désigne -CH₂-, -CH(CH₃)-,

>CH-CH₂-CH(CH₃)₂, >CH-CH₂-C₆H₅, ou -C(CH₃)₂-CH₂-.

63. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère porteur d'au moins un groupement absor-

2095233

bant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les polymères dérivés d'acétate de vinyle comportant le motif de formule (II):



dans laquelle F représente un radical absorbeur de rayons ultraviolets, le groupement $\text{F}-\text{C}-\text{O}$ étant choisi dans le

groupe constitué par les groupements p-dialkyl-(C₁-C₄)aminobenzoate, cinnamate éventuellement substitué par un méthoxy, salicylate, diphenylcyanoacrylate et flufénate ou 3'-trifluorométhyldiphénylamine 2-carboxylate.

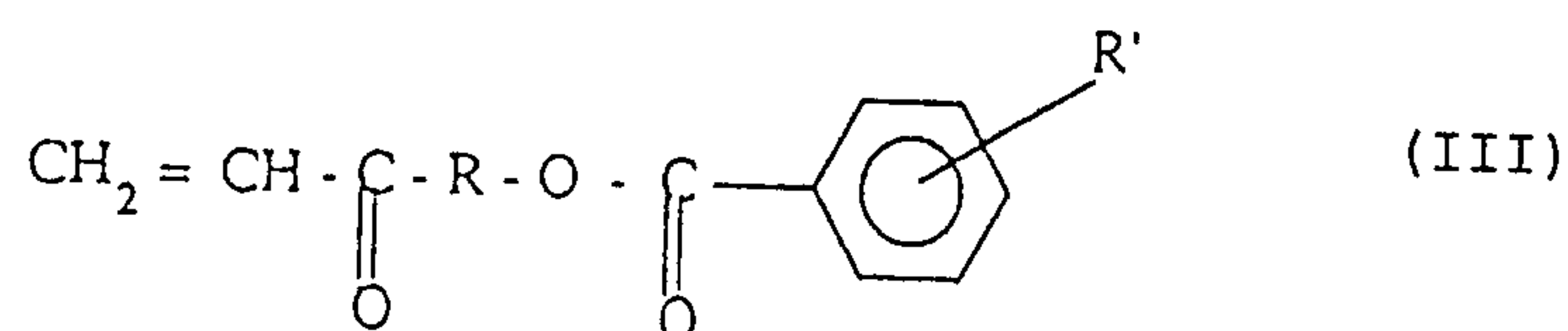
64. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les copolymères de polyéthylèneimine de poids moléculaire compris entre 500 et 100 000 et de chlorure d'acide para dialkyl (C₁-C₄) aminobenzoïque.

65. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe

2095233

constitué par les copolymères de monomères à insaturations éthyléniques et de dérivés d'acide 4-(N,N-diallylamino)benzoïque ou ses esters.

66. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les produits de polymérisation des monomères de formule:



dans laquelle:

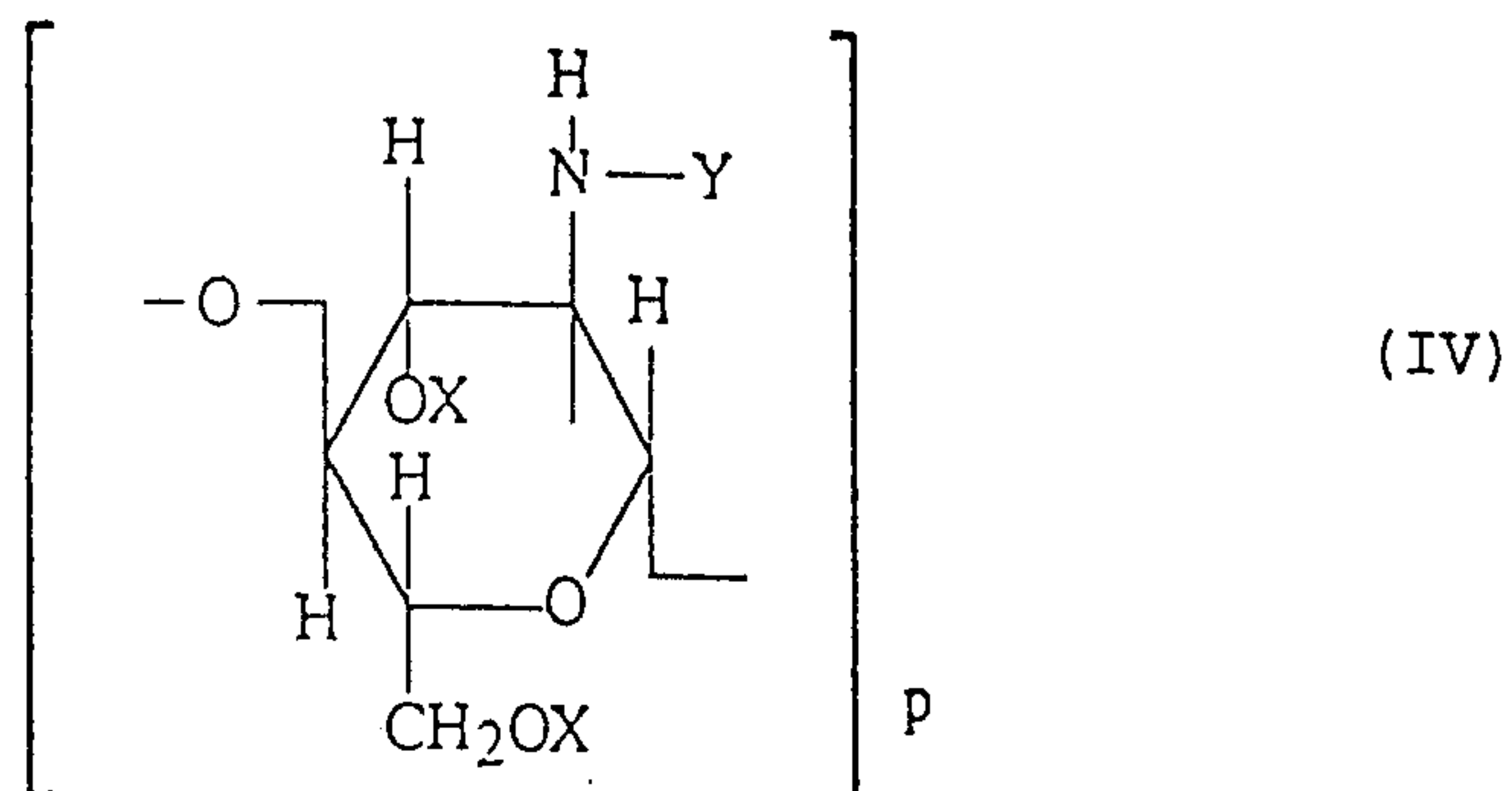
R désigne $-(\text{X})_n-\text{O}$ ou $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n$, X désignant un radical divalent alkylène, arylène ou alkylarylène et $n = 1$ à 1000,

R' désigne OH, $\text{N}(\text{R}_1)_2$, R_1 désignant H, alkyle, aryle ou alkylaryle, les radicaux alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone.

67. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère liposoluble à structure hydrocarbonée choisi dans le groupe constitué par les polymères dérivés de chitine et de chito-

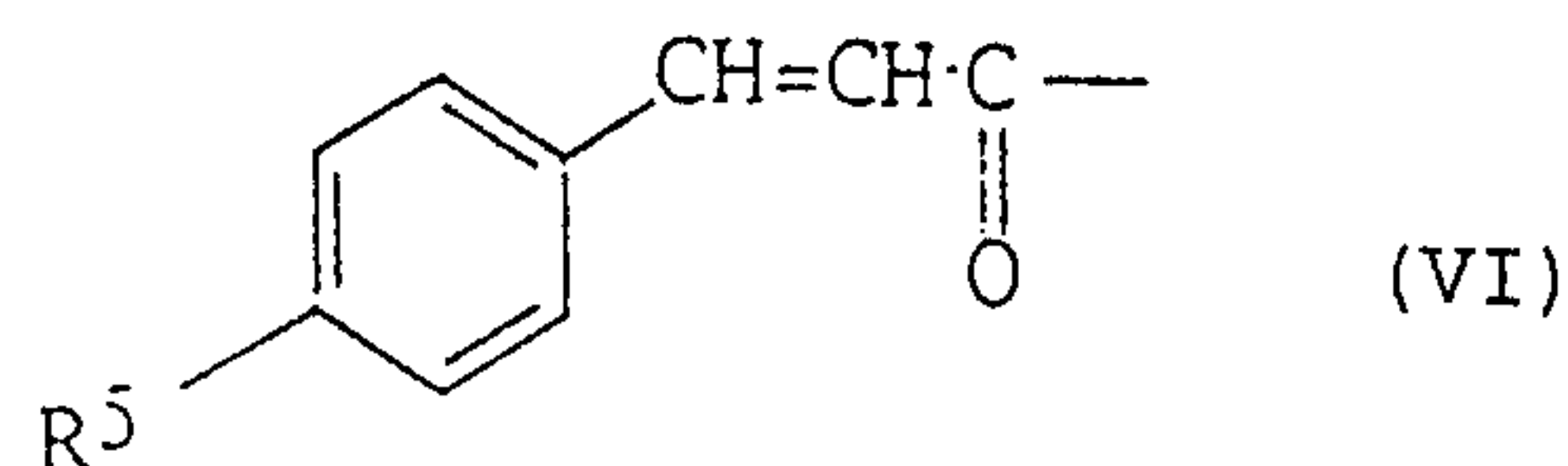
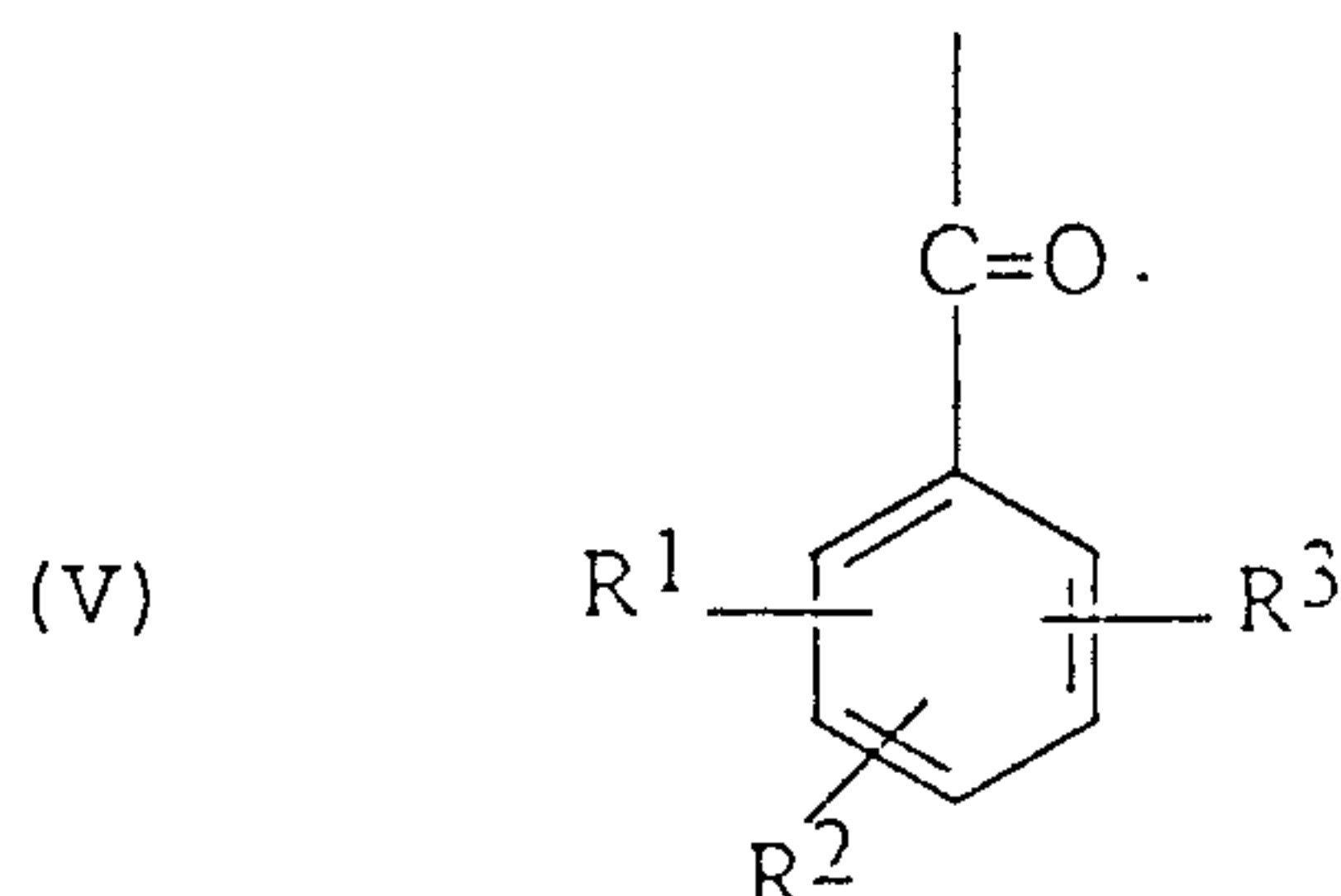
2095233

sane portant au moins un groupement absorbeur de rayons ultraviolets de formule:



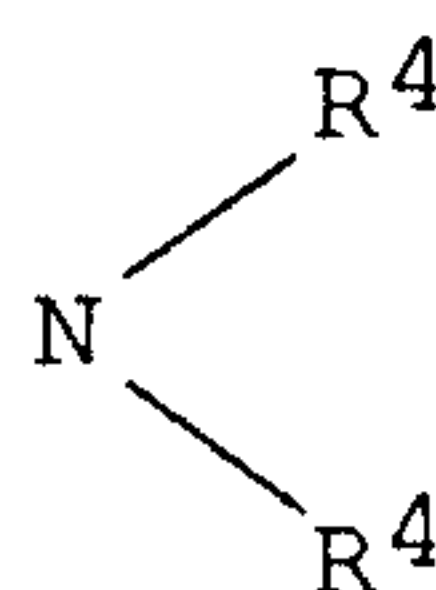
dans laquelle:

X et Y, indépendamment l'un de l'autre, désignent un atome d'hydrogène, un radical benzoyle de formule (V) ou un radical cinnamoyle de formule (VI), Y pouvant aussi désigner acétyle:



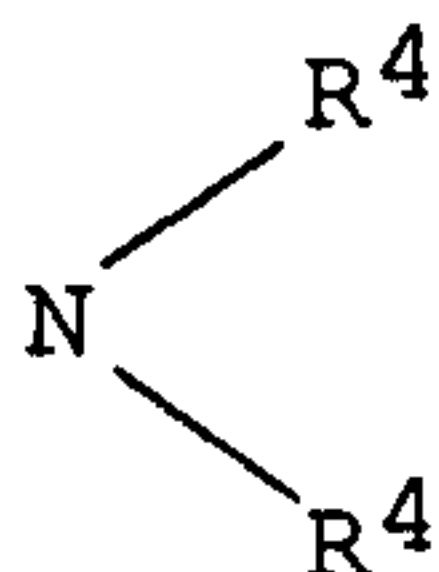
formules dans lesquelles:

R¹, R² et R³, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un groupe alcoxy en C₁-C₄, hydroxy ou



R⁴ désignant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₂-C₄ ou dihydroxyalkyle en C₂-C₄ sous réserve qu'au moins un des groupements R¹, R² ou R³ ne

désigne pas hydrogène et qu'au plus un des groupements R^1 , R^2 ou R^3 désigne



R^5 désigne alcoxy en C_1-C_4 $p = 3 - 20\ 000$, sous réserve que lorsque X désigne hydrogène, Y ne désigne ni hydrogène, ni acétyle.

68. Procédé selon la revendication 58, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère liposoluble à structure hydrocarbonée est un poly(4'-acrylamidométhyl-3-benzylidène camphre).

69. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère porteur d'au moins un groupement absorbant les radiations ultraviolettes est un polymère à structure siloxanique constitué par un diorganopolysiloxane comportant dans sa molécule au moins une unité de formule:



dans laquelle:

R' désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en C_1-C_{30} , un groupe hydrocarboné halogéné en C_1-C_8 ou un groupe triméthylsilyloxy;

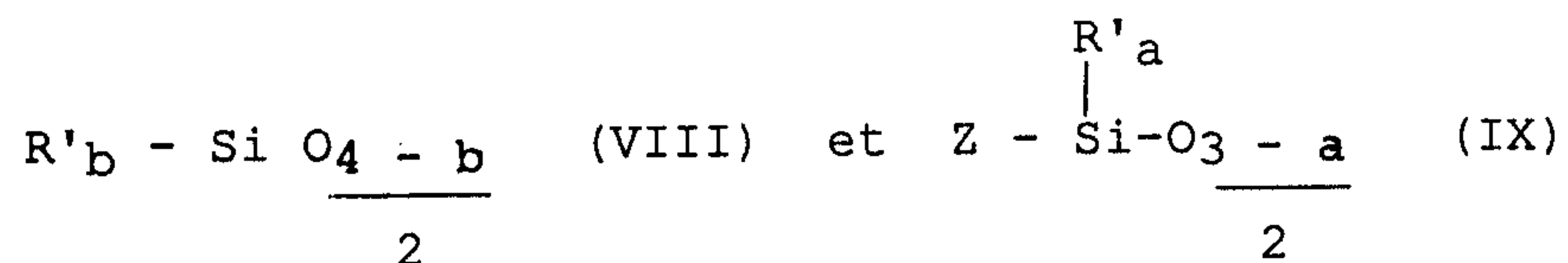
$A = 1$ ou 2 ;

$X = -A-Y$

où A est un radical divalent hydrocarboné aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfer-

mant éventuellement au moins un atome d'oxygène, et Y représente le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet.

70. Procédé selon la revendication 69, caractérisé par le fait que le diorganopolysiloxane comporte en outre des unités ayant pour formules:



dans laquelle:

R' désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en C₁-C₃₀, un groupe hydrocarboné halogéné en C₁-C₈ ou un groupe triméthylsilyloxy;

a = 1 ou 2;

b = 1, 2 ou 3;

Z = -O-Y, Y représentant le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet;
au moins 40% en nombre des radicaux R' désignant un groupe méthyle.

71. Procédé selon la revendication 70, caractérisé par le fait que le nombre total des unités de formule (VII), (VIII) et (IX) est inférieur ou égal à 250.

72. Procédé selon la revendication 71, caractérisé par le fait que le nombre total des unités de formule (VII), (VIII) et (IX) est compris entre 2 et 50.

73. Procédé selon la revendication 69, caractérisé par le fait que le reste Y d'une molécule filtrant le rayonnement

2095233

ultraviolet est un reste de benzylidènecamphre non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par un radical hydroxyle, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆; benzalmalonate de dialkyle en C₁-C₈, non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆; 2-(2'-hydroxy-phényl)benzotriazole non substitué ou portant sur l'un des noyaux aromatiques des substituants alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₂-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino; dibenzoylméthane non substitué ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy; benzo-phénone non substitué ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy; ou benzoate substitué par des radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₆, amino ou mono- ou di(C₁-C₆-alkyl)amino.

74. Procédé selon la revendication 70, caractérisé par le fait que le reste Y d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet est un reste de benzylidènecamphre non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par un radical hydroxyle, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆; benzalmalonate de dialkyle en C₁-C₈, non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle ou alcoxy en C₁-C₆; 2-(2'-hydroxy-phényl)benzotriazole non substitué ou portant sur l'un des noyaux aromatiques des substituants alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₂-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino; dibenzoylméthane non substitué ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy; benzo-phénone non substitué ou portant des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₈ ou hydroxy; ou benzoate substitué par des radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₆, amino ou mono- ou di(C₁-C₆-alkyl)amino.

2095233

75. Procédé selon la revendication 69, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère à structure siloxanique est un polydiméthylsiloxane à greffons 2-(3'-triméthylène-5'-méthyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

76. Procédé selon la revendication 69, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère à structure siloxanique est un mélange de polydiméthylsiloxanes à greffons 4'-triméthylèneoxy-3-benzylidène camphre et 4'-oxy-3-benzylidène camphre.

77. Procédé selon la revendication 45, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67 ou 68, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère liposoluble à structure hydrocarbonée est présent dans une proportion de 0,1 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

78. Procédé selon la revendication 45, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67 ou 68, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère liposoluble à structure hydrocarbonée est présent dans une proportion de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

79. Procédé selon la revendication 45, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75 ou 76, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère à struc-

2095233

ture siloxanique est présent dans une proportion de 0,1 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

80. Procédé selon la revendication 45, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75 ou 76, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le polymère à structure siloxanique est présent dans une proportion de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

81. Procédé selon la revendication 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67 ou 68, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le rapport en poids nanopigment/polymère liposoluble à structure hydrocarbonée est compris entre 0,1 et 10.

82. Procédé selon la revendication 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67 ou 68, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le rapport en poids nanopigment/polymère liposoluble à structure hydrocarbonée est compris entre 0,5 et 5.

83. Procédé selon la revendication 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75 ou 76, caractérisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le rapport en poids nanopigment/polymère à structure siloxanique est compris entre 0,1 et 10.

84. Procédé selon la revendication 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75 ou 76, caracté-

2095233

térisé par le fait que l'on applique une composition cosmétique dans laquelle le rapport en poids nanopigment/polymère à structure siloxanique est compris entre 0,5 et 5.

85. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que la composition cosmétique appliquée constitue une composition protectrice de l'épiderme humain ou antisolare et se présente sous forme de lotion, lotion épaissie, gel, huile, dispersion vésiculaire, crème, lait, poudre, bâtonnet solide, mousse ou spray.

86. Procédé selon la revendication 45, caractérisé par le fait que la composition cosmétique appliquée constitue une composition de maquillage des cils, des sourcils, ou de la peau et se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'émulsion, de suspension, de dispersion vésiculaire.

87. Procédé selon la revendication 45, destiné à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets, caractérisé par le fait que la composition cosmétique appliquée se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, sous forme de lotion ou de gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

2095233

88. Procédé selon la revendication 85, 86 ou 87, caractérisé par le fait que la composition cosmétique appliquée comprend en outre au moins un adjuvant cosmétiquement acceptable choisi dans le groupe constitué par les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les filtres solaires UV-A, UV-B ou à bande large, les agents antimousses, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les tensio-actifs, les charges, les séquestrants, les polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants et les pigments d'oxydes métalliques de granulométrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm.