

⑤④ COMPOSITION COMPRENANT DES PARTICULES PHOTONIQUES ET UNE ARGILE.

②② Date de dépôt : 29.12.15.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 30.06.17 Bulletin 17/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 02.02.18 Bulletin 18/05.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : LUCET-LEVANNIER KARINE et
ADER LAURE.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NONY.



L'invention concerne une composition notamment cosmétique et en particulier photoprotectrice et un procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier la peau et ses phanères, mettant en œuvre ladite composition.

Les compositions photoprotectrices actuelles utilisent en combinaison
5 différents agents de filtration, notamment des filtres organiques solubles ou insolubles. Le spectre d'absorption de chacun de ces filtres est rarement assez large pour couvrir tout le spectre UV et des associations sont nécessaires.

Par ailleurs, un grand nombre de filtres organiques solubles peuvent poser des problèmes de compatibilité avec des ingrédients usuels des compositions les contenant,
10 notamment à cause d'interactions avec d'autres filtres organiques ou avec des molécules actives telles que des anti-oxydants ou vitamines, et peuvent être de photostabilité non entièrement satisfaisante. La résolution de ce dernier problème est l'objet de nombreux brevets, révélant ainsi combien ce problème est récurrent.

Il est connu par la demande WO 06/136724 d'utiliser des particules
15 monodisperses capables de former un réseau et présentant des propriétés optiques de filtration dans les UVB, UVA et infrarouge. Dans cette demande, les particules doivent s'organiser sur la peau.

Dans la publication J. Wang, Polym. Int. 57:509-514, 2008, les auteurs ont réalisés des sphères de PMMA monodisperses de diamètres différents (95, 114, 134, 142 et
20 150 nm). Chaque diamètre correspond à un maximum de réflexion (250, 280, 330, 350, 380 nm) lorsque les particules sont organisées en réseau.

Le brevet US 6 894 086 décrit diverses compositions comportant des particules photoniques, notamment colorées ou réfléchissant les radiations électromagnétiques hors du spectre visible.

25 La publication de A. Stein (Chem. Mater. 2002, 14, 3305-3315) divulgue des particules photoniques ayant une bande de réflexion dans le spectre UVA long (374 nm).

Ce type de matériau a ainsi été mis en œuvre au sein de compositions cosmétiques biphasiques, comprenant une phase aqueuse continue dans laquelle sont dispersées des particules photoniques solides.

30 Ce type de composition permet d'accéder à un SPF élevé mais présente comme inconvénient la sédimentation et l'agrégation des particules photoniques, qui forment un bloc très difficile à redisperser une fois formé. Cet inconvénient nuit aux performances de

la composition à long terme puisque la teneur en particules photoniques réellement dispersées a tendance à diminuer avec le temps.

Il subsiste donc un besoin pour bénéficier de compositions stables comprenant des matériaux filtrants non solubles permettant de couvrir le spectre UVA et/ou UVB, de
5 parfaite innocuité, inertes vis-à-vis de l'environnement, photostables et non photoréactifs, ne posant pas de problème de compatibilité avec d'autres constituants desdites compositions les contenant, ne modifiant pas négativement les propriétés mécaniques des matériaux des conditionnements, ne libérant pas de nanoparticules et transparents à la lumière visible.

10 Par composition « stable », on entend une composition comprenant des particules solides en suspension qui peuvent sédimenter en un dépôt facilement redispersible et ne forment pas un dépôt solide.

De manière surprenante, les inventeurs ont observé que l'ajout d'une faible quantité d'argile permet d'éviter tout phénomène d'agrégation des particules (aussi appelé
15 colmatage) et garantit les performances de la composition, par une bonne dispersion des particules photoniques et une bonne sprayabilité par diverses pompes mécaniques.

L'invention concerne, selon un premier de ses aspects, une composition, notamment cosmétique, en particulier photoprotectrice, comprenant au moins :

- 20 - des particules photoniques ayant une taille moyenne comprise de 0,5 μm à 100 μm , comportant chacune un arrangement diffractant de nanoparticules monodisperses ou de vides, le spectre de diffraction de cet arrangement comportant un pic de réflexion du premier ordre dans la plage de longueurs d'ondes allant de 250 nm à 1800 nm, de préférence de 250 nm à
25 400 nm, et
- au moins une argile.

Au sens de l'invention, on désigne par « arrangement diffractant » un ensemble de particules ou de vides diffractant la lumière incidente de façon à filtrer les UV et/ou produire une coloration et/ou modifier la réflectance spectrale, selon les applications.

30 La présence d'un pic de réflexion du premier ordre dans la plage de longueurs d'ondes allant de 250 nm à 1800 nm signifie que l'arrangement diffracte avec un ordre

d'interférence égal à 1 les rayons lumineux d'au moins une longueur d'onde comprise entre 250 nm et 1800 nm, produisant ainsi leur réflexion au moins partielle.

Un tel pic de réflexion du premier ordre dans l'UV implique que les pics de réflexion des ordres suivant se situent à des longueurs d'ondes plus courtes, donc hors du visible. Cela rend l'arrangement incolore et facilite l'obtention d'une composition incolore, ce qui est préférable dans le cadre d'une application à la filtration solaire.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé de préparation de la composition selon l'invention, comportant une étape de mise en dispersion dans un milieu cosmétiquement acceptable des particules photoniques selon l'invention et au moins une argile.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne une composition cosmétique photoprotectrice comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une composition selon l'invention telle que définie ci-dessus.

La composition cosmétique photoprotectrice selon l'invention est particulièrement adaptée à la mise en œuvre d'un procédé de photoprotection non thérapeutique des matières kératiniques.

La composition cosmétique photoprotectrice selon l'invention présente par exemple un indice SPF d'au moins 5, voire d'au moins 10, mieux 15, mieux d'au moins 30, 45 ou 60. L'indice SPF (Sun Screen Protection Factor) est défini dans l'article *A new substrate to measure sunscreen protection factors throughout the ultraviolet spectrum*, J. Soc. Cosmet. Chem., 40, 127-133 (May/June 1989).

La formulation de la composition cosmétique photoprotectrice est par exemple choisie de telle sorte que la composition présente un facteur de transmission inférieur ou égal à 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 5% ou encore mieux à 1%, pour au moins une longueur d'onde dans la plage 250-400 nm, mieux pour la totalité de cette plage. La filtration est d'autant meilleure que le facteur de transmission est bas dans la plage 250-400 nm.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé de photoprotection non thérapeutique des matières kératiniques vis-à-vis du rayonnement UV solaire, comprenant une étape d'application d'une composition cosmétique selon l'invention sur lesdites matières kératiniques.

L'invention concerne en outre un procédé de coloration et/ou d'éclaircissement des matières kératiniques, et un procédé de modification de la réflectance spectrale des matières kératiniques, chacun de ces procédés comprenant une étape d'application d'une composition cosmétique selon l'invention sur lesdites matières kératiniques.

5 L'invention concerne en outre un procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant une étape d'application d'une composition cosmétique selon l'invention sur la peau.

10 L'invention concerne en outre un procédé cosmétique non-thérapeutique pour prévenir et/ou traiter les signes du vieillissement d'une matière kératinique comprenant une étape d'application d'une composition cosmétique selon l'invention sur la surface de ladite matière kératinique.

Particules photoniques

15 Les particules photoniques sont, dans le cadre de l'invention, aussi appelées opales.

De préférence, les particules photoniques sont présentes dans la composition sous la forme d'une dispersion.

20 Les particules photoniques peuvent avoir un facteur de forme inférieur à 2, notamment inférieur à 1,75. Le facteur de forme désigne, lorsque la particule est oblongue, le rapport de sa plus grande dimension longitudinale à sa plus grande dimension transversale. Les particules photoniques peuvent être sensiblement sphériques, de facteur de forme alors pris égal à 1.

25 Un facteur de forme inférieur à 2 peut présenter un avantage en termes de couverture de surface, par rapport à des particules plates qui peuvent se superposer.

La taille moyenne des particules photoniques est comprise de 0,5 μm à 100 μm , de préférence de 1 μm à 40 μm , avantageusement de 5 μm à 25 μm , préférentiellement de 5 μm à 20 μm , voire de 5 μm à 15 μm .

30 Par « taille moyenne », on désigne la dimension granulométrique statistique à la moitié de la population, dite D (0.5).

Les particules photoniques selon l'invention peuvent comporter des nanoparticules pleines ou creuses agrégées sans matrice ou agrégées ou dispersées au sein

de tout type de matrice, par exemple dispersées au sein d'une matrice thermo, électro ou photoréticulable.

La teneur massique en particules photoniques est de préférence comprise de 0,1% à 50%, préférentiellement de 0,5% à 10%, en poids par rapport au poids total de la composition, avant application. Les particules photoniques selon l'invention peuvent être, selon les variantes, qualifiées d'opales directes, inverses ou pseudo-inverses, comme décrit ci-après.

Les particules photoniques peuvent être incolores.

Les particules photoniques peuvent être pleines ou creuses.

10

Opales directes

Les particules photoniques de type « opale directe » mettent en œuvre un arrangement de nanoparticules pleines, éventuellement composites.

Les particules photoniques peuvent comporter des nanoparticules agrégées, de préférence sans matrice.

Un premier procédé de fabrication de telles particules, peut, comme décrit dans la publication S-H Kim et al, JACS, 2006, 128, 10897-10904, comporter une étape d'obtention d'une émulsion de type eau-dans-huile, la phase aqueuse comportant des nanoparticules monodisperses, suivie d'une étape d'obtention des particules photoniques comportant une étape d'irradiation sous micro-ondes de l'émulsion précédemment obtenue.

Un second procédé de fabrication peut, comme décrit dans la publication S-M Yang, Langmuir 2005, 21, 10416-10421, comporter une étape d'agrégation de nanoparticules de SiO₂ ou de polystyrène sous electrospray.

Les particules photoniques de type « opale directe » peuvent aussi être obtenues par un procédé tel que décrit dans la publication « Ordered macroporous titania photonic balls by micrometer-scale spherical assembly templating » de Li et al, J. Mater. Chem., 2005, 15, 2551-2556.

Les particules photoniques de type « opale directe » peuvent aussi être obtenues par un procédé d'atomisation.

Selon ce procédé, les particules à atomiser sont d'abord dispersées dans un milieu à base d'eau ou bien dans un mélange homogène eau/solvant, ledit solvant étant

miscible à l'eau, comme par exemple un alcool tel que l'éthanol. La concentration en particules peut être de 5% à 70% en poids. La dispersion ainsi obtenue est introduite dans un atomiseur, comme par exemple NIRO MINOR PRODUCTION, le débit d'injection (dans le cas de cet appareil) peut être compris entre 1 000 et 10 000 g/h, de préférence compris entre 2 000 et 8 000 g/h. La vitesse de turbine est très élevée, de préférence entre 25 000 et 45 000 tr/min. La température d'atomisation peut être comprise entre 100 et 500°C et de préférence entre 200 et 350°C.

Les particules photoniques de type « opale directe » peuvent aussi comporter des nanoparticules agrégées au sein d'une matrice, au contact les unes des autres, ou dispersées au sein d'une matrice.

Plusieurs procédés, en plus des procédés précédemment cités, peuvent convenir pour la fabrication de ces particules photoniques, notamment le procédé d'agrégation de particules de SiO₂ dans une matrice de silicium, décrit dans la demande US2003/0148088.

Un second procédé peut, comme décrit dans la publication D. Pine, Langmuir 2005, 21, 6669-6674, comporter une étape d'agrégation à partir d'une émulsion de nanoparticules de PMMA.

Les particules photoniques de type « opale directe » peuvent comporter des nanoparticules dispersées dans une matrice organique photo, électro ou thermoréticulable.

L'intérêt d'utiliser une matrice organique photoréticulable, électroréticulable ou thermoréticulable, notamment photoréticulable ou thermoréticulable, réside dans la possibilité de jouer sur la distance entre les nanoparticules contenues dans la matrice de faire varier les propriétés optiques de la particule photonique. Cette distance peut être fonction de la fraction pondérale de nanoparticules dispersées dans la matrice organique, avant photo, électro ou thermo réticulation, notamment avant photo ou thermoréticulation. Ladite fraction pondérale est égale au ratio du poids des nanoparticules/poids de la matrice avant thermo, électro ou photoréticulation.

Selon un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, cette fraction pondérale de nanoparticules est comprise entre 1 et 90% et mieux, entre 5 et 60%.

Ce type de particule photonique peut être obtenu selon plusieurs procédés par émulsification, par exemple ceux décrits dans la publication S-H Kim et al. Adv. Mater. 2008, 9999, 1-7 qui met en œuvre des particules de silice dispersées dans une résine photoréticulable ETPTA (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate) photopolymérisable

sous UV ou dans la publication « Ordered macroporous titania photonic balls by micrometer-scale spherical assembly templating » de Li et al, J. Mater. Chem., 2005, 15, 2551–2556.

5 Dans certains exemples, les particules photoniques sont constituées de nanoparticules de silice agrégées, sans matrice.

Opales inverses

Les particules photoniques de type « opale inverse » comportent des trous au lieu des nanoparticules.

10 Elles peuvent être obtenues à partir d'opales directes après destruction, par exemple par calcination ou hydrolyse acide, par exemple avec de l'acide fluorhydrique à 5%, des nanoparticules, laissant ainsi des espaces vides à la place de tout ou partie des nanoparticules. L'étape de destruction peut éventuellement provoquer une réduction de la taille de l'empreinte de la nanoparticule au sein de la matrice, allant jusqu'à 50%.

15 La calcination (500°C à 1 000°C) peut être effectuée sur des opales directes à base de nanoparticules organiques et d'une matrice inorganique.

L'hydrolyse acide, avec par exemple une solution d'acide fluorhydrique, peut être effectuée sur des opales à base de nanoparticules inorganiques et d'une matrice organique.

20 Dans le cas des opales inverses, on peut faire varier le ratio du volume occupé par les nanoparticules/volume occupé par la matrice (organique ou précurseur de la matrice inorganique) de 99/1 à 80/20, ce qui aura pour effet de faire varier la porosité de surface des opales inverses. Une telle variation est présentée dans la publication de D. Pine, F. Lange, Langmuir 2005, 21, 6669-6674.

25 Les opales inverses peuvent être produites par les procédés déjà décrits plus haut pour les opales directes comportant des nanoparticules agrégées ou dispersées au sein d'une matrice, suivis par une étape de destruction des nanoparticules, par exemple par calcination ou hydrolyse acide, telle que par exemple décrite dans les publications suivantes :

30 - A. Stein : Chem. Mater. 2002,14, 3305-3315 où, les opales sont réalisées à partir de particules monodisperses dans des matrices d'acétate de zirconium pour les objets en ZrO, de propoxyde de Ti pour les opales en TiO₂, ou bien de tétraméthoxysilane

(TMOS) pour les opales de silice. Après calcination les particules de PS laissent place à des vides. Le matériau final est ensuite broyé pour conduire à de la poudre d'opale.

- D. Pine, FF Lange : Langmuir, Vol21, 15, 2005,6669-6674 qui décrit la réalisation d'opales sous forme de sphères par un procédé d'émulsification suivi d'une
5 étape de calcination des particules de PMMA. La porosité de l'opale est contrôlée par le ratio alcoxydes de Ti / taux de particules de PMMA.

- FF Lange Colloid Polym. Sci. (2003) 282, 7-13 qui décrit l'émulsification de particules de PMMA en présence Butoxide de Ti puis la calcination des particules de PMMA.

10 Par nature, les opales inverses sont à défaut de traitement additionnel des matériaux poreux dont les propriétés optiques vont varier en fonction du milieu, qui peut combler les trous des opales.

Afin de garantir les propriétés optiques quel que soit le milieu, les particules photoniques à structure d'opale inverse peuvent être enrobées et rendues étanches au
15 milieu dans lequel elles sont plongées.

Cet enrobage peut se faire par exemple avec des polymères ou des cires.

Plusieurs procédés sont possibles:

- le spray-drying ou l'atomisation : le principe est de solubiliser ou disperser (pour les latex), dans un solvant volatil de point d'évaporation inférieur ou égal
20 à 100°C (éthanol, acétone, isopropanol, eau... ou leur mélanges) le matériau qui va enrober les particules photoniques. La pulvérisation de l'ensemble dans une chambre portée à une température permettant l'évaporation du solvant ou du mélange conduit au dépôt du matériau d'enrobage sur les particules. Celles-ci sont entraînées, sous l'effet d'un flux d'air, dans un réceptacle à température
25 ambiante, pour y être collectées. Par exemple, on peut citer la publication « Effects of fabrication conditions on the characteristics of etamidazole spray dried microspheres » : Wang et Al, J. Microencapsulation, 2002, vol.19, n°4, 495-510.

- le lit d'air fluidisé : le procédé à lit d'air fluidisé est une méthode utilisée
30 fréquemment pour le séchage et la fabrication de granulés. Un flux d'air tempéré est introduit par le sol dans le réacteur. La suspension pulvérisée par un atomiseur dans la chambre de production, fait grossir les particules en

suspension qui retombent sur le sol dès qu'elles ne peuvent plus être portées par le flux d'air.

De manière non limitative, les matériaux pour l'enrobage des particules peuvent être choisis parmi :

- 5 - les cires et corps gras ayant un point de fusion supérieur à 45° C notamment la cire de carnauba, la cire d'abeille, le stéaryle de stéarate, la cire de polyéthylène, DI 18/22 adipate, le pentaerythrityl tetrastearate, le tetracontanyl stearate, le dioctadecyl carbonate,
- 10 - la cellulose et les dérivés de cellulose, notamment ethylcellulose, hydroxypropyl cellulose, hydroxypropylmethyl cellulose, hydroxybutyl cellulose, les polymères commercialisés sous la marque Ethocel®,
- 15 - la poly caprolactone ayant un poids moléculaire de 10 000 à 80 000 g/mol,
- le poly acide lactique (PLA) et poly acide lactique-acide glycolique (PLAGA) ratio 90/10 à 50/50,
- l'alcool polyvinylique,
- les copolymères de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, et
- les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate de méthyle commercialisés sous la marque Eudragit® L100.

20 Le rapport massique entre le cœur de la particule photonique et l'écorce ainsi réalisée peut être compris entre 99,9/0,1 et 80/20, et de préférence entre 99/1 et 90/10.

Opales pseudo-inverses

25 Les particules photoniques de type « opale pseudo-inverse » comportent des nanoparticules creuses, agrégées sans matrice ou agrégées ou dispersées au sein de tout type de matrice, par exemple dispersées au sein d'une matrice thermo, électro ou photoréticulable.

30 La réalisation d'opales directes à partir de nanoparticules creuses, aussi appelées « opales pseudo-inverses », présente les avantages d'amplifier les effets optiques par une différence d'indice plus élevée par rapport aux opales directes ne mettant pas en œuvre des nanoparticules creuses, et d'offrir une porosité nulle par rapport aux opales inverses non enrobées, dont les propriétés optiques sont dépendantes du milieu dans lequel elles sont dispersées.

Les nanoparticules creuses peuvent être telles que décrites ci-dessous.

Particules photoniques de type Janus

Les particules photoniques peuvent être de type Janus, c'est à dire comporter
5 au moins un autre arrangement diffractant de nanoparticules, voire au moins deux autres
arrangements diffractants, les arrangements possédant chacun des propriétés optiques
propres, notamment des spectres de diffraction différents.

Dans un premier exemple de réalisation, un arrangement peut comporter des
nanoparticules pleines et un autre arrangement peut comporter des nanoparticules pleines
10 ou creuses.

En variante, un arrangement peut comporter des nanoparticules creuses et un
autre arrangement peut comporter des nanoparticules creuses.

Lorsque les particules comportent plusieurs arrangements, chaque arrangement
peut couvrir par exemple une partie du spectre UV, de façon à obtenir une photoprotection
15 élargie.

Les particules photoniques comportant plusieurs arrangements diffractants
peuvent être obtenues comme enseigné dans la publication de S-H Kim et al. Adv. Mater.
2008, 9999, 1-7 ou la publication « Patterned colloidal photonic domes and balls derived
from viscous photocurable suspensions » de Kim *et al.*, Adv. Mater. 2008, 20, 3211-3217.

Lorsque les particules photoniques sont utilisées au moins en partie pour leurs
propriétés colorielles, en particulier pour l'homogénéisation du teint, les arrangements de
nanoparticules, lorsqu'éclairés par une lumière blanche, peuvent produire des couleurs
respectives différentes ; les arrangements peuvent notamment produire du rouge, du vert
et/ou du bleu, permettant ainsi d'obtenir un grand nombre de teintes et en particulier du
25 blanc par synthèse additive de la lumière réfléchie.

Un arrangement présente une couleur rouge réfléchie par exemple lorsque la
réflectance dans le spectre visible est d'au moins 50 % dans la plage de longueurs d'ondes
allant de 620 à 700 nm, pour un angle d'observation variant entre 30 et 150°. Pour le vert,
la plage de longueur d'onde considérée va de 490 à 550 nm et pour le bleu de 410 à 490
30 nm. Les arrangements peuvent diffracter la lumière à travers des zones respectives
différentes de la particule photonique, par exemple deux zones opposées, par exemple deux

zones hémisphériques diamétralement opposées dans le cas d'une particule photonique sphérique.

L'un des arrangements peut avoir un spectre de diffraction présentant au moins un pic de réflexion du premier ordre dans la plage de longueur d'onde allant de 250 à 400 nm et un autre arrangement peut avoir un spectre de diffraction présentant au moins un pic de réflexion du premier ordre dans la plage de longueur d'onde allant de 250 à 400 nm ou de 400 à 700 nm.

Mélange de particules photoniques

La composition selon l'invention peut comporter un seul type de particules photoniques ou un mélange d'au moins deux types différents de particules photoniques par exemple ayant des pics de réflexion, notamment du premier ordre, centrés sur des longueurs d'ondes différentes, situées dans le domaine visible, UV ou proche-IR.

La composition peut par exemple comporter un mélange d'un type de particules photoniques comportant des nanoparticules pleines et d'un autre type de particules photoniques comportant des nanoparticules qui peuvent être pleines ou creuses.

La composition peut par exemple comporter un mélange d'un type de particules photoniques comportant des nanoparticules creuses et d'un autre type de particules photoniques comportant des nanoparticules qui peuvent être creuses.

La composition peut par exemple comporter un mélange d'un type de particules photoniques comportant une matrice thermo, électro ou photoréticulable et d'un autre type de particules photoniques ne comportant pas de matrice thermo, électro ou photoréticulable.

Nanoparticules

Les nanoparticules constitutives des particules photoniques peuvent avoir une taille moyenne comprise de 100 nm à 500 nm, de préférence de 100 nm à 400 nm.

Par « taille moyenne », on désigne la dimension granulométrique statistique à la moitié de la population, dite D (0.5).

La forme des nanoparticules peut être sphérique.

Les nanoparticules peuvent être monodisperses à 15% ou mieux. Le terme « monodisperse à x % » qualifie selon l'invention des particules dont la taille moyenne présente un coefficient de variation CV inférieur ou égal à x %.

Le coefficient de variation CV est défini par la relation :

5
$$CV = s/D,$$

s étant l'écart-type de la distribution en taille des particules, et

D étant la taille moyenne de celles-ci.

La taille moyenne D et l'écart-type s peuvent être mesurés sur 250 particules par analyse d'une image obtenue à l'aide d'un microscope électronique à balayage, par exemple celui de référence S-4 500 de la société HITACHI. Un logiciel d'analyse d'image peut être utilisé pour faciliter cette mesure, par exemple le logiciel Winroof[®], commercialisé par la société Mitani Corporation. De préférence, le coefficient de variation des nanoparticules monodisperses est inférieur ou égal à 10 %, mieux inférieur ou égal à 7 %, voire mieux encore inférieur ou égal à 5 %, étant par exemple sensiblement de l'ordre de 3,5 % ou moins.

Les nanoparticules peuvent être pleines ou creuses, organiques ou inorganiques.

Les nanoparticules peuvent être monomatière ou composites.

Lorsque les nanoparticules monodisperses sont composites, celles-ci peuvent par exemple comporter un cœur et une écorce réalisés dans des matières différentes, par exemple des matières organiques et/ou minérales.

Nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules peuvent comporter un composé inorganique, voire être entièrement minérales.

Lorsque les nanoparticules sont inorganiques, celles-ci peuvent par exemple comporter au moins un oxyde, notamment métallique et choisi par exemple parmi la silice, les oxydes de silice, de fer, de titane, d'aluminium, de chrome, de zinc, de cuivre, de zirconium et de cérium et leurs mélanges. Les nanoparticules peuvent également comporter un métal, notamment du titane, de l'argent, de l'or, de l'aluminium, du zinc, du fer, du cuivre et leurs mélanges et alliages.

Selon un mode de réalisation, les nanoparticules comprennent de la silice, au moins un oxyde métallique, notamment tel que décrit ci-dessus, ou un mélange de silice et d'au moins un oxyde métallique, notamment tel que décrit ci-dessus.

5 *Nanoparticules organiques*

Les nanoparticules peuvent comporter un composé organique, voire être entièrement organiques.

10 Parmi les matériaux pouvant convenir pour réaliser les nanoparticules organiques, on peut citer les polymères, notamment à chaîne carbonée ou siliconée, par exemple le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyacrylamide (PAM), les polymères de silicone, les NAD (« non aqueous dispersion ») comme par exemple les NAD rigides qui, à titre d'exemple sont constituées de méthacrylate de méthyle à 96,7 % et de diméthacrylate éthylène glycol à 3.3% réticulé à 20% dans l'isododécane, diamètre de particule : 141nm (polydispersité $Q=0.14$) ou de méthacrylate
15 de méthyle à 90 % et de méthacrylate d'allyle à 10%, diamètre de particule : 170nm ou de diméthacrylate de méthyle à 100%, diamètre de particule : 138nm (polydispersité $Q=0.15$) ou le poly(méthacrylate de méthyle/méthacrylate d'allyle, le polyacide lactique (PLA), le polyacide lactique-acide glycolique (PLAGA), les celluloses et leurs dérivés, le polyuréthane, la polycaprolactone, forme latex, la chitine, les matériaux composites de la
20 chitine .

La température de transition vitreuse (T_g) des nanoparticules organiques peut être supérieure à 40°C, et mieux supérieure à 60°C.

Nanoparticules creuses

25 Ces nanoparticules comportent un cœur et une écorce. L'écorce peut être organique ou inorganique.

L'écorce des nanoparticules peut par exemple être en PS et les particules peuvent par exemple être agrégées au sein d'une matrice organique.

30 L'écorce des nanoparticules peut par exemple être en PS et les particules peuvent par exemple être dispersées au sein d'une matrice organique thermo, électro ou photoréticulable.

Le cœur de ces nanoparticules creuses peut être constitué par de l'air ou un gaz autre que l'air afin de bénéficier d'un indice de réfraction différent, par exemple le CO₂, le N₂, le butane ou l'isobutane.

La présence d'air ou d'un autre gaz à l'intérieur des nanoparticules creuses peut permettre d'obtenir une grande différence d'indice de réfraction entre les nanoparticules et le milieu environnant, ce qui est favorable en termes d'intensité du pic de diffraction.

Lorsque les nanoparticules sont creuses, la différence d'indice de réfraction à une longueur d'onde diffractée entre le cœur et l'écorce peut être supérieure ou égale à 0,4. Ladite longueur d'onde diffractée peut être comprise entre 250 et 800 nm, par exemple entre 250 et 400 nm. Lorsque les nanoparticules sont creuses, le ratio entre une plus grande dimension du cœur et une plus grande dimension de la nanoparticule peut être compris entre 0,5 et 0,8. Lorsque les nanoparticules sont creuses, le volume du cœur représente entre 10 et 80%, de préférence entre 20 et 60%, du volume total de la nanoparticule.

L'épaisseur de l'écorce des nanoparticules creuses, prise égale à la demi différence de la plus grande dimension de la nanoparticule et de la plus grande dimension du cœur de la nanoparticule, peut être comprise entre 50 et 200 nm par exemple entre 30 et 100 nm.

Parmi les nanoparticules creuses utilisables, on peut citer les nanoparticules de la société JSR SX866(B) de 280 nm.

Le cœur des nanoparticules peut éventuellement comporter un filtre solaire ou un mélange de filtres solaires.

Matrice

Les particules photoniques peuvent comporter des nanoparticules pleines ou creuses, agrégées ou dispersées au sein de tout type de matrice, par exemple dispersées au sein d'une matrice thermo, électro ou photoréticulable, ou des vides dispersés de tout type de matrice, par exemple dispersés au sein d'une matrice thermo, électro ou photoréticulable, comme mentionné ci-dessus.

La matrice peut être organique ou inorganique.

Parmi les matrices organiques, on peut citer, à titre non limitatif, les matrices acryliques : en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou polyacrylamide (PAM), les

matrices en polyéthylène téréphtalate (PET), en polystyrène (PS), en polycaprolactone (PCL), en polyvinyl acétate (PVA), en polyvinylethyl acétate (PVEA), les cires à point de fusion supérieur à 65°C par exemple supérieur à 75°C et de dureté élevée supérieure à 5 MPa et mieux supérieure à 6 MPa.

5 En particulier, la matrice peut être thermoréticulable, photoréticulable ou électroréticulable.

Par « matrice photoréticulable » il faut comprendre une matrice dont la réticulation est induite et/ou assistée par un rayonnement lumineux, notamment UV.

10 Par « matrice thermoréticulable » il faut comprendre une matrice dont la réticulation est induite et/ou assistée par un apport de chaleur, par exemple amenant la matrice à une température supérieure à 60° C.

Par « matrice électroréticulable » il faut comprendre une matrice dont la réticulation est induite et/ou assistée par l'application d'un champ électrique.

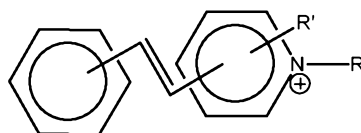
Une matrice peut être à la fois thermo et photoréticulable.

15 Les particules photoniques peuvent comporter des nanoparticules pleines ou creuses, dispersées au sein d'une matrice thermo, électro ou photoréticulables ou des vides dispersés au sein d'une matrice thermo, électro ou photoréticulable.

La matrice thermo ou photoréticulable peut être organique.

20 Parmi les matrices organiques réticulables, on peut citer à titre non limitatif les :

- polymères photoréticulables comme l'ETPA (Ethoxylated TrimethylolPropanetriAcrylate), le PEGDA (polyethyleneglycol diacrylate), les résines acryliques, les PEG diacrylates, les matériaux décrits dans FR 2 833 487,
- 25 - copolymères, décrits dans FR 2 848 428 qui réticulent par polycycloaddition, de PVA ou PVEA et de styrylpyridiniums de formule suivante :



30 où R représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou hydroxyalkyle, et R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, les silicones réactives décrites dans le brevet FR 2 910 286, c'est-à-dire : les

polyorganosiloxanes comportant des unités siloxanes de formule : $R_m R' Si O_{\frac{3-m}{2}}$

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, m est égal à 1 ou 2 et R' est un groupement hydrocarboné aliphatique insaturé comportant de 2 à 10 atomes de carbone ou un groupement hydrocarboné cyclique insaturé comportant de 5 à 8 atomes de carbone et/ou les polyorganosiloxanes comportant au moins une

unité alkylhydrogénosiloxane de formule : $R_p H Si O_{\frac{3-p}{2}}$ où R est un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comportant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle et p est égal à 1 ou 2, et les

- 10 - polymères thermoplastiques, thermoréticulables, électroréticulables.

La réticulation de la matrice peut être une réticulation chimique, par exemple utilisant des succinimides comme décrit dans la demande WO 2007082061 A2. Pour les matrices photoréticulables nécessitant un photoinitiateur, le photoinitiateur est choisi par exemple parmi la liste suivante : DMPA (diméthoxy 2 phényl aceto phénone), la 2-Benzyl-2-(diméthylamino)-1-[4-(4-morpholino phényl)]-1-butanone commercialisée sous la
15 marque Irgacure[®] 369 par Ciba[®], la 4,4'-bis(diéthylamino)benzophenone commercialisée par Sigma-Aldrich[®], la 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-méthylpropiophenone commercialisée par Sigma-Aldrich[®], la 2-benzyl-2-(diméthylamino)-4'-morpholinobutyrophenone commercialisée par Sigma-Aldrich[®], le phénylbis(2,4,6-
20 triméthylbenzoyl)-phosphine oxide commercialisé par Sigma-Aldrich[®], l'isopropylthioxanthone commercialisée par Sigma-Aldrich[®], et la camphorolactone.

Les PEG diacrylates peuvent par exemple réticuler à l'aide d'un photoinitiateur tel que la camphorolactone.

25 Parmi les matrices inorganiques, on peut citer, à titre d'exemple, les matrices en oxyde métallique notamment en SiO₂, TiO₂, ZrO, ou les matrices en CaCO₃ ou Si.

Argile

La composition selon l'invention comprend au moins une argile.

30 La présence d'une argile dans une composition comprenant des particules photoniques, de préférence en dispersion, permet de manière surprenante d'obtenir une sédimentation réversible ou une sédimentation sans agrégation (ou colmatage) desdites

particules, permettant ainsi par simple agitation de la composition de redisperser les particules photoniques. D'un point de vue sensoriel, les particules photoniques permettent en outre de réduire le touché collant dû aux filtres UV hydrosolubles. L'ajout d'argile, en particulier de montmorillonite, permet également de compenser le coté crissant de la composition lié aux particules photoniques.

Les argiles sont des produits déjà bien connus en soi, qui sont décrits par exemple dans l'ouvrage "Minéralogie des argiles, S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, 2ème édition 1982, Masson", dont l'enseignement est ici inclus à titre de référence.

Parmi les argiles, on peut citer à titre d'exemples les argiles de la famille des smectites telles que la laponite et la montmorillonite, de la famille des kaolinites telles que la kaolinite, la dickite, la nacrite, les argiles éventuellement modifiées de la famille de l'halloysite, de la dombassite, de l'antigorite, de la benthiérine, de la pyrophyllite, des montmorillonites, de la beidellite, des vermiculites, du talc, de la stévensite, des hectorites, des bentonites, des saponites, des chlorites, de la sépiolite et de l'illite.

De préférence, l'argile est une smectite et, parmi les smectiques en particulier la montmorillonite.

La ou les argiles présentes dans la composition de l'invention peuvent être naturelles ou de synthèse. L'argile naturelle est une roche sédimentaire composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium. Le kaolin est ainsi une argile naturelle. Les argiles peuvent également être modifiées chimiquement par divers composés tels que les acides acryliques, les polysaccharides (par exemple la carboxyméthylcellulose) ou les cations organiques.

De préférence, on utilise dans le cadre de la présente invention les argiles qui sont physiologiquement compatibles avec et acceptables pour la peau, le cuir chevelu et/ou les phanères, notamment les cheveux.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, l'argile mise en œuvre est choisie parmi la kaolinite, les montmorillonites, les saponites, les laponites, les bentonites, et en particulier les hectorites, et les illites. On utilise encore plus particulièrement les mélanges d'argiles, et des argiles naturelles.

A titre d'argile naturelle, on peut citer les argiles vertes, notamment riches en illite ; les argiles riches en montmorillonite, connues sous l'appellation terre de Sommière, ou comme les bentonites, ou encore les argiles blanches riches en kaolinite. Comme

bentonites, on peut en particulier citer celles commercialisées sous les dénominations "BENTONE 38 VCG", "BENTONE GEL CAO V", "BENTONE 27 V" et "BENTONE GEL MIO V" par la société ELEMENTIS.

5 Les montmorillonites et les smectites sont des silicates d'aluminium et/ou de magnésium hydratés. On peut citer à titre d'exemple la montmorillonite commercialisée sous la dénomination GEL WHITE H par la société ROCKWOOD ADDITIVES, la smectite purifiée commercialisée sous la dénomination VEEGUM GRANULES par la société VANDERBILT.

10 On peut également citer la montmorillonite commercialisée sous la dénomination Kunipia G4 par la société Kunimine et la sépiolite Pangel S9 commercialisée par la société TOLSA. On peut citer à titre d'exemples de kaolinites les kaolins commercialisés sous les 35 dénominations COSLIN C 100 par la société BASF PERSONAL CARE INGREDIENTS ou KAOLIN SUPREME par la société IMERYS.

15 Les talcs sont des silicates de magnésium hydratés comprenant le plus souvent du silicate d'aluminium. La structure cristalline du talc consiste en des couches répétées d'un sandwich de brucite entre des couches de silice. A titre d'exemples, on peut citer le silicate de magnésium micronisé de granulométrie 5 μ m commercialisé sous la dénomination MICRO ACE P3 par la société NIPPON TALC ou les talcs commercialisés sous les dénominations ROSE TALC et TALC SG-2000 par la société NIPPON TALC, J
20 68 BC par la société US COSMETICS (MIYOSHI), LUZENAC 00 et LUZENAC PHARMA M par la société LUZENAC, et TALC JA-46R par la société ASADA MILLING.

A titre de saponite, qui appartient à la famille des montmorillonites, on peut citer la saponite synthétique, notamment celle vendue par la société Kunimine sous la
25 dénomination SUMECTON®.

A titre d'exemple de laponite synthétique, on peut citer la laponite XLG commercialisée par la société Rockwood.

La ou les argiles sont de préférence présentes dans la composition conforme à l'invention en une quantité allant de 0,01% à 10% en poids, notamment de 0,05% à 5% en
30 poids, et en particulier de 0,1% à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

Absorbeur

La composition selon l'invention peut en outre comporter au moins un absorbeur, selon une teneur comprise de préférence de 0,01% à 60% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

5 Par « absorbeur », on entend ici une substance utilisée pour absorber l'énergie d'un type quelconque de rayonnement, de préférence une molécule ayant un spectre d'absorption dans le domaine UV-visible-proche IR (100 nm – 3 000 nm) dont le coefficient d'extinction pondéral $\varepsilon_{1\%}$ est supérieur ou égal à $160 \text{ g}^{-1} \cdot 100\text{mL} \cdot \text{cm}^{-1}$.

10 La loi de Beer-Lambert donne l'absorbance d'un soluté (par exemple un absorbeur) en fonction de sa concentration :

$$A = \log I/I_0 = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

où : A est l'absorbance,

I_0 est l'intensité lumineuse incidente,

15 I est l'intensité lumineuse transmise,

ε est le coefficient d'extinction (qui dépend de la longueur d'onde),

l est la longueur de cuve de mesure, et

c est la concentration du soluté.

Si la concentration du soluté est en % (masse/volume), ε est alors exprimé en $\text{g}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ et on l'appelle coefficient d'extinction pondéral : $\varepsilon_{1\%}$.

Le coefficient d'extinction pondéral, $\varepsilon_{1\%}$, est déterminé à la longueur d'onde d'absorption maximale du soluté.

De préférence, l'absorbeur est choisi dans le groupe constitué par :

- 25 - les filtres UV organiques, solubles ou insolubles, de préférence hydrosolubles, ou hydrodispersibles,
- les filtres UV minéraux, de préférence hydrodispersibles,
- les colorants synthétiques ou naturels, tels que la tartrazine, la phloridzine, la quinoline, et les caroténoïdes, comme par exemple la lutéine, l'asthaxantine, et le bêta-carotène,
- 30 - les polyphénols d'origine naturelle ou synthétique, leurs dérivés, et les extraits végétaux les comprenant,
- et leurs mélanges.

Par « dérivé de polyphénol » au sens de la présente invention, on entend notamment les esters, les glucosides et les phosphates de polyphénols.

Parmi les polyphénols, on peut citer principalement les acides phénoliques et leurs dérivés (acide chlorogénique), et les flavonoïdes, qui représentent le principal sous-
5 groupe de polyphénols.

Parmi les flavonoïdes, on peut notamment citer les chalcones, chalcones hydroxylées et leurs dérivés, comme la phlorétine, la néohespéridine, la phloridzine et l'aspalathine ; les flavanones, comme l'hespérétine et la naringine ; les flavonols, comme la quercétine et la rutine ; les flavanols, comme la catéchine et l'EGCG ; les flavones,
10 comme l'apigénine ; et les anthocyanes.

On peut citer également les tanins, tels que notamment les tanins ellagiques.

Les polyphénols peuvent notamment dériver d'extraits végétaux choisis parmi les extraits de thé vert, de pomme, de houblon, de goyave, de cacao, ou de bois, tels que le châtaignier, le chêne, le marronnier d'Inde, ou le noisetier, les extraits de thé *Rock Tea* ou
15 les extraits de grenade, les extraits de renouée du Japon (*Fallopia japonica* également connu sous le nom de *Polygonum cupistadum* ou encore *Reynoutria japonica*), les extraits de raisins, comme par exemples ceux issus de l'espèce de vigne *Vitis vinifera*, les extraits de mûres, le vin, les extraits de cacahuètes, et les extraits des familles de plantes suivantes :
Vitaceae, *Myrtaceae*, *Dipterocarpaceae*, *Cyperaceae*, *Gnetaceae*, *Fabaceae*, *Pinaceae*,
20 *Polygonaceae*, *Moraceae*, *Fagaceae*, *Liliaceae*...

Les polyphénols sont notamment la baicaline, l'apigénine, l'acide léontopodique, l'acide férulique, l'acide ellagique, le resveratrol, la miricétine, et la dihydroquercétine.

25 Selon un mode de réalisation préféré, l'absorbeur est un filtre UV organique hydrosoluble, de préférence un mélange d'au moins deux filtres UV organiques hydrosolubles, avantageusement un mélange d'au moins un filtre UVA organique hydrosoluble et d'au moins un filtre UVB organique hydrosoluble.

30 Les filtres UV organiques hydrosolubles sont notamment choisis parmi les familles suivantes :

Filtres hydrosolubles capables d'absorber les UV de 320 à 400 nm (UVA)

Terephthalylidène Dicumphre Acide Sulfonique Acid fabriqué sous le nom "MEXORYL SX" par CHIMEX.

Les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans EP 669 323, et US 2,463,264
5 et plus particulièrement le composé Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate
vendu sous le nom commercial "NEO HELIOPAN AP" par Haarmann et REIMER,

Le filtre préférentiel est Terephthalylidène Dicumphor Acide Sulfonique Acid.

Filtres hydrosolubles capables d'absorber les UV de 280 à 320 nm (UVB)

10 *Dérivés de p-aminobenzoïque (PABA)*

PABA,

Glyceryl PABA, et

PEG-25 PABA vendu sous le nom "UVINUL P25" par BASF,

Phenylbenzimidazole Sulfonique Acid vendu notamment sous le nom commercial
15 "EUSOLEX 232" par MERCK,

Acide férulique,

Acide salicylique,

DEA methoxycinnamate,

Benzylidène Camphre Acide Sulfonique fabriqué sous le nom "MEXORYL
20 SL" par CHIMEX,

Camphre Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom "MEXORYL SO"
par CHIMEX, et

Le filtre préférentiel est le Phenylbenzimidazole Sulfonique Acid.

25 Filtres hydrosolubles mixtes UVA et UVB

Dérivés de benzophénone comportant au moins un radical sulfonique

Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial "UVINUL MS40" par BASF,

Benzophenone-5, et

Benzophenone-9.

Lorsque l'absorbeur est un filtre UV organique de type acide sulfonique, il est de préférence associé à une quantité d'une base organique, comme une alcanolamine, de manière à le rendre hydrosoluble.

Par « alcanolamine », on entend un composé en C₂-C₁₀ comprenant au moins
5 une fonction amine, primaire, secondaire ou tertiaire, et au moins une fonction alcool, généralement primaire.

A titre d'alcanolamine appropriée on peut citer la trométhanine et la triéthanolamine.

De préférence, la composition selon l'invention comprend l'association des
10 filtres Terephthalylidène Dicamphor Acide Sulfonic Acid et Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid.

Tensioactifs

Outre l'argile, la composition peut comprendre un autre agent permettant de
15 favoriser la dispersion des particules photoniques dans la composition, afin d'éviter une agrégation des dites particules photoniques. A titre d'exemple, on peut utiliser un ou plusieurs agents réduisant la tension superficielle du milieu contenant les particules photoniques à moins de 35 mN/m, comme un agent mouillant, plus généralement un tensioactif.

20 Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, la composition selon l'invention comprend en outre au moins un tensioactif, selon une teneur de préférence comprise de 0,5% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, ledit tensioactif ayant de préférence une HLB supérieure à 7, et étant de préférence un tensioactif non ionique.

25 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.

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
30 du tensioactif. La valeur HLB selon Griffin est définie dans J. Soc. Cosm. Chem. 1954 (volume 5), pages 249-256.

Le ou les tensioactifs ayant une HLB supérieure ou égale à 7 peuvent être ioniques ou non ioniques. On peut notamment utiliser les tensioactifs ayant une HLB supérieure ou égale à 7 qui sont cités dans l'ouvrage de référence McCutcheons Emulsifiers & Detergents, Edition internationale de 1998 et suivantes.

5 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.

10 Pour les tensioactifs ioniques, les HLB de tensioactifs sous forme de molécules individuelles peuvent être calculées en appliquant la formule de Davies. Selon cette formule, la HLB est dérivée en additionnant les contributions hydrophiles/hydrophobes fournies par les composants structuels du tensioactif:

HLB = Σ (contributions des groupes hydrophiles) – Σ (contributions des
15 groupes hydrophobes) + 7.

La formule de Griffin est généralement utilisée pour les tensioactifs non-ioniques et la formule de Davis l'est pour les tensioactifs ioniques.

Les HLB sont définies à température ambiante.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend au moins un
20 tensioactif de HLB supérieur à 7 et de préférence inférieur à 40, de préférence supérieur à 10 et inférieur à 20, par exemple de 7 à 20.

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs tensioactifs de HLB supérieure à 7, choisis parmi les tensioactifs non ioniques,
25 amphotères et anioniques.

Les tensioactifs non ioniques sont de préférence choisis parmi :

- les esters d'acide gras, notamment en C₈-C₂₄, et de sucres et des éthers d'alcool gras de sucres,
- les éthers de glycérol oxyalkylénés, en particulier oxyéthylénés et/ou
30 oxypropylénés, pouvant comporter de 5 à 100 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène, de préférence 10 à 80 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;

- les alcools oxyalkylénés, en particulier oxyéthylénés et/ou oxypropylénés, pouvant comporter de 5 à 100 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène, de préférence de 10 à 100 motifs oxyéthylène, en particulier les alcools gras, notamment en C₈-C₂₄, et de préférence en C₁₂-C₁₈, éthoxylés tels que l'alcool stéarylique éthoxylé à 20 motifs oxyéthylène (nom CTFA "Steareth-20 ") comme le BRIJ 78 commercialisé par la société UNIQEMA, l'alcool cétylique éthoxylé à 20 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "Ceteth-20"), l'alcool cétéarylique éthoxylé à 30 motifs oxyéthylène (nom CTFA "Cetareth-30 ") et le mélange d'alcools gras en C₁₂-C₁₅ comportant 7 motifs oxyéthylène (nom CTFA "C₁₂₋₁₅ Pareth-7") comme celui commercialisé sous la dénomination NEODOL 25-7® par SHELL CHEMICALS ;

- les esters d'acide gras, notamment en C₈-C₂₄, et de préférence en C₁₆-C₂₂, et de polyéthylène glycol (ou PEG) (pouvant comprendre de 5 à 100 motifs oxyéthylène, de préférence de 10 à 80 motifs oxyéthylène), tels que le stéarate de PEG-50 et le monostéarate de PEG-40 commercialisé sous le nom MYRJ 52P® par la société UNIQEMA, ou encore le stéarate de PEG-75 ;

- les esters d'acide gras, notamment en C₈-C₂₄, et de préférence en C₁₆-C₂₂, et d'éthers de glycérol oxyalkylénés, en particulier oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 5 à 100 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène), comme le monostéarate de glycéryle polyoxyéthyléné à 200 motifs oxyéthylène, vendu sous la dénomination Simulsol 220 TM® par la société SEPPIC ; le stéarate de glycéryle polyoxyéthyléné à 30 motifs oxyéthylène comme le produit TAGAT S® vendu par la société GOLDSCHMIDT, l'oléate de glycéryle polyoxyéthyléné à 30 motifs oxyéthylène comme le produit TAGAT O® vendu par la société GOLDSCHMIDT, le cocoate de glycéryle polyoxyéthyléné à 30 motifs oxyéthylène comme le produit VARIONIC LI 13® vendu par la société SHEREX, l'isostéarate de glycéryle polyoxyéthyléné à 30 motifs oxyéthylène comme le produit TAGAT L® vendu par la société GOLDSCHMIDT et le laurate de glycéryle polyoxyéthyléné à 30 motifs oxyéthylène comme le produit TAGAT I® de la société GOLDSCHMIDT ;

- les esters d'acide gras, notamment en C₈-C₂₄, et de préférence en C₁₆-C₂₂, et de sorbitol avantageusement oxyalkylénés, en particulier oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 5 à 100 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène), comme le polysorbate 60 notamment vendu sous la dénomination Tween 60® par la

société UNIQEMA et plus particulièrement le mono-laurate de sorbitane oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène (nom INCI = Polysorbate-20) notamment vendu sous la dénomination Tween 20® par la société UNIQEMA ;

- les tensioactifs siliconés,

- 5 - les copolymères d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène, également appelés polycondensats OE/OP, et leurs mélanges.

10 Les esters d'acide gras et de sucres, qui peuvent être utilisés en tant que tensioactif non ionique ci-dessus, peuvent de préférence être solides à une température inférieure ou égale à 45 °C et peuvent être choisis en particulier parmi le groupe comprenant des esters ou des mélanges d'esters d'acide gras en C₈-C₂₂ et de saccharose, de maltose, de glucose ou de fructose, et des esters ou des mélanges d'esters d'acide gras en C₁₄-C₂₂ et de méthylglucose.

15 En tant qu'exemples d'esters ou de mélanges d'esters d'acide gras et de saccharose, de maltose, de glucose ou de fructose, il peut être mentionné le monostéarate de saccharose, le distéarate de saccharose et le tristéarate de saccharose et des mélanges de ceux-ci, tels que les produits commercialisés par la société Croda sous le nom Crodesta F50, F70, F110 et F160 ; et des exemples d'esters ou mélanges d'esters d'acide gras et de méthylglucose qui peuvent être mentionnés sont le distéarate de méthylglucose-
20 polyglycéryl-3, commercialisé par la société Goldschmidt sous le nom Tego-care 450. Il peut également être mentionné des monoesters de glucose ou de maltose tels que le méthyl-o-hexadécanoyl-6-D-glucoside et le o-hexadécanoyl-6-D-maltoside.

25 Les éthers d'alcool gras, notamment en C₈-C₂₄, et de sucres, qui peuvent être utilisés en tant que tensioactif non ionique ci-dessus, peuvent être solides à une température inférieure ou égale à 45 °C et peuvent être choisis en particulier dans le groupe comprenant des éthers ou des mélanges d'éthers d'alcool gras en C₈-C₂₂ et de glucose, de maltose, de saccharose ou de fructose, et des éthers ou des mélanges d'éthers d'un alcool gras en C₁₄-C₂₂ et de méthylglucose. Ceux-ci sont en particulier des alkylpolyglucosides.

30

 Les alcools gras en C₈-C₂₂ ou C₁₄-C₂₂ formant le motif d'acide gras des éthers qui peuvent être utilisés dans la nano-émulsion de l'invention comprennent une chaîne

alkyle linéaire saturée ou insaturée contenant, respectivement, de 8 à 22 ou de 14 à 22 atomes de carbone. Le motif d'acide gras des éthers peut être choisi en particulier parmi des motifs décyle, cétyle, béhényle, arachidyle, stéaryle, palmityle, myristyle, lauryle, capryle et hexadécanoyle, et des mélanges de ceux-ci, tel que cétéaryle.

5

En tant qu'exemples d'éthers d'alcool gras de glucides, il peut être mentionné des alkyl(C8-C22)polyglucosides tels que le décylglucoside et le laurylglucoside, qui est commercialisé, par exemple, par la société Henkel sous les noms respectifs Plantaren 2000 et Plantaren 1200, cétostéaryl-glucoside facultativement sous la forme d'un mélange avec l'alcool cétostéarylique, commercialisé par exemple, sous le nom Montanov 68 par la société SEPPIC, sous le nom Tego-care CG90 par la société Goldschmidt et sous le nom Emulgade KE3302 par la société Henkel, ainsi que l'arachidyl-glucoside, par exemple sous la forme d'un mélange d'arachidyle alcool et béhényle alcool et arachidyle glucoside, commercialisé sous le nom Montanov 202 par la société SEPPIC.

15

Le tensioactif utilisé est plus particulièrement le monostéarate de saccharose, le distéarate de saccharose ou le tristéarate de saccharose et des mélanges de ceux-ci, le distéarate de méthylglucose-polyglycéryl-3 et des alkyl(C8-C22)polyglucosides.

20

Les esters d'acide gras de glycérol qui peuvent être utilisés en tant que tensioactif non ionique ci-dessus, qui sont solides à une température inférieure ou égale à 45 °C, peuvent être choisis en particulier dans le groupe comprenant des esters formés d'au moins un acide comprenant une chaîne alkyle linéaire saturée contenant de 12 à 22 atomes de carbone et de 1 à 12 motifs de glycérol. Un ou plusieurs de ces esters d'acide gras de glycérol peuvent être utilisés dans la présente invention.

25

Ces esters peuvent être choisis en particulier parmi des stéarates, des béhénates, des arachidates et des palmitates de glycérol, et des mélanges de ceux-ci. Des stéarates et des palmitates de glycérol sont de préférence utilisés.

30

En tant qu'exemples de tensioactifs qui peuvent être utilisés dans la présente invention, il peut être mentionné les monostéarate, distéarate, tristéarate et pentastéarate de décaglycéryle (noms CTFA : stéarate de polyglycéryl-10, distéarate de polyglycéryl-10, tristéarate de polyglycéryl-10, pentastéarate de polyglycéryl-10), tels que les produits

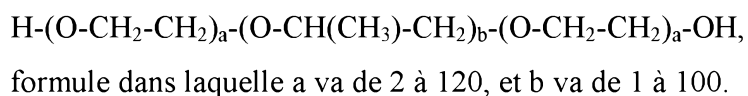
commercialisés sous les noms respectifs Nikkol Decaglyn 1 S, 2 S, 3 S et 5 S par la société Nikko, et le monostéarate de diglycérile (nom CTFA : stéarate de polyglycéryl-2), tel que le produit commercialisé par la société Nikko sous le nom Nikkol DGMS.

5 Les esters d'acide gras de sorbitane qui peuvent être utilisés en tant que tensioactif non ionique ci-dessus, peuvent être choisis dans le groupe comprenant des esters d'acide gras en C₁₆-C₂₂ de sorbitane et des esters d'acide gras en C₁₆-C₂₂ de sorbitane oxyéthylénés oxyéthylénés. Ils sont formés d'au moins un acide gras comprenant au moins une chaîne alkyle linéaire saturée contenant, respectivement, de 16 à 22 atomes
10 de carbone, et de sorbitol ou de sorbitol éthoxylé. Les esters oxyéthylénés oxyéthylénés comprennent généralement de 2 à 100 motifs éthylèneglycol et de préférence de 4 à 40 motifs d'oxyde d'éthylène (EO).

Ces esters peuvent être choisis en particulier parmi des stéarates, des
15 béhénates, des arachidates, des palmitates, et des mélanges de ceux-ci. Des stéarates et des palmitates sont de préférence utilisés.

En tant qu'exemples du tensioactif non ionique ci-dessus qui peuvent être utilisés dans la présente invention, il peut être mentionné le monostéarate de sorbitane (nom CTFA : stéarate de sorbitane), commercialisé par la société ICI sous le nom Span 60,
20 le monopalmitate de sorbitane (nom CTFA : palmitate de sorbitane), commercialisé par la société ICI sous le nom Span 40, et le tristéarate de sorbitane 20 EO (nom CTFA : polysorbate 65), commercialisé par la société ICI sous le nom Tween 65.

Les polycondensats OE/OP sont plus particulièrement des copolymères
25 consistant en des blocs polyéthylène glycol et polypropylène glycol, comme par exemple les polycondensats tribloc polyéthylène glycol/polypropylène glycol/polyéthylène glycol. Ces polycondensats tribloc ont par exemple la structure chimique suivante :



30 Les polycondensats OE/OP ont de préférence une masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 15 000, et mieux allant de 2 000 à 13 000. Avantagusement, lesdits polycondensats OE/OP ont une température de trouble, à 10 g/l en eau distillée,

supérieure ou égale à 20 °C, de préférence supérieure ou égale à 60 °C. La température de trouble est mesurée selon la norme ISO 1065. Comme polycondensat OE/OP utilisable selon l'invention, on peut citer les polycondensats tribloc polyéthylène glycol/polypropylène glycol/ polyéthylène glycol vendus sous les dénominations

5 SYNPERONIC® comme les SYNPERONIC PE/ L44® et SYNPERONIC PE/F127® par la société ICI.

Les tensioactifs amphotères peuvent être choisis par exemple parmi les bétaines, les N-alkylamidobétaines et leurs dérivés, les dérivés de la glycine, les sultaines, les alkyl polyaminocarboxylates, les alkylamphoacétates et leurs mélanges.

10 Comme bétaines, on peut citer par exemple la cocobétaine comme le produit commercialisé sous la dénomination DEHYTON AB-30® par la société Henkel, la laurylbétaine comme le produit commercialisé sous la dénomination GENAGEN KB® par la société Clariant, la laurylbétaine oxyéthylénée (10 OE), comme le produit commercialisé sous la dénomination LAURYLETHER(10 OE)BETAINE® par la société

15 Shin Nihon Rica, la stéaryl bétaine oxyéthylénée (10 OE) comme le produit commercialisé sous la dénomination STEARYLETHER(10 OE)BETAINE® par la société Shin Nihon Rica.

Parmi les N-alkylamidobétaines et leurs dérivés, on peut citer par exemple la cocamidopropyl bétaine commercialisée sous la dénomination LEBON 2000 HG® par la

20 société Sanyo, ou commercialisée sous la dénomination EMPIGEN BB® par la société Albright & Wilson, la lauramidopropyl bétaine commercialisée sous la dénomination REWOTERIC AMB12P® par la société Witco.

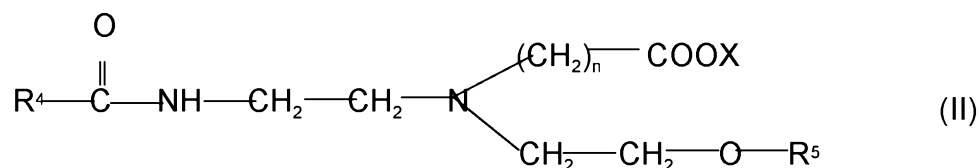
Comme dérivés de la glycine, on peut citer le N-cocoylglycinate de sodium commercialisé sous la dénomination AMILITE GCS-12® par la société Ajinomoto.

25 Comme sultaines, on peut citer le cocoyl-amidopropylhydroxy-sulfobetaine commercialisé sous la dénomination CROSULTAINE C-50® par la société Croda.

Come alkyl polyaminocarboxylates (APAC), on peut citer le cocoylpolyamino-carboxylate de sodium, commercialisé sous la dénomination AMPHOLAK 7 CX/C®, et AMPHOLAK 7 CX® par la société Akzo Nobel, le stéaryl-polyamidocarboxylate de sodium commercialisé sous la dénomination AMPHOLAK 7 TX/C par la société Akzo Nobel,

30 la carboxyméthyloléyl-polypropylamine de sodium, commercialisé sous la dénomination AMPHOLAK XO7/C® par la société Akzo Nobel.

Comme alkylamphoacétates, on peut citer les composés répondant à la formule générale (II) suivante :



5

dans laquelle :

- R⁴ représente un radical hydrocarboné saturé ou insaturé, tel qu'un reste d'acide gras,

- R⁵ représente l'atome d'hydrogène ou le groupement $-(\text{CH}_2)_m\text{-COOY}$,

10

- X et Y représentent, indépendamment ou simultanément, l'atome d'hydrogène ou un cation monovalent, notamment métallique et en particulier un cation d'alcalin tel que de sodium,

- n et m sont deux nombres entiers pouvant être égaux, indépendamment ou simultanément, à 1 ou 2.

15

Les tensio-actifs amphotères de formule (II) ci-dessus rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention sont ceux présentant au moins l'une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques suivantes : n et m sont identiques; R⁵ représente le groupement $-(\text{CH}_2)_m\text{-COOY}$; X et Y sont identiques et représentent de préférence un cation métallique monovalent, en particulier de sodium ; R⁴ représente un radical alkyle généralement en C₅-C₂₀, notamment en C₇, C₉, C₁₁, C₁₃ ou C₁₇, un radical insaturé en C₁₇, ou bien encore un radical alkyle d'un acide R⁴-COOH présent dans des huiles naturelles, telles que de noix de coco, de coprah, de lin, de germe de blé ou de suif animal.

20

A titre d'exemples concrets de tensio-actifs amphotères de type imidazoline, on peut notamment citer ceux vendus sous la dénomination commerciale générale de MIRANOL® par la Société Rhodia Chimie, ainsi que ceux présentant les dénominations CTFA (dictionnaire CTFA, 4^{ième} édition, 1991) suivantes :

25

Disodium Caproamphodiacetate,

Disodium Caproamphodipropionate,

30

Disodium Capryloamphodiacetate,

Disodium Capryloamphodipropionate,
 Disodium Cocoamphodiacetate,
 Disodium Cocoamphodipropionate,
 Disodium Isostearoamphodiacetate,
 5 Disodium Isostéaroamphodipropionate,
 Disodium Lauroamphodiacetate,
 Disodium Lauroamphodipropionate,
 Disodium Oleoamphodipropionate,
 Disodium Stearoamphodiacetate,
 10 Disodium Tallowamphodiacetate, et
 Disodium Wheatgermamphodiacetate.

Les tensioactifs anioniques sont de préférence choisis parmi :

- les tensioactifs géminés tels que par exemple le disodium ethylene
 15 dicocamide PEG-15 disulfate (nom INCI) vendu par exemple sous le nom commercial
 CERALUTION H.

les sels, en particulier sels de métaux alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines tels que les sels d'aminoalcools ou sels de métaux alcalino-terreux comme le magnésium, des composés suivants :

- 20 - les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylaryl-polyéthersulfates, monoglycérides sulfates ;
- les alkylsulfonates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ;
- les alkylphosphates, les alkylétherphosphates ;
- 25 - les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates; les alkylsulfosuccinamates ;
- les alkylsulfoacétates ;
- les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates ;
- les sels d'acides gras tels que les acides oléique, ricinoléique, palmitique,
 30 stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ;
- les sels d'acides d'alkyl D galactoside uroniques ;
- les acyl-lactylates ;

- les sels des acides alkyléther carboxyliques polyoxyalkylénés, des acides alkylaryléther carboxyliques polyoxyalkylénés, des acides alkylamidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène ;
- 5 - et leurs mélanges.

Le radical alkyle ou acyle de ces différents composés comporte avantageusement de 6 à 24 atomes de carbone, et de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryle désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle.

On utilisera de préférence un alkyl(C12-C20) phosphate et en particulier un cétylphosphate par exemple de potassium tel que celui vendu par exemple sous le nom commercial AMPHISOL K .

- le glyceryl stearate (and) disodium ethylene dicocamide PEG-15 disulfate (and) glyceryl stéarate citrate, un sel d'acide gras en C12-C20 comme le stéarate de triéthanolamine - le glycéryl stéarate (and) PEG-100 Stearate (nom INCI), seul ou en
- 15 mélange, vendu par exemple sous le nom commercial ARLACEL 165
- l'acide stéarique,
- l'alcool stéarylique, et
- l'un quelconque de leurs mélanges.

20 Selon l'invention, le tensioactif de HLB supérieur à 7 est de préférence un tensioactif non ionique.

Les tensioactifs conformes à l'invention sont choisis de préférence parmi les silicones hydrosolubles comportant au moins un groupement polyoxyalkyléné monovalent

25 terminal ou pendent.

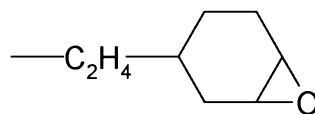
Les tensioactifs conformes à l'invention sont choisis plus préférentiellement parmi les silicones hydrosolubles comportant au moins un groupement polyoxyalkyléné de formule générale (a) suivante :



30 dans laquelle :

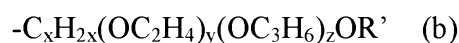
- les radicaux R, identiques ou différents, désignent un radical hydrocarboné monovalent choisis parmi les radicaux alkyles, aryles et

aralkyles ayant au plus 10 atomes de carbone ; certains des radicaux R peuvent également contenir en plus un groupe éthylcyclohexylèmonoxyde de formule :



5 et sont en faible proportion dans la chaîne polysiloxane ;

- p varie de 0 à 150, de préférence de 0 à 100 et plus préférentiellement de 0 à 30 ;
- q varie de 1 à 12, de préférence de 1 à 10 et plus préférentiellement de 1 à 8 ; et
- le groupe polyéther PE a la formule (b) suivante :



dans laquelle :

- x varie de 1 à 8 et de préférence varie de 2 à 4 et plus préférentiellement est égal à 3 ;
 - y est supérieur à 0 ;
 - z est supérieur ou égal à 0 ;
- les valeurs de y et z étant tels que le poids moléculaire total de la portion polyoxyalkylénée du groupe polyéther PE varie de 200 à 10.000 et plus préférentiellement de 350 à 4000 ; et
- R' désigne hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈ ou un groupe acyle en C₂-C₈.

Il est à noter que lorsque z est différent de 0, les unités polyoxyéthylène et polyoxypropylène peuvent être distribuées de manière aléatoire le long de la chaîne polyéther PE ou répartis en blocs ou bien à la fois répartis en blocs et de manière aléatoire.

De préférence, les radicaux R sont choisis parmi les alkyles inférieurs en C₁-C₆ comme méthyle, éthyle, butyle, hexyle ; phényle et benzyle. Plus particulièrement, les radicaux R sont choisis parmi les alkyles inférieurs en C₁-C₄ et encore plus particulièrement désignent méthyle.

De préférence, les radicaux R' sont choisis parmi les alkyles inférieurs en C₁-C₄ et encore plus particulièrement désignent méthyle.

Le nombre d'unités d'oxyéthylène du groupe PE doit être suffisant pour produire un point de turbidité dans l'eau entre 25 et 90°C et plus préférentiellement de 40 à 70°C.

Les silicones hydrosolubles de formule (a) peuvent être obtenues selon le
5 procédé décrit dans le brevet US4,847398.

Parmi les silicones hydrosolubles de formule (a), on utilisera de préférence celle de formule (a') suivante :



où Me désigne méthyle et PE désigne :



où x, y et z ont les mêmes valeurs indiquées ci-dessus et R' désigne hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄, et plus particulièrement méthyle.

Comme autre famille de silicones hydrosolubles utilisables selon l'invention,
15 on peut citer les silicones ramifiées de formule (c) suivante :



où p, q ont les mêmes valeurs indiquées ci-dessus dans la formule (a) ; Me signifie méthyle ; et PE désigne le groupe de formule (d) suivante :



20 où y et z ont les mêmes valeurs indiquées ci-dessus dans la formule (b) et R' désigne un groupe alkyle en C₁-C₄, et plus particulièrement méthyle.

De telles silicones sont par exemple vendues par la société OSI sous les dénominations commerciales Silwet L-720®, Silwet L-7002®, Silwet L-7600®, Silwet L-
25 7604®, Silwet L-7605®, Silwet L-7607®, Silwet 1614, Silwet L-7657®, Silwet L-7200®, Silwet L7230, Silsoft 305, Silsoft 820, Silsoft 880 ou encore par la société Goldschmidt sous les dénominations commerciales Tego wet 260, Tegowet 500, Tegowet 505 et Tegowet 510®.

Les tensioactifs siliconés sont notamment :

30 - le bis-PEG/PPG-16/16 PEG/PPG-16/16 diméthicone (nom INCI), vendu par exemple sous le nom commercial Abil Care 85 par GOLDSCHMIDT,

- le PEG-12 diméthicone (nom INCI), vendu par exemple sous le nom commercial Silsoft 880 par la société MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS,

- le PEG-11 METHYL ETHER DIMETHICONE, vendu par exemple sous le nom commercial de KF 351 par la société SHIN ETSU, et

5 - le diméthicone copolyol benzoate (ester partiel d'acide benzoïque et de diméthicone copolyol, ce dernier étant un polymère de diméthylpolysiloxane comportant des chaînes latérales de polyoxyéthylène et/ou de polyoxypropylène), vendu par exemple sous la dénomination FINSOLV SLB 101® et 201® par la société FINTEX.

10 Selon un mode de réalisation, le tensioactif de HLB supérieure à 7 est choisi parmi le polysorbate 20, le bis-PEG/PPG-16/16 PEG/PPG-16/16 diméthicone, le PEG-12 diméthicone, et leurs mélanges.

15 Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend le PEG-12 diméthicone et/ou le BIS-PEG-18 METHYL ETHER DIMETHYL SILANE.

20 Selon l'invention, le ou les tensioactifs sont présents à des concentrations allant de 0,1% à 10% en poids, de préférence de 0,25% à 5% en poids, et plus particulièrement de 0,5% à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend :

- 25 - de 0,1% à 50% en poids de particules photoniques par rapport au poids total de ladite composition, lesdites particules photoniques ayant une taille moyenne comprise de 0,5 µm à 100 µm, comportant chacune un arrangement diffractant de nanoparticules monodisperses ou de vides, le spectre de diffraction de cet arrangement comportant un pic de réflexion du premier ordre dans la plage de longueurs d'ondes allant de 250 nm à 1800 nm, de préférence de 250 nm à 400 nm,
- 30 - au moins une argile, de préférence une smectite, préférentiellement la montmorillonite,

- de 0,1% à 60% en poids d'au moins un absorbeur par rapport au poids total de ladite composition, ledit absorbeur comprenant au moins un filtre UV organique hydrosoluble, et
- de 0,1% à 10% en poids d'un tensioactif par rapport au poids total de ladite composition, ledit tensioactif ayant de préférence une HLB supérieure à 7, étant préférentiellement non ionique, comme par exemple une silicone hydrosoluble comportant au moins un groupement polyoxyalkyléné monovalent terminal ou pendent.

De préférence, le rapport massique des particules photoniques sur l'argile est compris de 1 à 500, de préférence de 10 à 200.

La composition de l'invention peut comporter une phase liquide à 25°C, contenant les particules photoniques solides dispersées.

La composition selon l'invention est de préférence aqueuse, les particules photoniques pouvant être contenues dans une phase aqueuse, typiquement sous la forme d'une dispersion de particules.

Par « composition aqueuse », on désigne un milieu liquide à température ambiante et pression atmosphérique qui contient une fraction importante d'eau rapportée au poids total du milieu. La teneur massique en eau de la composition aqueuse est de préférence supérieure ou égale à 10%, avantageusement à 30%, préférentiellement à 40%, voire supérieure à 50%.

La composition peut être monophasique ou multiphasique.

La composition selon l'invention peut contenir en outre au moins un solvant organique polaire, de préférence physiologiquement acceptable.

Les solvants polaires organiques sont généralement miscibles à l'eau.

A titre de solvant polaire organique, on peut citer les monoalcools en C₁-C₆, comme l'éthanol ou l'isopropanol ; les polyols en C₁-C₆, tels que la glycérine, le propanediol-1,3, le butanediol-1,4, le pentanediol-1,5 et l'hexanediol-1,6 ; les alkylèneglycols en C₁-C₆, comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol et l'hexylène glycol ; et leurs mélanges.

La teneur totale en alcools en C₁-C₆ dans la composition de l'invention est de préférence de 0,1% à 10% en poids, préférentiellement de 1% à 5% en poids d'alcools en C₁-C₆ par rapport au poids total de la composition.

5 La teneur totale en alkylèneglycols en C₁-C₆ dans la composition de l'invention est de préférence de 0,1% à 30% en poids, préférentiellement de 5% à 25% en poids d'alkylèneglycols en C₁-C₆ par rapport au poids total de la composition.

10 La composition selon l'invention peut être transparente ou translucide, et colorée ou non. La composition selon l'invention contenant les particules photoniques peut ne contenir aucun pigment ou colorant. La coloration peut correspondre à l'ajout d'un agent de coloration additionnel ou d'un absorbeur tel que défini ci-dessus.

La composition selon l'invention peut comporter un solvant volatil.

15 Par « solvant volatil », on entend au sens de l'invention tout liquide susceptible de s'évaporer au contact des matières kératiniques, à température ambiante et sous pression atmosphérique.

La composition selon l'invention peut notamment être choisie de manière à ce que la composition contienne au moins 5 %, voire au moins 30%, voire au moins 40% de solvant volatil.

20 La composition selon l'invention peut comporter un polymère filmogène améliorant la rémanence de la protection.

Polymère filmogène

25 Dans la présente invention, on entend par « polymère filmogène », un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu et adhérent sur les matières kératiniques, et de préférence un film cohésif, et mieux encore un film dont la cohésion et les propriétés mécaniques sont telles que ledit film peut être isolable et manipulable isolément, par exemple lorsque ledit film est réalisé par coulage sur une surface antiadhérente comme une surface téflonnée ou siliconée.

30 La composition peut comporter une phase aqueuse et le polymère filmogène peut être présent dans cette phase aqueuse. Dans ce cas celui-ci sera de préférence un polymère en dispersion ou un polymère amphiphile ou associatif.

Par « polymère en dispersion » on entend des polymères non solubles dans l'eau présents sous forme de particules de taille variable. Le polymère peut être réticulé ou non. La taille moyenne de particules est typiquement comprise entre 25 et 500 nm, de préférence entre 50 et 200 nm. Les polymères en dispersion aqueuse suivants peuvent être
5 utilisés : Ultrasol 2075® de Ganz Chemical, Daitosol 5000AD® de Daito Kasei, Avalure UR 450® de Noveon, DYNAMX® de National Starch, Syntran 5760® de Interpolymer, Acusol OP 301® de Rohm&Haas, Neocryl A 1090® de Avecia.

Les dispersions acryliques vendues sous les dénominations Neocryl XK-90®, Neocryl A-1070®, Neocryl A-1090®, Neocryl BT-62®, Neocryl A-1079® et Neocryl A-
10 523® par la société AVECIA-NEORESINS, Dow Latex 432® par la société DOW CHEMICAL, Daitosol 5000 AD® ou Daitosol 5000 SJ® par la société DAITO KASEY KOGYO, Syntran 5760® par la société Interpolymer, Allianz OPT par la société ROHM & HAAS, les dispersions aqueuses de polymères acryliques ou styrène/acrylique vendues sous le nom de marque JONCRYL® par la société JOHNSON POLYMER ou encore les
15 dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations Neorez R-981® et Neorez R-974® par la société AVECIA-NEORESINS, les Avalure UR-405®, Avalure UR-410®, Avalure UR-425®, Avalure UR-450®, Sancure 875®, Sancure 861®, Sancure 878® et Sancure 2060® par la société GOODRICH, Impranil 85® par la société BAYER, Aquamere H-1511® par la société HYDROMER, les sulfopolyesters vendus sous le nom
20 de marque Eastman AQ® par la société Eastman Chemical Products, les dispersions vinyliques comme le Mexomère PAM® de la société CHIMEX et leurs mélanges sont d'autres exemples de dispersions aqueuses de particules de polymères filmogènes hydrodispersibles.

Par « polymères amphiphiles ou associatifs » on entend des polymères
25 comportant une ou plusieurs parties hydrophiles qui les rendent partiellement solubles dans l'eau et une ou plusieurs parties hydrophobes par lesquelles les polymères s'associent ou interagissent. Les polymères associatifs suivants peuvent être utilisés : Nuvis FX1100® de Elementis, Aculyn 22®, Aculyn 44®, Aculyn 46® de Rohm&Haas, Viscophobe DB1000® de Amerchol. Les copolymères diblocs constitués d'un bloc hydrophile
30 (polyacrylate, polyéthylène glycol) et d'un bloc hydrophobe (polystyrène, polysiloxane, peuvent également être utilisés.

La composition peut comporter une phase huileuse et le polymère filmogène peut être présent dans cette phase huileuse. Le polymère pourra alors être en dispersion ou en solution. Les polymères de type NAD ou des microgel (par exemple les KSG) peuvent être utilisés, ainsi que les polymères du type PS-PA ou les copolymères à base de styrène (Kraton, Regalite).

Comme exemples de dispersions non aqueuses de particules de polymère dans une ou plusieurs huiles de silicone et/ou hydrocarbonées et pouvant être stabilisées en leur surface par au moins un agent stabilisant, notamment un polymère séquencé, greffé ou statistique, on peut citer les dispersions acryliques dans l'isododécane comme le Mexomère PAP® de la société CHIMEX, les dispersions de particules d'un polymère éthylénique greffé, de préférence acrylique, dans une phase grasse liquide, le polymère éthylénique étant avantageusement dispersé en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules telles que décrite notamment dans le document WO 04/055081.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides comme les acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, tels que la nitrocellulose, l'éthylcellulose ou les esters de nitrocellulose choisis, par exemple, parmi l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, et leurs mélanges.

Le polymère filmogène peut être présent sous la forme de particules solides en dispersion aqueuse ou huileuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Le polymère filmogène peut comporter une ou plusieurs dispersions stables de particules de polymères généralement sphériques d'un ou plusieurs polymères, dans une phase grasse

liquide physiologiquement acceptable. Ces dispersions sont généralement appelées NAD de polymère par opposition à des latex qui sont des dispersions aqueuses de polymère. Ces dispersions peuvent notamment se présenter sous forme de nanoparticules de polymères en dispersion stable dans ladite phase grasse. Les nanoparticules sont de préférence d'une
5 taille comprise entre 5 et 600 nm. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

La composition peut comprendre au moins un polymère filmogène qui est un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène. Ce polymère peut comprendre au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures
10 de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence. Par exemple, les première et deuxième séquences et du polymère séquencé sont incompatibles l'une avec l'autre. De tels polymères sont décrits par exemple dans les
15 documents EP 1411069 ou WO 04/028488, qui sont incorporés par référence.

Phase grasse

Bien que la composition contenant les particules photoniques puisse être exempte d'huile, la composition selon l'invention peut néanmoins comporter dans certains
20 exemples de mise en œuvre une phase grasse. Les particules photoniques peuvent être contenues ou non dans cette phase grasse.

La phase grasse peut notamment être volatile.

La composition peut comporter une huile telle que par exemple les esters et les éthers de synthèse, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, les huiles fluorées
25 partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées, les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante et leurs mélanges, d'autres exemples étant donnés ci-après.

30 Une composition conforme à l'invention peut ainsi comprendre au moins une huile volatile.

Huiles volatiles

Au sens de la présente invention, on entend par « huile volatile », une huile (ou milieu non aqueux) susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et à pression atmosphérique.

5 L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, en particulier ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm Hg).

10 Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées d'origine animale ou végétale ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C_8 - C_{16} (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars[®] ou de
15 Permethyls[®].

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes ($8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment de 2 à 10 atomes de silicium, et en particulier de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant
20 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 les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le
25 décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges.

On peut également utiliser des huiles volatiles fluorées telles que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane, et leurs mélanges.

Il est également possible d'utiliser un mélange des huiles précédemment citées.

Huiles non volatiles

Une composition selon l'invention peut comporter une huile non volatile.

Au sens de la présente invention, on entend par « huile non-volatile », une huile ayant une pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa et notamment des huiles de masse molaire élevée.

Les huiles non volatiles peuvent notamment être choisies parmi les huiles hydrocarbonées le cas échéant fluorées et/ou les huiles siliconées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile pouvant convenir à la mise en œuvre de l'invention, on peut notamment citer :

- 10 - les huiles hydrocarbonées d'origine animale,
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les esters de phytostéaryle, tels que l'oléate de phytostéaryle, l'isostéarate de physostéaryle et le glutanate de lauroyl/octyldodécyle/phytostéaryle, par exemple vendu sous la dénomination ELDEW PS203 par
15 AJINOMOTO, les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides héptanoïques ou octanoïques, les huiles de germe de blé, de tournesol,
20 de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ;
25 le beurre de karité ; ou encore 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 huiles hydrocarbonées d'origine minérale ou synthétique comme par
30 exemple :
 - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane et leurs mélanges, et en particulier le polyisobutène hydrogéné,
- 5
- les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_1 + R_2$ soit ≥ 10 .
- 10
- Les esters peuvent être notamment choisis parmi les esters, notamment d'acide gras comme par exemple :
- l'octanoate de céstéaryle, les esters de l'alcool isopropylique, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, l'adipate de diisopropyle, les heptanoates, et notamment l'heptanoate d'isostéaryle, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le 4-diheptanoate et le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le diheptanoate de polyéthylène glycol, le diétyl 2-d'hexanoate de propylèneglycol et leurs mélanges, les benzoates d'alcools en C12 à C15, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyldocécyle, les esters de l'acide isononanoïque comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ;
- 15
- 20
- 25
- 30
- les esters de polyols, et les esters de pentaétrythritol, comme le tétrahydroxystéarate/tétraisostéarate de dipentaérythritol,

- les esters de dimères diols et dimères diacides tels que les Lusplan DD-DA5® et Lusplan DD-DA7®, commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL et décrits dans la demande FR 03 02809,
- 5 • les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme le 2-octyldodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécanol,
- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique et leurs mélanges, et
- 10 • les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tel que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination Cetiol CC®, par Cognis,
- les huiles de silicone non volatiles, comme par exemple les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les
- 15 polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy pendants et/ou en bouts 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 triméthylsiloxo
- 20 diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, les diméthicones ou phényltriméthicone de viscosité inférieure ou égale à 100 Cst, et leurs mélanges,
- et leurs mélanges.

25 La composition contenant les particules photoniques peut être dépourvue d'huile, notamment ne contenir aucune huile non volatile.

Filtres complémentaires et additifs

30 La composition comportant les particules photoniques peut comporter au moins un additif choisi parmi les adjuvants habituels dans le domaine cosmétique, tels que les charges, les agents de coloration, les gélifiants hydrophiles ou lipophiles, les actifs, hydrosolubles ou liposolubles, les conservateurs, les hydratants tels que les polyols et notamment la glycérine, les séquestrants, les antioxydants, les solvants, les parfums, les

filtres solaires physiques et chimiques, notamment aux UVA et/ou aux UVB, les absorbeurs d'odeur, les ajusteurs de pH (acides ou bases) et leurs mélanges.

La composition peut contenir au moins un actif ayant une activité complémentaire dans le domaine de la protection solaire, comme les antioxydants, des agents blanchissants dans le cadre de l'anti pigmentation et dépigmentation, des actifs anti

âge.

Les filtres additionnels organiques, hydrophobes ou insolubles dans les solvants usuels, peuvent notamment être choisis parmi différentes familles de composés chimiques.

10

Filtres hydrophobes capables d'absorber les UV de 320 à 400 nm (UVA)

Dérivés du dibenzoylméthane

Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par DSM Nutritional Products, Inc,

15

Isopropyl Dibenzoylmethane.

Aminobenzophénones

2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle vendu sous le nom commercial « UVINUL A + » par BASF.

Dérivés anthraniliques

20

Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN MA » par SYMRISE.

Dérivés de 4,4-diarylbutadiène

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

Les filtres préférentiels sont le Butyl Methoxydibenzoylmethane et le 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.

25

Filtres hydrophobes capables d'absorber les UV de 280 à 320 nm (UVB)

Para-aminobenzoates

Ethyl PABA

30

Ethyl Dihydroxypropyl PABA

Ethylhexyl Dimethyl PABA (ESCALOL 507 de ISP)

Dérivés salicyliques

Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries,
Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par
SYMRISE,

5 Dipropylenglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par SYMRISE.

Cinnamates

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial
« PARSOL MCX » par DSM Nutritional Products, Inc,

10 Isopropyl Methoxy cinnamate,
Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO
HELIOPAN E 1000 » par SYMRISE,

Diisopropyl Methylcinnamate,

Cinoxate,

Glyceryl Ethylhexanoate Diméthoxycinnamate.

15 *Dérivés de β,β' -diphénylacrylate*

Octocrylène, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 »
par BASF,

Etocrylène, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par
BASF.

20 *Dérivés du benzylidène camphre*

3-Benzylidène camphre fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par
CHIMEX,

Méthylbenzylidène camphre vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par
MERCK,

25 Polyacrylamidométhyle Benzylidène Camphre fabriqué sous le nom
« MEXORYL SW » par CHIMEX.

Dérivés de triazine

Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL
T150 » par BASF,

30 Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB
HEB » par SIGMA 3V,

2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-s-triazine

2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine,
 2,4-bis(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-6-(4'-aminobenzoate de n-
 butyle)-s-triazine,

2,4-bis(4'-amino benzoate de n-butyle)-6-(aminopropyltrisiloxane)-s-triazine,
 5 les filtres triazines symétriques décrits dans le brevet US 6,225,467, la
 demande WO 2004/085412 (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 les 2,4,6-tris-(biphényl)-1,3,5-triazines (en particulier la
 2,4,6-tris(biphényl-4-yl-1,3,5-triazine) et la 2,4,6-tris(terphenyl)-1,3,5-triazine qui est
 10 repris dans les demandes de BEIERSDORF WO 06/035000, WO 06/034982,
 WO 06/034991, WO 06/035007, WO 2006/034992, WO 2006/034985.

Dérivés d'imidazolines

Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate.

Dérivés du benzalmalonate

15 Polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate tels que le Polysilicone-15
 vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par DSM Nutritional
 Products, Inc,

Di-neopentyl 4'-méthoxybenzalmalonate.

Dérivés de mérocyanine

20 Octyl-5-N,N-diethylamino-2-phenylsulfonyl-2,4-pentadienoate.

Les filtres préférentiels sont l'Homosalate, l'Ethylhexylsalicylate,
 l'Octocrylene, l'Ethylhexyl, le Methoxycinnamate v, l'Isoamyl Methoxy cinnamate,
 l'Ethylhexyl triazone, le Diethylhexyl Butamido Triazone.

Les plus préférentiels sont l'Ethylhexylsalicylate, l'Octocrylene, l'Ethylhexyl
 25 triazone, l'Ethylhexyl Methoxycinnamate.

Filtres hydrophobes mixtes capables d'absorber à la fois les UVA et les UVB

Dérivés de benzophénone

Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
 30 Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF
 Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL
 M40 » par BASF,

Benzophenone-5,

Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay

Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par

American Cyanamid

5 Benzophenone-10,

Benzophenone-11,

Benzophenone-12,

Dérivés du phenyl benzotriazole

Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « Silatrizole » par RHODIA

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

Dérivés bis-résorcinyll triazines

15 Bis-Ethylhexyloxyphénol Méthoxyphenyl Triazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA GEIGY,

Dérivés de benzoxazole

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

20 Les filtres préférentiels sont :

Drometrizole Trisiloxane

Méthylène bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol,

Bis-Ethylhexyloxyphénol Méthoxyphenyl Triazine, et

Benzophenone-3 ou Oxybenzone,

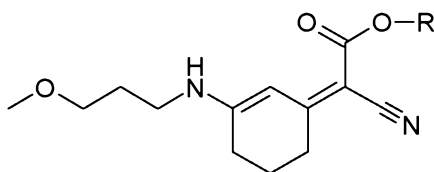
25 Les filtres les plus préférentiels sont

Drometrizole Trisiloxane, et

Bis-Ethylhexyloxyphénol Méthoxyphenyl Triazine

On peut également citer les filtres de type mérocyanine de formule suivante,

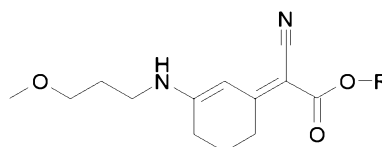
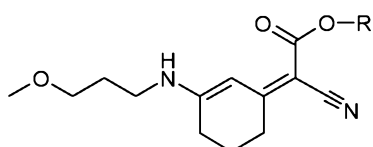
30 ainsi que ses formes géométriques isomères E/E- ou E/Z-:



dans laquelle :

- R est un groupement alkyle en C_1-C_{22} , un groupement alcényle en C_2-C_{22} , un groupement alcynyle en C_2-C_{22} , un groupement cycloalkyle en C_3-C_{22} ou un cycloalcényle en C_3-C_{22} , lesdits groupements pouvant être interrompus par un ou plusieurs O.

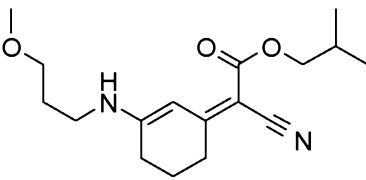
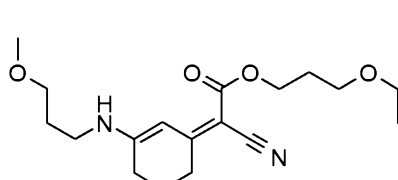
Les filtres mérocyanines peuvent être sous leurs formes géométriques isomères E/E-, E/Z-.



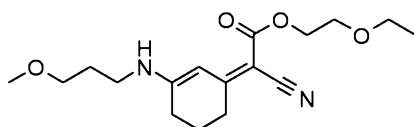
- Les filtres mérocyanines préférentiels sont ceux où R est un alkyle en C_1-C_{22} , pouvant être interrompu par un ou plusieurs O.

Parmi les filtres mérocyanines, on utilisera plus particulièrement ceux choisis parmi les composés suivants, ainsi que leurs formes géométriques isomères E/E-, E/Z- :

1	ethyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate	4	2-butoxyethyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
2	2-ethoxyethyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate	5	3-methoxypropyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate

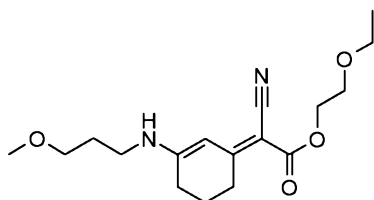
3	 2-methylpropyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate	6	 3-ethoxypropyl (2Z)-cyano{3-[(3-methoxypropyl)amino]cyclohex-2-en-1-ylidene}ethanoate
---	--	---	---

Selon un mode plus particulièrement préféré de l'invention, on utilisera le composé 2-éthoxyéthyle (2Z)-cyano{3-[(3-méthoxypropyl)-amino]cyclohex-2-èn-1-ylidène}éthanoate (2) dans sa configuration géométrique E/Z de structure suivante :



5

et/ou dans sa configuration géométrique E/E de structure suivante :



Les filtres de type mérocyanine ci-dessus peuvent être préparés selon les protocoles décrits dans WO 2007/071582, dans IP.com Journal (2009), 9(5A), 29-30
 10 IPCOM000182396D sous le titre "Process for producing 3-amino-2-cyclohexan-1-ylidene compounds" et dans US4,749,643 (col.13, 1.66 – col.14, 1.57 et les références citées à cet égard).

Filtres solaires ou photoprotecteurs inorganiques

15 Les agents photoprotecteurs inorganiques sont choisis parmi des pigments d'oxydes métalliques enrobés ou non (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) comme par exemple des pigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents
 20 photoprotecteurs UV bien connus en soi.

Les pigments 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'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.

De façon connue, les silicones sont des polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium.

Le terme « silicones » englobe également les silanes nécessaires à leur préparation, en particulier, les alkyl silanes.

Les silicones utilisées pour l'enrobage des pigments convenant à la présente invention sont de préférence choisies dans le groupe contenant les alkyl silanes, les polydialkylsiloxanes, et les polyalkylhydrogénosiloxanes. Plus préférentiellement encore, les silicones sont choisies dans le groupe contenant l'octyl triméthyl silane, les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylhydro-génosiloxanes.

Bien entendu, les pigments d'oxydes métalliques avant leur traitement par des silicones, peuvent avoir été traités par d'autres agents de surface, en particulier par de l'oxyde de cérium, de l'alumine, de la silice, des composés de l'aluminium, des composés du silicium, ou leurs mélanges.

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

- de silice, tels que le produit « SUNVEIL » de la société IKEDA,
- de silice et d'oxyde de fer tels que le produit « SUNVEIL F » de la société IKEDA,

- de silice et d'alumine tels que les produits « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA » et « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA » société TAYCA, « TIOVEIL » de la société TIOXIDE,
- 5 - 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 KEMIRA,
- 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
10 « Solaveil CT 100 » de la société UNIQEMA et le produit « Eusolex T-AVO » de la société MERCK,
- de silice, d'alumine et d'acide alginique tel que le produit « MT-100 AQ » de la société TAYCA,
- d'alumine et de laurate d'aluminium tel que le produit
15 « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S » de la société TAYCA,
- d'oxyde de fer et de stéarate de fer tels que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F » de la société TAYCA,
- d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc tels que le produit « BR 351 » de la société TAYCA,
- 20 - de silice et d'alumine et traités par une silicone tels que les produits « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS », « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS » ou « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS » de la société TAYCA,
- de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traités par une silicone
25 tels que le produit « STT-30-DS » de la société TITAN KOGYO,
- de silice et traité par une silicone tel que le produit « UV-TITAN X 195 » de la société KEMIRA,
- 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
30 société KEMIRA,
- de triéthanolamine tels que le produit « STT-65-S » de la société TITAN KOGYO,

- d'acide stéarique, tels que le produit « TIPAQUE TTO-55 (C) » de la société ISHIHARA,
- d'hexamétaphosphate de sodium tels que le produit « MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W » de la société TAYCA.
- 5 - le TiO_2 traité par l'octyl triméthyl silane vendu sous la dénomination commerciale « T 805 » par la société DEGUSSA SILICES,
- le TiO_2 traité par un polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination commerciale « 70250 Cardre UF TiO_2SI_3 » par la société CARDRE, et
- 10 - le TiO_2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale « MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC » par la société COLOR TECHNIQUES.

Les pigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales « MICROTITANIUM DIOXIDE
 15 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 ».

20 Les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, sont par exemple :

- ceux commercialisés sous la dénomination « Z-cote » par la société Sunsmart,
- ceux commercialisés sous la dénomination « Nanox » par la société Elementis,
- 25 - ceux commercialisés sous la dénomination « Nanogard WCD 2025 » par la société Nanophase Technologies,

Les pigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple :

- ceux commercialisés sous la dénomination « Oxide zinc CS-5 » par la société Toshiba (ZnO enrobé par polyméthylhydrogénosiloxane),
- 30 - ceux commercialisés sous la dénomination « Nanogard Zinc Oxide FN » par la société Nanophase Technologies (en dispersion à 40 % dans le Finsolv TN, benzoate d'alcools en $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$),

- ceux commercialisés sous la dénomination « DAITOPERSION ZN-30 » et « DAITOPERSION Zn-50 » par la société Daito (dispersions dans cyclopolyméthylsiloxane /polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30 % ou 50 % de nano-oxydes de zinc enrobés par la silice et le polyméthylhydrogènesiloxane),
- ceux commercialisés 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),
- ceux commercialisés sous la dénomination « SPD-Z1 » par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane),
- ceux commercialisés sous la dénomination « Escalol Z100 » par la société ISP (ZnO traité alumine et dispersé dans le mélange méthoxycinnamate d'éthylhexyle/copolymère PVP-hexadécène/méthicone),
- ceux commercialisés sous la dénomination « Fuji ZnO-SMS-10 » par la société Fuji Pigment (ZnO enrobé silice et polyméthylsilésquioxane),
- ceux commercialisés sous la dénomination « Nanox Gel TN » par la société Elementis (ZnO dispersé à 55 % dans du benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ avec polycondensat d'acide hydroxystéarique).

Les pigments d'oxyde de cérium non enrobé sont vendus sous la dénomination « COLLOIDAL CERIUM OXIDE » par la société RHONE POULENC.

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 ».

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 ».

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 KEMIRA ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit « M 211 » vendu par la société KEMIRA.

Le ou les filtres inorganiques peuvent être présents dans les compositions selon l'invention à une concentration comprise entre 0,1 et 15%, de préférence entre 0,2 et 10%, en poids par rapport au poids total de la composition.

Le ou les additifs peuvent être choisis parmi ceux cités dans le CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, 10^{ème} Edition Cosmetic and fragrance Assn, Inc., Washington DC (2004), incorporé ici par référence.

15 **Formes galéniques**

La composition selon l'invention peut être une lotion, un biphasé, une crème, un lait, une pommade, un gel, pour la peau, les lèvres, les cheveux ou les ongles.

Composition cosmétique photoprotectrice

20 Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne une composition cosmétique photoprotectrice comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une composition selon l'invention telle que définie ci-dessus.

Par « milieu physiologiquement acceptable », on entend un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur les matières kératiniques, notamment la peau, les muqueuses ou les phanères.

Ce milieu est adapté à la nature du support sur lequel doit être appliquée la composition ainsi qu'à la forme sous laquelle la composition est destinée à être conditionnée.

La composition peut être conditionnée dans tout dispositif de conditionnement, notamment en matière thermoplastique ou sur tout support prévu à cet effet.

Le dispositif de conditionnement peut être un flacon, un flacon pompe, un flacon aérosol, un tube, un sachet, un pot.

Procédé de photoprotection non thérapeutique cosmétique

La composition cosmétique photoprotectrice peut être appliquée à la main ou en utilisant un applicateur.

- 5 L'application peut encore s'effectuer par pulvérisation (spray) ou projection à l'aide par exemple d'un dispositif piézoélectrique, aérographe ou par transfert d'une couche de composition préalablement déposée sur un support intermédiaire.

EXEMPLES

Exemple 1 - Préparation de particules photoniques conformes à l'invention

5 La dispersion aqueuse de particules de silice (COSMO S-160NP de JGC) a été atomisée selon le procédé décrit dans la description.

La dispersion commerciale est utilisée telle quelle, ou bien mélangée à de l'eau pour obtenir une concentration massique en particules égale à 18%.

10 La dispersion ainsi obtenue a été introduite dans un atomiseur (NIRO MINOR PRODUCTION), le débit d'injection étant réglé à 3 800 g/h, la vitesse de turbine étant réglée à 37 800 tr/min et la température d'atomisation étant réglée à 290°C.

Exemple 2 - Préparation d'une composition conforme à l'invention

Les compositions suivantes ont été préparées :

		n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6
A	WATER	17,58	20,16	24,16	22,66	15,16	17,68
	CAPRYLYL GLYCOL	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	PENTASODIUM ETHYLENEDIAMINE TETRAMETHYLENE PHOSPHONATE	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	PHENOXYETHANOL	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	RED 33	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
	GLYCERIN	3	3	3	3	3	3
	PROPYLENE GLYCOL	6	6	6	6	6	6
	DIPROPYLENE GLYCOL	10	10	10	10	10	10
	BUTYLENE GLYCOL	4	4	4	4	4	4
	HEXYLENE GLYCOL	1	1	1	1	1	1
	BIS-PEG-18 METHYL ETHER DIMETHYL SILANE	1	1	1	1	1	1
	PEG-12 DIMETHICONE	1	1	1	1	1	1
B	Eusolex 232	4	4	4	4	4	4
	PHENYLBENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID						
	WATER	10	10	10	10	10	10
	TROMETHAMINE	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34

C	Mexoryl SX TEREPHTHALYLIDENE DICAMPHOR SULFONIC ACID	15	15	15	15	15	15
	WATER	10	10	10	10	10	10
	TRIETHANOLAMINE	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
D	Particules photoniques selon exemple 1	7,58	5	1	2,5	10	7,58
	MONTMORILLONITE	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0
E	ALCOHOL à 96°	4	4	4	4	4	4
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Mode de préparation

- préparation de la phase C : peser la phase et homogénéiser au barreau aimanté,
- 5 - laisser le mélange à température ambiante de 3h à 12h sous agitation magnétique,
- préparation de la phase A et homogénéisation au rayneri,
- préparation de la phase B et mise sous agitation au barreau aimanté en chauffant à 50°C jusqu'à dissolution complète de l'Eusolex 232,
- 10 - ajout à la phase A de la phase B, puis de la phase C à température ambiante,
- ajout de la phase D, puis de la phase E et homogénéisation pendant 10 minutes au rayneri.

15 Exemple 3 - Evaluation

Les compositions sont mises en stabilité dans des flacons en verre pendant 1 mois à température ambiante, puis agitées à la main.

Aucun dépôt résiduel n'a été observé au fond des flacons en verre pour les compositions n°1 à n°5 conformes à l'invention, au contraire de la composition comparative n°6, dépourvue d'argile.

20 Les compositions n°1 à n°5 conformes à l'invention n'ont montré aucun phénomène d'agrégation irréversible des particules, au contraire de la composition comparative n°6, dépourvue d'argile.

25 D'un point de vue sensoriel, les particules photoniques permettent de réduire le touché collant dû aux filtres UV hydrosolubles.

En outre, l'ajout d'argile, en particulier de montmorillonite, permet de compenser le côté crissant de la composition lié aux particules photoniques.

De plus, la vitesse de sédimentation rapide des particules photoniques permet d'obtenir une séparation de phase très nette entre la phase liquide et la phase aqueuse, conservant ainsi la phase liquide transparente.

Enfin, les compositions conformes à l'invention sont compatibles avec la plupart des pompes mécaniques, les particules photoniques ne bouchant pas les orifices. Les compositions peuvent donc être délivrées sous forme de spray ou de brume légère, en utilisant par exemple les pompes Yoshino Y70 ou Panache SP22 de la société Albea.

REVENDEICATIONS

1. Composition, notamment cosmétique, en particulier photoprotectrice, comprenant au moins :

- 5 - des particules photoniques ayant une taille moyenne comprise de 0,5 μm à 100 μm , comportant chacune un arrangement diffractant de nanoparticules monodisperses ou de vides, le spectre de diffraction de cet arrangement comportant un pic de réflexion du premier ordre dans la plage de longueurs d'ondes allant de 250 nm à 1800 nm, de préférence de 250 nm à 10 400 nm, et
- au moins une argile.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'argile est choisie parmi les smectites, telles que la laponite et la montmorillonite ; les kaolinites, telles que la 15 kaolinite, la dickite, la nacrite ; et les argiles éventuellement modifiées de la famille de l'halloysite, de la dombassite, de l'antigorite, de la benthiérine, de la pyrophyllite, des montmorillonites, de la beidellite, des vermiculites, du talc, de la stévensite, des hectorites, des bentonites, des saponites, des chlorites, de la sépiolite et de l'illite.

20 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'argile est une smectite, en particulier la montmorillonite.

4. Composition l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la teneur massique en particules photoniques est comprise de 0,1% à 50%, de préférence de 25 0,5% à 10%, en poids par rapport au poids total de la composition.

5. Composition l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant en outre au moins un absorbeur, ledit absorbeur étant une molécule ayant un spectre d'absorption dans le domaine UV-visible-proche IR (100 nm – 3 000 nm) dont le 30 coefficient d'extinction pondéral $\varepsilon_{1\%}$ est supérieur ou égal à 160 $\text{g}^{-1} \cdot 100\text{mL} \cdot \text{cm}^{-1}$.

6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle la teneur en absorbeur est comprise de 0,01% à 60% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

5 7. Composition selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle l'absorbeur est choisi dans le groupe constitué par :

- les filtres UV organiques, solubles ou insolubles, de préférence hydrosolubles, ou hydrodispersibles,
- les filtres UV minéraux, de préférence hydrodispersibles,
- les colorants synthétiques ou naturels, tels que la tartrazine, la phloridzine,
10 la quinoline, et les caroténoïdes, comme par exemple la lutéine, l'asthaxantine, et le bêta-carotène,
- les polyphénols d'origine naturelle ou synthétique, leurs dérivés, et les extraits végétaux les comprenant,
- et leurs mélanges.

15

8. Composition selon la revendication 5 à 7, dans laquelle l'absorbeur est un filtre UV organique, de préférence un mélange d'au moins deux filtres UV organiques, avantageusement un mélange d'au moins un filtre UVA organique et d'au moins un filtre UVB organique.

20

9. Composition l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant en outre au moins un tensioactif, ledit tensioactif ayant de préférence une HLB supérieure à 7 et étant préférentiellement un tensioactif non ionique.

25

10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle la teneur en tensioactif est comprise de 0,1% à 10% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

11. Composition selon la revendication 9 ou 10, dans laquelle le tensioactif est une silicone hydrosoluble comportant au moins un groupement polyoxyalkyléné monovalent terminal ou pendant.
30

12. Composition l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle les particules photoniques comportent des nanoparticules agrégées et sont de préférence dépourvues de matrice.

5 13. Composition l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle les nanoparticules comprennent de la silice, au moins un oxyde métallique, ou un mélange de silice et d'au moins un oxyde métallique.

10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle les nanoparticules sont constituées de silice.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle la taille moyenne des nanoparticules est comprise de 100 nm à 500 nm, de préférence de 100 nm à 400 nm.

16 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle les particules photoniques sont de forme sensiblement sphérique.

20 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle les particules photoniques ont une taille moyenne comprise de 1 μm à 40 μm , de préférence de 5 μm à 25 μm , préférentiellement de 5 μm à 20 μm , voire de 5 μm à 15 μm .

25 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, comprenant en outre de l'eau, de préférence selon une teneur d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

30 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comprenant en outre au moins un solvant organique polaire, de préférence choisi parmi les monoalcools en $\text{C}_1\text{-C}_6$, les alkylèneglycols en $\text{C}_1\text{-C}_6$, et leurs mélanges.

20. Composition cosmétique photoprotectrice comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

5 21. Composition cosmétique photoprotectrice selon la revendication 20, ayant un SPF supérieur ou égal à 5.

22. Procédé de photoprotection non thérapeutique des matières kératiniques vis-à-vis du rayonnement UV solaire, comprenant une étape d'application d'une
10 composition cosmétique selon la revendication 20 ou 21 sur lesdites matières kératiniques.

23. Procédé cosmétique non-thérapeutique pour limiter l'assombrissement de la peau et/ou améliorer la couleur et/ou l'homogénéité du teint comprenant une étape d'application d'une composition cosmétique selon la revendication 20 ou 21 sur la peau.
15

24. Procédé cosmétique non-thérapeutique pour prévenir et/ou traiter les signes du vieillissement d'une matière kératinique comprenant une étape d'application d'une composition cosmétique selon la revendication 20 ou 21 sur la surface de ladite matière kératinique.
20

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☒ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

FR 2 951 076 A1 (OREAL [FR])
15 avril 2011 (2011-04-15)

FR 2 956 315 A1 (OREAL [FR])
19 août 2011 (2011-08-19)

FR 2 951 078 A1 (OREAL [FR])
15 avril 2011 (2011-04-15)

FR 2 951 077 A1 (OREAL [FR])
15 avril 2011 (2011-04-15)

WO 2011/045741 A2 (OREAL [FR]; SIMONNET JEAN-THIERRY [FR]; LUCET-LEVANNIER KARINE [FR])
21 avril 2011 (2011-04-21)

FR 2 924 930 A1 (OREAL [FR])
19 juin 2009 (2009-06-19)

WO 2014/062334 A1 (OREAL [FR])
24 avril 2014 (2014-04-24)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT