

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 908 988

②① N° d'enregistrement national : **06 55165**

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/35** (2006.01), A 61 Q 17/04

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28.11.06.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.05.08 Bulletin 08/22.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : CANDAU DIDIER et RICHARD
HERVE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ **PHOTOSTABILISATION D'UN DIBENZOYLMETHANE PAR UNE S-TRIAZINE SILICIEE ET SUBSTITUEE PAR DEUX GROUPES AMINO BENZOATES OU AMINO BENZAMIDES ET UNE BIS-RESORCINYLTRIAZINE; COMPOSITIONS PHOTOPROTECTRICES CONTENANT CETTE ASSOCIATION TERNAIRE.**

⑤⑦ La présente invention est relative à un procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement UV d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane par l'association d'au moins une s-triazine siliciée et substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides de formule (1) particulière et d'au moins un composé bis-résorcinyl triazine.

Elle concerne également de nouvelles compositions, en particulier des compositions cosmétiques à usage topique contenant l'association d'un dérivé du dibenzoylméthane d'une s-triazine siliciée et substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides de formule (1) particulière et d'un composé bis-résorcinyl triazine.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de l'association d'au moins un composé de formule (1) ou l'une de ses formes tautomères et d'au moins un composé bis-résorcinyl triazine dans une composition comprenant, dans un support physiologiquement acceptable, au moins un dérivé du dibenzoylméthane, dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit dérivé de dibenzoylméthane.

FR 2 908 988 - A1



**PHOTOSTABILISATION D'UN DIBENZOYLMETHANE PAR UNE S-TRIAZINE
SILICIEE ET SUBSTITUEE PAR DEUX GROUPES AMINO BENZOATES OU
AMINO BENZAMIDES ET UNE BIS-RESORCINYLTRIAZINE; COMPOSITIONS
PHOTOPROTECTRICES CONTENANT CETTE ASSOCIATION TERNAIRE**

5

La présente invention est relative à un procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement UV d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane par l'association d'au moins une s-triazine siliciée et substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides de formule (I) particulière et d'au moins un composé bis-résorcinyl triazine.

10

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

15

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain, et que les rayons de longueurs d'onde plus particulièrement comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel. Pour ces raisons ainsi que pour des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau ; il convient donc de filtrer ce rayonnement UV-B.

25

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement cutané prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles que la conservation de l'élasticité naturelle de la peau par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

30

35

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

40

A cet égard, une famille de filtres UV-A particulièrement intéressante est actuellement constituée par les dérivés du dibenzoylméthane, et notamment le 4-ter-butyl-4'-méthoxydibenzoyl méthane, qui présentent en effet un fort pouvoir d'absorption intrinsèque. Ces dérivés du dibenzoylméthane, qui sont maintenant des produits bien connus en soi à titre de filtres actifs dans les UV-A, sont notamment décrits dans les demandes de brevets français FR-A-2326405 et FR-A-2440933, ainsi que dans la

45

demande de brevet européen EP-A-0114607 ; le 4-ter-butyl- 4'-méthoxydibenzoyl méthane est par ailleurs actuellement proposé à la vente sous la dénomination commerciale de « PARSOL 1789 » par la Société ROCHE VITAMINS.

5 Malheureusement, il se trouve que les dérivés du dibenzoylméthane sont des produits relativement sensibles au rayonnement ultraviolet (surtout UV-A), c'est-à-dire qu'ils se dégradent plus ou moins rapidement sous l'action de ce dernier. Ainsi, ce manque substantiel de stabilité photochimique face au rayonnement ultraviolet auquel ils sont par nature destinés à être soumis, ne permet pas de garantir une protection constante durant
10 une exposition solaire prolongée.

Plusieurs moyens de photostabilisation des dérivés de dibenzoylméthane sont connus à ce jour. Ainsi, il est connu dans la demande de brevet EP514491, que les dérivés alkyl β,β' diphenylacrylate ou α -cyano β,β' -diphenylacrylate améliore de manière substantielle
15 la photostabilité des dérivés de dibenzoylméthane.

Malheureusement si ces filtres possèdent une bonne efficacité vis-à-vis de l'amélioration de la photostabilité des dérivés de dibenzoylméthane, ils n'en présentent pas moins un pouvoir absorbant des UV-B médiocre.
20

Une autre famille de filtres particulièrement intéressante est constituée par les composés bis-résorcinyll triazine tels que ceux décrits et préparés selon les synthèses indiquées dans les demandes de brevet EP-A-0775 698. Ce sont des produits bien connus en soi à titre de filtres actifs dans les UV-B et UV-A. On connaît en particulier la 2,4-bis{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine ou « Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine » vendu sous le nom commercial
25 « TINOSORB S » par la société CIBA.

Il est également connu dans la demande de brevet EP1280505, que le Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine seul, améliore la photostabilité des dérivés de dibenzoylméthane. Malheureusement si ce filtre possède un fort pouvoir absorbant des UV-B il présente néanmoins une efficacité limitée vis-à-vis de l'amélioration de la photostabilité des dérivés de dibenzoylméthane.
30

La bonne photostabilisation des dérivés du dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV, associée à une bonne efficacité de protection dans l'UVB pour pouvoir assurer une protection complète et efficace de la peau face aux agressions liées à l'exposition au rayonnement UV constitue, à ce jour, un problème qui n'a pas encore été résolu de manière complètement satisfaisante.
35

Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon surprenante, qu'une famille particulière de composés s-triazine siliciés et substitués par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides, actifs dans l'UV-B de formule (I) (que l'on définira plus loin en détail) associés à un composé bis-résorcinyll triazine permettait d'une part
40 d'améliorer de manière substantielle la stabilité photochimique (ou photostabilité) des dérivés du dibenzoylméthane et d'autre part d'assurer une bonne efficacité de protection dans l'UV-B. De plus, ces mêmes composés s-triazine particuliers de formule (I) sont photostables même en présence d'un dérivé de dibenzoylméthane.
45

On entend par «silicié », un composé comprenant dans sa structure au moins un groupe diorganosiloxane ou un groupe silane
50

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé un procédé pour améliorer la stabilité d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV consistant à associer audit dérivé de dibenzoylméthane au moins un composé s-triazine de formule (I) ou l'une de ses formes tautomères dont on donnera la définition ci-après et au moins un composé bis-résorcinyll triazine.

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

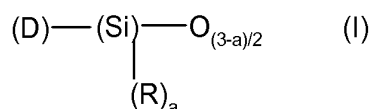
- (a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et
- (b) au moins un composé s-triazine siliciée substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides de formule (I) dont on donnera la définition ci-après ou l'une de ses formes tautomères,
- (c) au moins un composé bis-résorcinyll triazine.

La présente invention a également enfin pour objet l'utilisation d'au moins un composé s-triazine siliciée substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides de formule (I) ou l'une de ses formes tautomères dont on donnera la définition ci-après et d'au moins un composé bis-résorcinyll triazine, dans une composition comprenant dans un support physiologiquement acceptable, au moins un dérivé du dibenzoylméthane dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit dérivé de dibenzoylméthane.

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

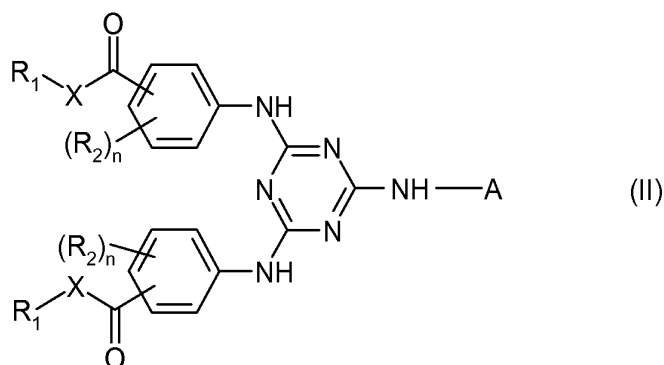
Dans la suite de la présente description, on entend par « système filtrant les radiations UV » par un agent filtrant les radiations UV constitué soit d'un composé organique ou minéral unique filtrant les radiations UV soit un mélange de plusieurs composés organiques ou minéraux filtrant les radiations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

Les composés s-triazines siliciées substituées par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides conformes à l'invention répondent à la formule générale (I) suivante ou l'une de ses formes tautomères :



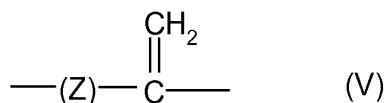
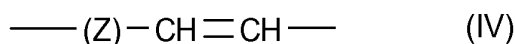
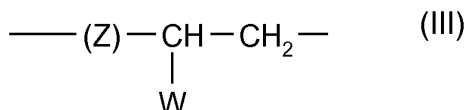
dans laquelle

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



où

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



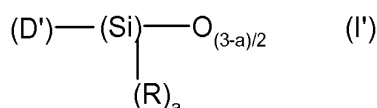
dans lesquelles :

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

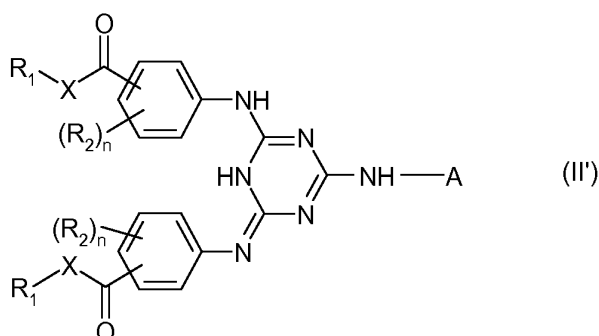
Il est à noter que les dérivés de formule (I) peuvent être utilisés sous leurs formes

35 tautomères et plus particulièrement sous la forme tautomère de formule (I') suivante :

5



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



5

En plus des unités de formule $-A-(\text{Si})(\text{R})_a(\text{O})_{(3-a)/2}$, l'organosiloxane peut comporter des unités de formule $(\text{R})_b-(\text{Si})(\text{O})_{(4-b)/2}$ dans lesquelles :

R a la même signification que dans la formule (I),

10 b = 1, 2 ou 3.

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

15 R est méthyle,

a = 1 ou 2,

X est O,

R₁ est un radical en C₄-C₅

n = 0 ,

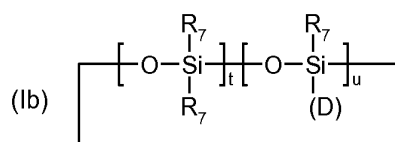
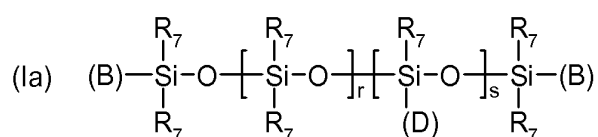
20 le groupement (C=O)XR₁ est en position para vis-à-vis du groupement amino,

Z = -CH₂- ,

W = H.

De manière préférée, les composés s-triazine de l'invention sont représentés par les formules (Ia), (Ib) ou (Ic) suivantes :

25



30



dans lesquelles :

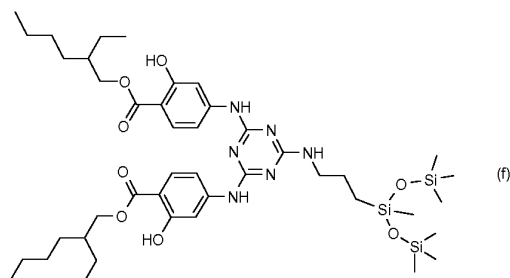
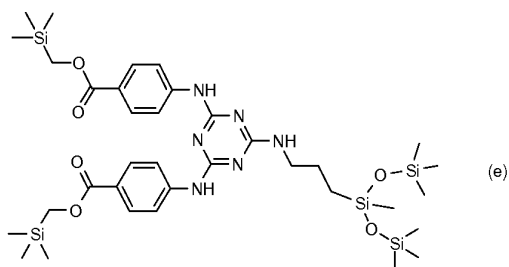
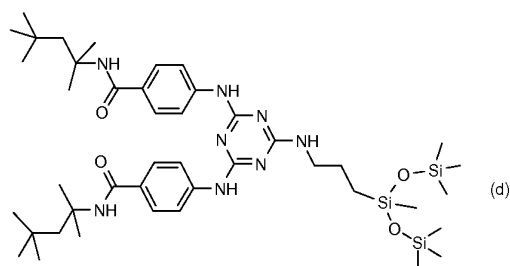
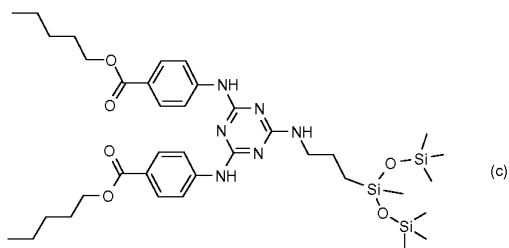
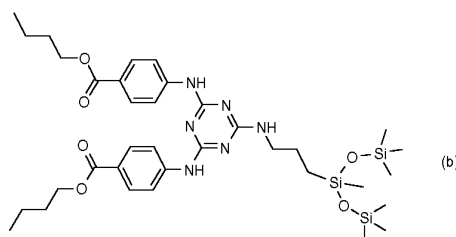
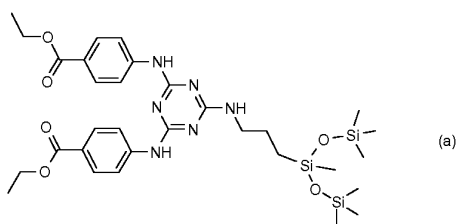
- (D) répond à la formule (II) telle que définie ci-dessus,

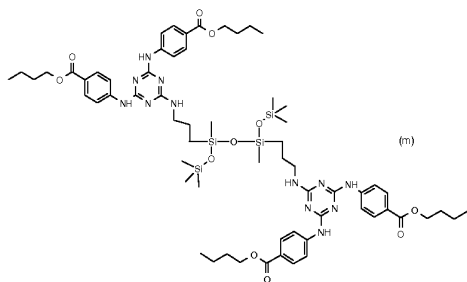
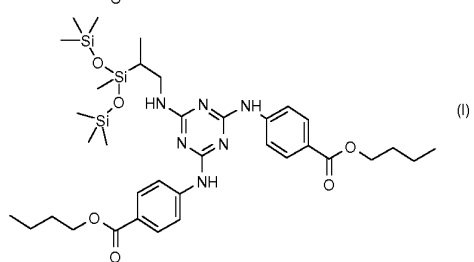
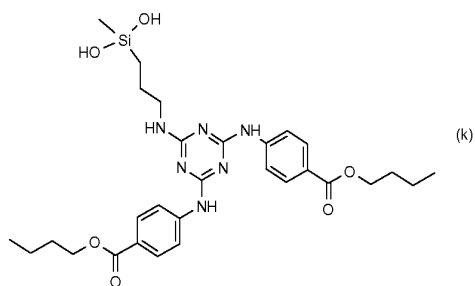
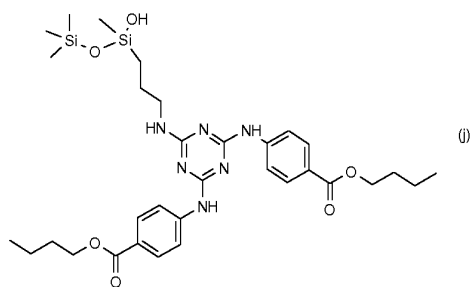
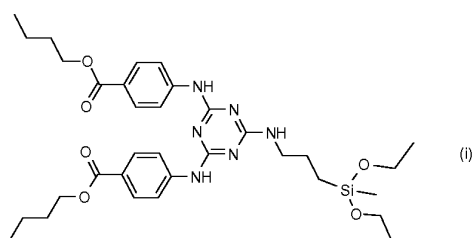
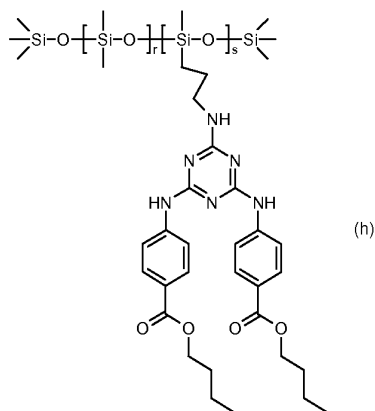
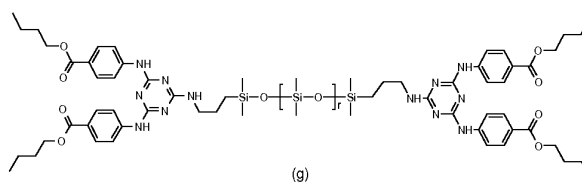
- R₇, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₀, phényle, 3,3,3-trifluoropropyle et triméthylsilyloxy ou le radical hydroxy,
- R₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles et alcényles, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₀, les radicaux hydroxy ou phényle,
- 5 - (B), identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux R₇ et le radical (D),
r est un nombre entier compris entre 0 et 200 inclusivement,
- s est un nombre entier allant de 0 à 50 et si s = 0, au moins l'un des deux symboles (B) désigne (D),
- u est un nombre entier allant de 1 à 10,
- 10 - t est un nombre entier allant de 0 à 10, étant entendu que t + u est égal ou supérieur à 3 ainsi que leurs formes tautomères.

Les diorganosiloxanes linéaires de formule (Ia) sont particulièrement préférés.

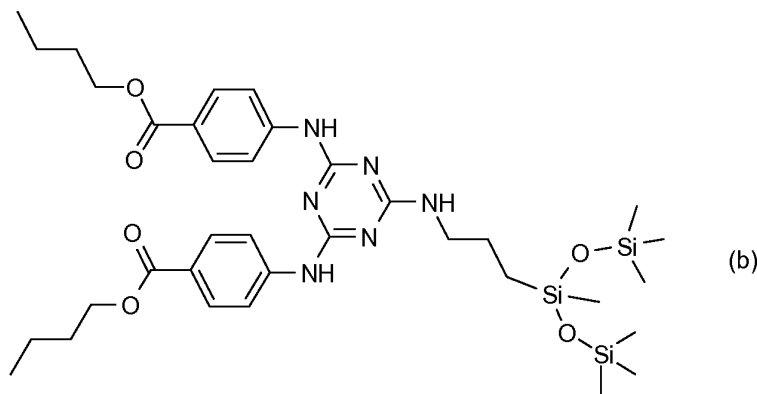
- 15 Les diorganosiloxanes linéaires ou cycliques de formule (Ia) ou (Ib) rentrant dans le cadre de la présente invention, sont des oligomères ou polymères statistiques présentant de préférence au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :
- R₇ est le radical méthyle ou le radical hydroxy
 - 20 - B est préférentiellement méthyle (cas des composés linéaires de formule (Ia)),

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

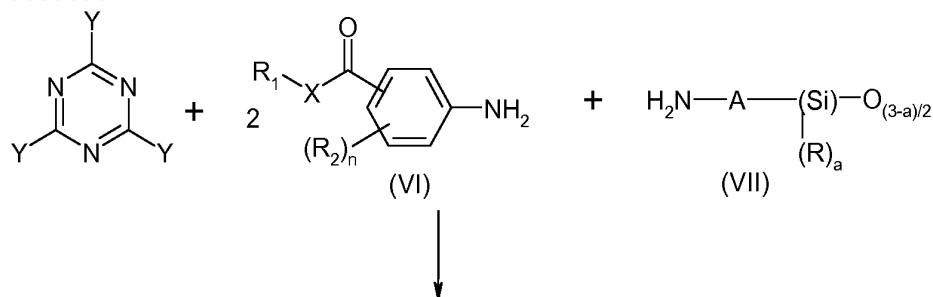




On utilisera plus particulièrement le composé 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-{[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino}-s-triazine de structure (b) :



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



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

- 10 L'ordre d'introduction des réactifs peut se faire indifféremment, 2 équivalents du dérivé de formule (VI) suivi d'un équivalent du dérivé de formule (VII) (voie 1) ou 1 équivalent du dérivé de formule (VII) suivi de 2 équivalents du dérivé de formule (VI) (Voie 2).

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

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

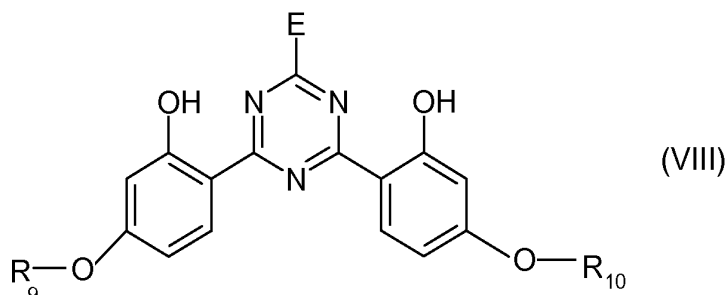
- 30 La préparation des dérivés aminés d'acide benzoïque de formule (VI) est décrite notamment dans FR 2151503. Comme dérivés aminés d'acide benzoïque convenant particulièrement bien à la préparation des composés selon l'invention, on peut citer le 4-amino benzoate de butyle et le 4-amino benzoate de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

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

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

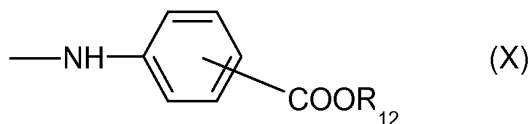
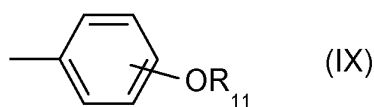
Les composés s-triazine de formule (I) conformes à l'invention sont de préférence présents dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs allant de 0,01 à 20% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 10 % et encore plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total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

Les composés bis-résorcinyl triazine conformes à l'invention sont choisis de préférence parmi les composés répondant à la formule (VIII) suivante :



dans laquelle :

- R_9 et R_{10} , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1 - C_{30} , linéaire ou ramifié, un radical alcényle en C_2 - C_{30} , linéaire ou ramifié, un radical $-\text{A}(\text{Si})(\text{R})_a\text{O}_{(3-a)/2}$ avec A, R et a ayant les mêmes significations que dans la formule (I) définie ci-dessus ; sous réserve que lorsque R_9 et R_{10} désignent tous les deux un groupement $-\text{A}(\text{Si})(\text{R})_a\text{O}_{(3-a)/2}$ alors $a = 1$;
- E est le radical de formules (IX) ou (X) suivantes :



dans lesquelles :

- R_{11} représente hydrogène, un alkyle en C_1 - C_{20} , le radical $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{13}\text{O})_p\text{R}_{12}$ ou le radical de formule $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{T}_1$,
- R_{12} représente hydrogène, un alkyle en C_1 - C_{20} ou un radical de formule $-(\text{CH}_2)_p\text{O}-\text{T}_1$,
- R_{13} est hydrogène ou méthyle,
- T_1 est hydrogène ou un alkyle en C_1 - C_8 ,
- $o = 1-16$,
- $p = 1-4$,

Dans les formules (VIII), (IX) et/ou (X) décrites ci-dessus :

- les radicaux alkyle sont linéaires ou ramifiés et peuvent être choisis par exemple parmi méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec.butyle, tert.butyle, amyle, isoamyle, tert.amyle, heptyle, octyle, isooctyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle ou octadécyle ;
- les radicaux alcényle peuvent être choisis par exemple parmi allyle, méthallyle, isopropényle, 2-butényle, 3-butényle, isobutényle, n-penta-2,4-diènyle, 3-méthyl-but-2-enyle, n-oct-2-enyle, n-dodec-2-enyle, iso-dodecenyle, n-octadec-4-enyle ;

Les dérivés de bis-résorcinyl triazine de formule (VIII) de l'invention sont des filtres déjà connus en soi. Ils sont décrits et préparés selon les synthèses indiquées dans les demandes de brevet EP-A-0775 698.

A titre d'exemples de composés de formule (VIII) utilisables, on peut citer :

- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine ;
- la 2,4-bis {[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-[4-(2-méthoxyéthyl-carboxyl)-phénylamino]-1,3,5-triazine ;
- la 2,4-bis {[4-tris(triméthylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
- la 2,4-bis {[4-(2"-méthylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
- la 2,4-bis {[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptaméthyltrisiloxy-2"-méthylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine.
- la 2,4-bis {[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-[(4-éthylcarboxyl)-phénylamino]-1,3,5-triazine ;
- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(1-méthylpyrrol-2-yl)-1,3,5-triazine.

Le composé dérivé de bis-résorcinyl triazine plus particulièrement préféré selon l'invention sera le composé 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine (nom INCI : Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine » vendu sous le nom commercial «TINOSORB S » par CIBA GEIGY,

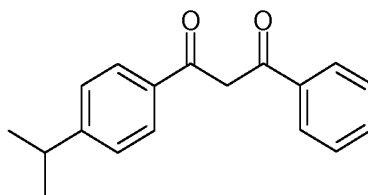
Les composés bis-résorcinyl triazine sont de préférence présents dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs allant de 0,01 à 20% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 10 % et encore plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane conformes à l'invention, on peut notamment citer, de manière non limitative :

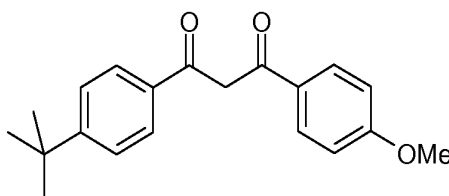
- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- le 4-tert.-butyldibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,

- le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

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



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



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

Selon la présente invention, l'association constituée du (ou des) dérivé(s) de triazine siliciée de formule (I) et du composé bis-résorciny l triazine sera utilisée dans une quantité suffisante permettant d'obtenir une amélioration notable et significative de la photostabilité du dérivé du dibenzoylméthane dans une composition donnée. Cette quantité minimale en agent photostabilisant à mettre en oeuvre peut varier selon la quantité de dibenzoylméthane présent au départ dans la composition et selon la nature du support cosmétiquement acceptable retenu pour la composition. Elle peut être déterminée sans aucune difficulté au moyen d'un test classique de mesure de photostabilité.

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

Les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus d'autres filtres UV organiques ou inorganiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels filtres complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses

attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 5 Les agents photoprotecteurs organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β -diphénylacrylate ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de benzoxazole tels que
10 décrits dans les demandes de brevet EP0832642, EP1027883, EP1300137 et DE10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que
15 décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 et leurs mélanges.

Comme exemples d'agents photoprotecteurs organiques complémentaires, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI :

20 Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- PABA,
Ethyl PABA,
Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
25 Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,
Glyceryl PABA,
PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

30 Dérivés salicyliques :

- Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries,
Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par Haarmann et REIMER,
Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
35 TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par Haarmann et REIMER,

Dérivés cinnamiques :

- Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,
40 Isopropyl Methoxy cinnamate,
Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER,
Cinoxate,
45 DEA Methoxycinnamate,
- Diisopropyl Methylcinnamate,
Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

50 Dérivés de β,β -diphénylacrylate :

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

Dérivés de la benzophénone :

- Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
 Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF
 5 Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,
 Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,
 Benzophenone-5
 Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay
 10 Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par American Cyanamid
 Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,
 Benzophenone-12

15 Dérivés du benzylidène camphre :

- 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,
 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK ,
 Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par
 20 CHIMEX,
 Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,
 Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW »
 par CHIMEX,

25

Dérivés du phenyl benzimidazole :

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

Dérivés anthraniliques :

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

Dérivés d'imidazolines :

- 40 Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmalonate :

- 45 Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate comme le Polysilicone-15 vendu sous la
 dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE

Dérivés de 4,4-diarylbutadiène :

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

50 Dérivés de benzoxazole :

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

- Les agents photoprotecteurs organiques complémentaires préférentiels sont choisis parmi
- 5 Ethylhexyl Methoxycinnamate
 - Homosalate
 - Ethylhexyl Salicylate,
 - Octocrylene,
 - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
 - 10 Benzophenone-3,
 - Benzophenone-4,
 - Benzophenone-5,
 - 4-Methylbenzylidene camphor,
 - Disodium Phenyl Dibenzenimidazole Tetra-sulfonate,
 - Polysilicone-15
 - 15 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène
 - 2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-
 - 1,3,5-triazine
 - et leurs mélanges.

- 20 Les agents photoprotecteurs inorganiques complémentaires 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 rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents
- 25 photoprotecteurs UV bien connus en soi.

Les pigments peuvent être enrobés ou non enrobés.

- 30 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
- 35 alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétophosphate de sodium.

- 40 De façon connue, les silicones sont des polymères ou oligomères organo-siliciés 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
- 45 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.

- 50 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 et le produit "Eusolex T-AVO" de la société MERCK
 - 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" de la société TAYCA, "TIOVEIL" de la société TIOXIDE, et « Mirasun TiW 60 » de la société Rhodia,
 - 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 le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 TV, MT 100 TX, MT 100 Z, MT-01 de la société TAYCA, les produits "Solaveil CT-10 W", "Solaveil CT 100" et "Solaveil CT 200" de la société UNIQEMA,
 - 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 "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 "BR351" de la société TAYCA,
 - 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 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, ou le produit SMT-100 WRS de la société TAYCA.
 - d'alumine et traités par une silicone tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (S)" de la société ISHIHARA, ou "UV TITAN M 262" de la société 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.
- D'autres pigments d'oxyde de titane traités avec une silicone sont de préférence le TiO_2 traité par l'octyl triméthyl silane et dont la taille moyenne des particules élémentaires est comprise entre 25 et 40 nm tel que celui vendu sous la dénomination commerciale "T 805" par la société DEGUSSA SILICES, le TiO_2 traité par un polydiméthylsiloxane et dont la taille moyenne des particules élémentaires est de 21 nm tel que celui vendu sous la dénomination commerciale "70250 Cardre UF TiO_2Si_3 " par la société CARDRE, le TiO_2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane et dont la taille moyenne des particules élémentaires est de 25 nm tel que celui 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 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".

- 5 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 ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Nanogard WCD 2025" par la société Nanophase Technologies ;
- 10 Les pigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple
- ceux commercialisés sous la dénomination « Z-COTE HP1 » par la société SUNSMART (ZnO enrobé diméthicone) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "Oxide zinc CS-5" par la société Toshiba (ZnO enrobé par polyméthylhydrogènesiloxane) ;
 - 15 - 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 C12-C15) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "DAITOPERSION ZN-30" et
 - 20 "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
 - 25 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 methoxycinnamate d'ethylhexyle / copolymère PVP-
 - 30 hexadecene / 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
 - 35 d'acide hydroxystéarique).
- Les pigments d'oxyde de cérium non enrobé sont vendus par exemple sous la dénomination "COLLOIDAL CERIUM OXIDE" par la société RHONE POULENC.
- 40 Les nanopigments 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".
- 45 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".
- 50 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.

- 5 Les agents photoprotecteurs additionnels sont généralement présents dans les compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), et plus particulièrement la dihydroxyacétone (DHA). Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 Les compositions aqueuses conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, hydrophiles ou lipophiles, les adoucissants, les humectants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les silicones, les agents anti-mousse, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, zwitterioniques ou amphotères, des
- 20 actifs, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.
- 25 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire autre que les cires apolaires telles que définies précédemment ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C.
- 30 Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (paraffine); végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras comme le benzoate d'alcools en C12-C15 vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » ou « Witconol TN » par la société WITCO, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides
- 35 dont ceux des acides caprique/caprylique, le dicaprylyl carbonate vendu sous la dénomination « Cetiol CC » par la société Cognis), les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés; les huiles siliconées (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes.
- 40 Comme composés cireux, on peut citer la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée, les cires de polyéthylène et les cires de polyméthylène comme celle vendue sous la dénomination Cirebelle 303 par la société SASOL.
- 45 Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs. Ces derniers peuvent être choisis parmi les glycols et les éthers de glycol comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylène glycol ou le diéthylène glycol.
- 50 Comme épaississants hydrophiles, on peut citer les polymères carboxyvinyliques tels que les Carbopols (Carbomers) et les Pemulen (Copolymère acrylate/C10-C30-alkylacrylate) ; les polyacrylamides comme par exemple les copolymères réticulés vendus sous les noms Sepigel 305 (nom C.T.F.A. : polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/Laureth 7) ou Simulgel 600 (nom C.T.F.A. : acrylamide / sodium acryloyldiméthyltaurate copolymère / isohexadecane / polysorbate 80) par la société Seppic ; les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, éventuellement réticulés et/ou

neutralisés, comme le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) commercialisé par la société Hoechst sous la dénomination commerciale « Hostacerin AMPS » (nom CTFA : ammonium polyacryloyldimethyl taurate ou le SIMULGEL 800 commercialisé par la société SEPPIC (nom CTFA : sodium polyacryloyldimethyl taurate / polysorbate 80 / sorbitan oleate) ; les copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyethyl acrylate comme le SIMULGEL NS et le SEPINOV EMT 10 commercialisés par la société SEPPIC ; les dérivés celluloses tels que l'hydroxyéthylcellulose ; les polysaccharides et notamment les gommes telles que la gomme de Xanthane ; et leurs mélanges.

Comme épaississants lipophiles, on peut citer les polymères synthétiques tels que les poly C₁₀-C₃₀ alkyl acrylates vendu sous la dénomination « INTELIMER IPA 13-1 » et « INTELIMER IPA 13-6 » par la société Landec ou encore les argiles modifiées telles que l'hectorite et ses dérivés, comme les produits commercialisés sous les noms de Bentone.

Parmi les actifs, on peut citer :

- les vitamines (A, C, E, K, PP...) et leurs dérivés ou précurseurs, seuls ou en mélanges,
- les agents anti-pollution et/ou agent anti-radicalaire ;
- les agents dépigmentants et/ou des agents pro-pigmentants ;
- les agents anti-glycation ;
- les agents apaisants,
- les inhibiteurs de NO-synthase ;
- les agents stimulant la synthèse de macromolécules dermiques ou épidermiques et/ou empêchant leur dégradation ;
- les agents stimulant la prolifération des fibroblastes ;
- les agents stimulant la prolifération des kératinocytes ;
- les agents myorelaxants ;
- les agents tenseurs,
- les agents matifiants,
- les agents kératolytiques,
- les agents desquamants ;
- les agents hydratants ;
- les agents anti-inflammatoires ;
- les agents agissant sur le métabolisme énergétique des cellules,
- les agents répulsifs contre les insectes
- les antagonistes de substances P ou de CRGP.
- les agents anti-chute et/ou repousse des cheveux
- les agents anti-rides.

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

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art. Elles peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait ou d'un gel crème ; sous la forme d'un gel aqueux ; sous la forme d'une lotion. Elles peuvent éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

De préférence, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile.

Les émulsions contiennent généralement au moins un émulsionnant choisi parmi les émulsionnants amphotères, anioniques, cationiques ou non ioniques, utilisés seuls ou en mélange. Les émulsionnants sont choisis de manière appropriée suivant l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E). Les émulsions peuvent contenir également d'autres types de stabilisants des polymères gélifiants ou épaississants.

Comme tensioactifs émulsionnants utilisables pour la préparation des émulsions E/H, on peut citer par exemple les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol ou de sucres ; les tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination « DC 5225 C » par la société Dow Corning, et les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Laurylméthicone copolyol vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning ; le Cetyl diméthicone copolyol tel que le produit vendu sous la dénomination Abil EM 90R par la société Goldschmidt et le mélange de cetyl diméthicone copolyol, d'isostéarate de polyglycérol (4 moles) et de laurate d'hexyle vendu sous la dénomination ABIL WE O9 par la société Goldschmidt. On peut y ajouter aussi un ou plusieurs co-émulsionnants, qui, de manière avantageuse, peuvent être choisis dans le groupe comprenant les esters alkylés de polyol.

Comme esters alkylés de polyol, on peut citer notamment les esters de polyéthylèneglycol comme le PEG-30 Dipolyhydroxystearate tel que le produit commercialisé sous le nom Arlacel P135 par la société ICI ; Comme esters de glycérol et/ou de sorbitan, on peut citer par exemple l'isostéarate de polyglycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GI 34 par la société Goldschmidt ; l'isostéarate de sorbitan, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 987 par la société ICI ; l'isostéarate de sorbitan et le glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986 par la société ICI, et leurs mélanges.

Pour les émulsions H/E, on peut citer par exemple comme émulsionnants, les émulsionnants non ioniques tels que les esters d'acides gras et de glycérol oxyalkylénés (plus particulièrement polyoxyéthylénés) ; les esters d'acides gras et de sorbitan oxyalkylénés ; les esters d'acides gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) comme le mélange PEG-100 Stearate/ Glyceryl Stearate commercialisé par exemple par la société ICI sous la dénomination Arlacel 165 ; les éthers d'alcools gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) ; les esters de sucres comme le stéarate de sucrose ; les éthers d'alcool gras et de sucre, notamment les alkylpolyglucosides (APG) tels que le décylglucoside et le laurylglucoside commercialisés par exemple par la société Henkel sous les dénominations respectives Plantaren 2000 et Plantaren 1200, le cétostéarylglucoside éventuellement en mélange avec l'alcool cétostéarylique, commercialisé par exemple sous la dénomination Montanov 68 par la société Seppic, sous la dénomination Tegocare CG90 par la société Goldschmidt et sous la dénomination Emulgade KE3302 par la société Henkel, ainsi que l'arachidyl glucoside, par exemple sous la forme du mélange d'alcools arachidique et béhénique et d'arachidylglucoside commercialisé sous la dénomination Montanov 202 par la société Seppic. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le mélange de l'alkylpolyglucoside tel que défini ci-dessus avec l'alcool gras correspondant peut être sous forme d'une composition auto-émulsionnante, comme décrit par exemple dans le document WO-A-92/06778.

Parmi les autres stabilisants d'émulsion, on utilisera plus particulièrement les polymères d'acide isophtalique ou d'acide sulfoisophtalique, et en particulier les copolymères de phtalate / sulfoisophtalate / glycol par exemple le copolymère de Diéthylèneglycol / Phtalate / Isophtalate / 1,4-cyclohexane-diméthanol (nom INCI : Polyester-5) vendu sous

les dénominations "Eastman AQ polymer" (AQ35S, AQ38S, AQ55S, AQ48 Ultra) par la société Eastman Chemical.

5 Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 et FR 2 416 008). Les compositions selon l'invention trouvent leur application dans un grand nombre de traitements, notamment cosmétiques, de la peau, des lèvres et des cheveux, y compris le cuir chevelu, notamment pour la protection et/ou le soin de la peau, des lèvres et/ou des
10 cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.

Un autre objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des compositions selon l'invention telles que ci-dessus définies pour la fabrication de produits pour le traitement cosmétique de la peau, des lèvres, des ongles, des cheveux, des cils, sourcils
15 et/ou du cuir chevelu, notamment des produits de soin, des produits de protection solaire et des produits de maquillage.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produit de maquillage.
20

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produit de soin et/ou de protection solaire pour le visage et/ou le corps de consistance liquide à semi-liquide, telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses, gel-crèmes, des pâtes. Elles peuvent éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.
25

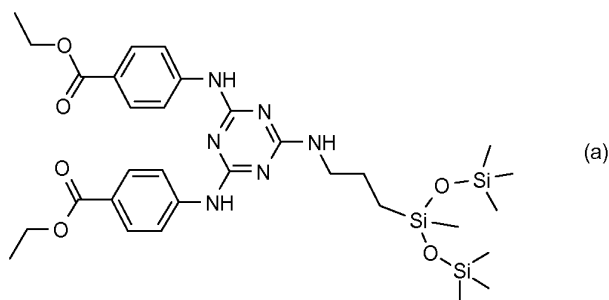
Les compositions selon l'invention sous forme de lotions fluides vaporisables conformes à l'invention sont appliquées sur la peau ou les cheveux sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien
30 connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou "atomiseurs", les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols utilisant l'air comprimé comme propulseur. Ces derniers sont décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

35 Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple les composés hydrofluorés le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane, le trichlorofluorométhane. Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.
40

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

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

5



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

10

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

15

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

20

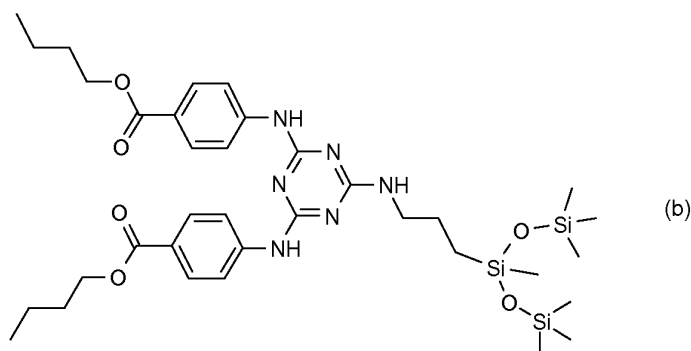
Le mélange du produit précédent (2,1 g, 0,005 mole) et de para-amino benzoate d'éthyle (1,65 g, 0,01 mole) en suspension dans 20 ml de toluène est chauffé au reflux pendant 1 heure 30 minutes. On refroidit et ajoute à la résine obtenue de l'heptane chaud. Après trituration, filtration et séchage, on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

25

Pf : 106-108°C,

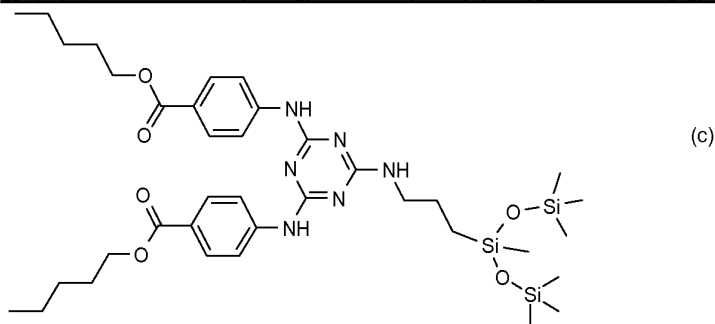
UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$, $E1\% = 1147$.

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



- 5 Sous barbotage d'azote, le mélange du produit de la première étape de l'exemple 1 (16,74 g, 0,0391 mole), du para-amino benzoate de n-butyle (15 g, 0,0776 mole) et du carbonate de potassium (5,36 g, 0,0388 mole) est mis en suspension dans 170 ml de toluène et est chauffé au reflux pendant 1 heure 20 minutes. On refroidit le mélange réactionnel et on y ajoute 150 ml de dichlorométhane. Les minéraux sont filtrés. Le filtrat est lavé à l'eau bicarbonatée puis 2 fois à l'eau. On obtient après séchage de la phase organique et évaporation des solvants une poudre blanche. Après recristallisation dans un mélange EtOAc/Heptane 1 :15, on obtient 20,1 g (Rendement : 69%) du dérivé de l'exemple 2 sous forme d'une poudre blanche :
 10 Pf : 111-113°C,
 15 UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$, $E1\% = 1055$.

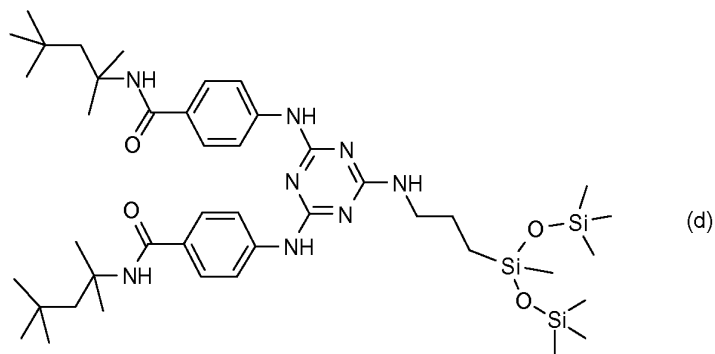
EXEMPLE 3 : Préparation du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-pentyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine :



- 20 Dans un micro ondes CEM Discover, on chauffe pendant 20 minutes à une température de 115°C et sous une puissance de 150 Watt le mélange du produit de la première étape de l'exemple 1 (1 g, $2,3 \times 10^{-3}$ mole), du para-amino benzoate de n-pentyle (0,97 g, $4,6 \times 10^{-3}$ mole) et du bicarbonate de sodium (0,39g, $4,6 \times 10^{-3}$ mole) dans 15 ml de toluène. On ajoute au mélange réactionnel du dichlorométhane et lave avec une solution saturée de chlorure de sodium puis 2 fois à l'eau. On obtient après séchage de la phase organique et évaporation des solvants une huile transparente. Après purification sur colonne de silice (éluant : Heptane/EtOAc 85 :15), on récupère les fractions propres du dérivé de l'exemple 3 (0,9 g, Rendement : 50%) sous forme d'une poudre blanche :
 25
 30 UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$, $E1\% = 1008$.

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

35



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

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

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

15 l'étape suivante.

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

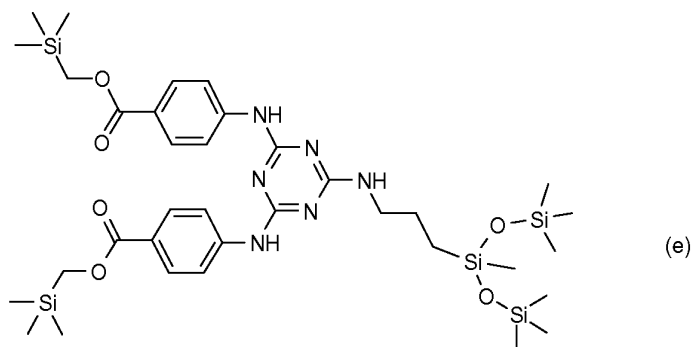
Dans un hydrogénateur de 500 ml, du 4-nitro-N-(tert-octyl) benzamide (30 g, 0,108 mole) dissout dans 200 ml d'acétate d'éthyle est hydrogéné en présence de 4,8 g de palladium à 10% sur charbon à 50% d'eau comme catalyseur (pression d'hydrogène : 8-10 bars) à une température de 70-75°C pendant 1 heure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

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

Dans un micro ondes CEM Discover, on chauffe pendant 20 minutes à une température de 115°C et sous une puissance de 150 Watt le mélange du produit de la première étape de l'exemple 1 (1 g, 2,3x10⁻³ mole), du produit de l'étape précédente (1,16 g, 4,6x10⁻³ mole) et du bicarbonate de sodium (0,39g, 4,6x10⁻³ mole) dans 10 ml de toluène sec. On ajoute au mélange réactionnel du dichlorométhane et lave avec une solution saturée de chlorure de sodium puis 2 fois à l'eau. On obtient après séchage de la phase organique et évaporation des solvants une huile jaune clair. Après purification sur colonne de silice (éluant : Heptane/EtOAc 70 :30), on récupère les fractions propres du dérivé de l'exemple 3 (0,9 g, Rendement : 45%) sous forme de paillettes blanches :

UV (Ethanol) : $\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm}$, $E1\% = 775$.

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

Première étape : préparation du 4-aminobenzoate de méthyltriméthylsilyle :

Dans un réacteur, on ajoute goutte à goutte à 80°C du chlorométhyltriméthylsilyle (38,5 g, 0,314 mole) au mélange hétérogène du sel de potassium de l'acide para-amino benzoïque (50 g, 0,285 mole) dans 350 ml de DMF. On chauffe au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, on filtre les sels et on évapore le DMF. Le résidu est repris dans du dichlorométhane, séché et le solvant évaporé. L'huile obtenue est purifiée par distillation. On récupère les fractions qui distillent à 189°C sous un vide de 0,6 mbar. L'huile cristallise. On obtient 50,4 g (Rendement : 79%) du dérivé de l'exemple 5 sous forme d'une poudre blanche et utilisée telle quelle dans l'étape suivante.

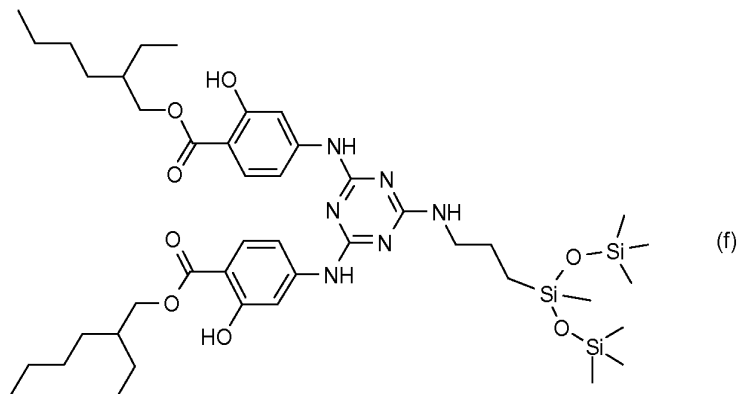
Deuxième étape : préparation du dérivé de l'exemple 5 :

Sous barbotage d'azote, le mélange du produit de la première étape de l'exemple 1 (2,1 g, 4,9x10⁻³ mole) et du dérivé de l'étape précédente (2,19 g, 9,8x10⁻³ mole) dans 40 ml

de toluène est chauffé au reflux pendant 5 heures. On refroidit et on évapore le solvant. Le résidu est repris dans du dichlorométhane, séché et le solvant évaporé. On obtient 3 g (Rendement : 76%) du dérivé de l'exemple 5 sous forme d'une gomme jaune pâle :
 UV (Ethanol) : $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$, $E1\% = 907$.

5

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



10

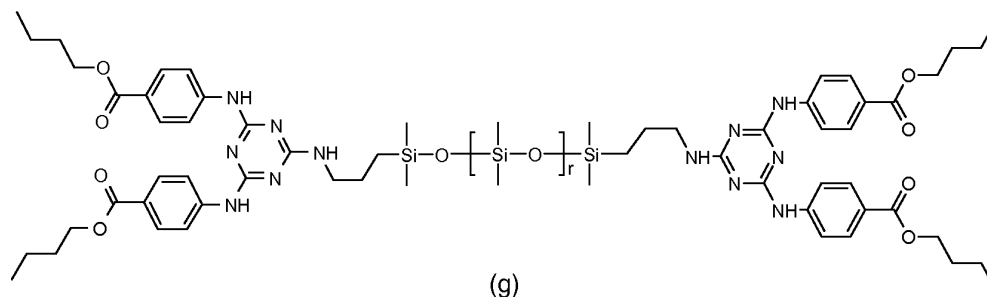
Sous barbotage d'azote, un mélange de 2-hydroxy-4-aminobenzoate d'éthyl-2-hexyle (1,4 g, $5,57 \times 10^{-3}$ mole) et du produit de la première étape de l'exemple 1 (1,19 g, $2,78 \times 10^{-3}$ mole) dans 10 ml de toluène est chauffé au reflux pendant 5 heures. On refroidit et on évapore le solvant.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

15

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

20

EXEMPLE 7 : Préparation du dérivé statistique de formule (Ia,III) : R1 = n-butyl, X = O, n = 0, B = A, W = H, Z = CH₂, R7 = CH₃, s = 0, r = 8,1:



25

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

30

A une solution de chlorure de cyanuryle (54,36 g, 0,295 mole) dans 500 ml de dioxane et 50 ml d'eau, on ajoute goutte à goutte à 5°C simultanément du para-amino benzoate de n-butyle (113,94 g, 0,59 mole) et une solution de carbonate de potassium (40,68 g, 0,295 mole) dans 50 ml d'eau de telle sorte que le pH se situe entre 3 et 6,5. On maintient pendant 1 heure 30 minutes à 5°C. Un précipité se forme dans le milieu qui correspond à

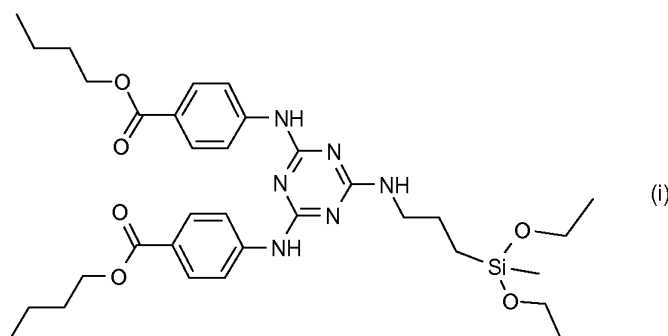
la s-triazine monosubstituée. On chauffe progressivement à 70°C et ajoute le deuxième équivalent de carbonate de potassium (40,68 g, 0,295 mole) dans 50 ml d'eau. L'agitation est ensuite maintenue 5 heures à 70°C. On refroidit et on filtre le mélange réactionnel. Le précipité formé est lavé à l'eau, essoré et séché. Après recristallisation dans du dioxane/eau, on obtient après séchage sous vide 52,5 g (Rendement : 36%) du premier jet de recristallisation de 2,4-bis-(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-chloro-s-triazine sous forme d'une poudre blanche.

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

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

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$, $E1\% = 916$.

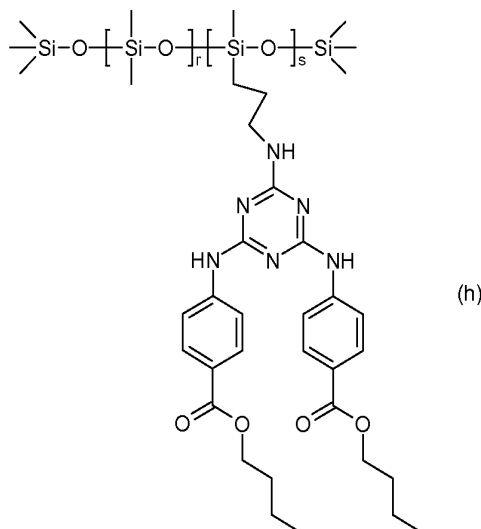
EXEMPLE 8 : Préparation du butyl 4-([4-{[4-(butoxycarbonyl)phenyl]amino}-6-{[3-(diethoxy(méthyl)silyl]propyl}amino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino}benzoate:



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

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

EXEMPLE 9 : Préparation du dérivé statistique de formule (1a,III) obtenu par polymérisation du dérivé de l'exemple (8) avec du D5 +MM : R1 = n-butyl, X = O, n = 0, W = H, a = 1, b = 2, R = CH3, Z = CH2 :



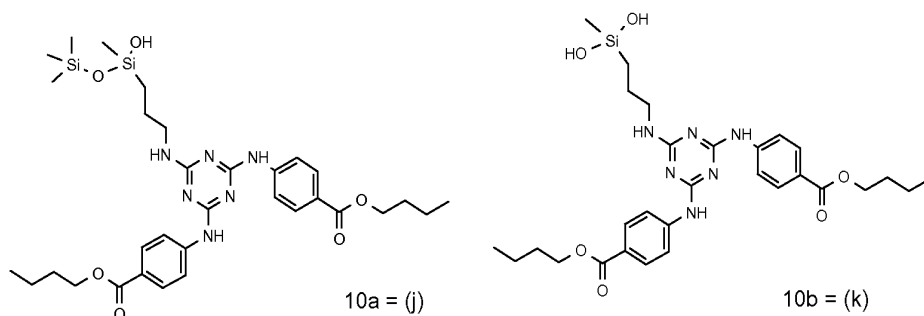
5

Sous barbotage d'azote, le mélange hétérogène du produit de l'exemple 8 (1 g, $1,53 \times 10^{-3}$ mole), de decamethylcyclopentasiloxane (D5) (0,57 g, $1,53 \times 10^{-3}$ mole), d'hexamethyldisiloxane (MM) (0,062 g, $0,38 \times 10^{-3}$ mole) et d'acide chlorhydrique concentré (0,1 ml) est vivement agité dans un mélange de 10 ml de toluène et 1 ml d'eau. On chauffe progressivement jusque 70°C et laisse à cette température pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante et dilution à l'eau, on filtre le tout. Le précipité obtenu est lavé à l'eau et séché. On obtient ainsi 0,56 g d'une poudre blanche du dérivé de l'exemple 9 :

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

EXEMPLES 10a et 10b : Préparation des dérivés : butyl 4-[(4-[(4-(butoxycarbonyl)phenyl)amino]-6-[[3-(1-hydroxy-1,3,3,3-tetramethyldisiloxanyl)propyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl)amino]benzoate et dibutyl 4,4'-[[6-[[3-(dihydroxy(méthyl)silyl]propyl)amino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl]diimino]dibenzoate obtenu par traitement acide du dérivé de l'exemple (2):

20



25

Au dérivé de l'exemple 2 (10 g, 0,013 mole) solubilisé dans 500ml du mélange ethanol/isopropanol dans le rapport 80:20, on ajoute 160ml d'acide chlorhydrique 0,1N et 340ml du mélange ethanol/isopropanol dans le rapport 80:20. On laisse sous agitation à température du labo pendant 5 heures. Cette solution est neutralisée avec de la soude à 0,4% jusqu'à un pH de 7. On y ajoute 1 litre d'eau et la solution est lyophilisée. Les lots

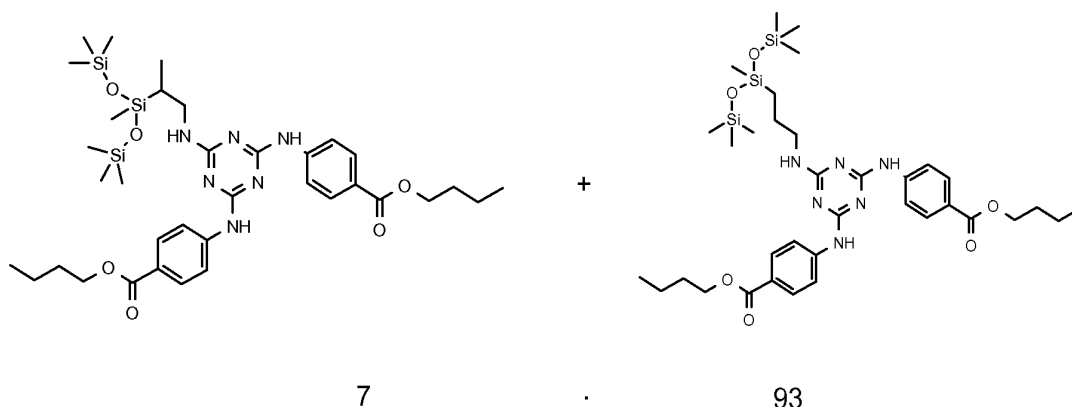
30

lyophilisés sont rassemblés pour donner 6,5g d'une poudre beige clair qui contient en pourcentages relatifs par HPLC environ 28% du dérivé de l'exemple 10a et environ 10% du dérivé de l'exemple 10b. Cette poudre a été fractionnée par chromatographie de partage centrifuge (avec systèmes biphasiques composés d'heptane, d'acétate d'éthyle, de méthanol et d'eau dans différentes proportions) pour donner 0,58g du dérivé de l'exemple 10a sous forme de poudre blanche :

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$, $E1\% = 1228$

et 0,42g du dérivé de l'exemple 10b sous forme d'une poudre blanche.

EXEMPLE 11 : Préparation du mélange 7:93 du butyl 4-({4-[4-(butoxycarbonyl)phenyl]amino}-6-[(2-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl}amino)benzoate et du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate d'éthyle)-6-{{1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl-3-ylamino}-s-triazine :

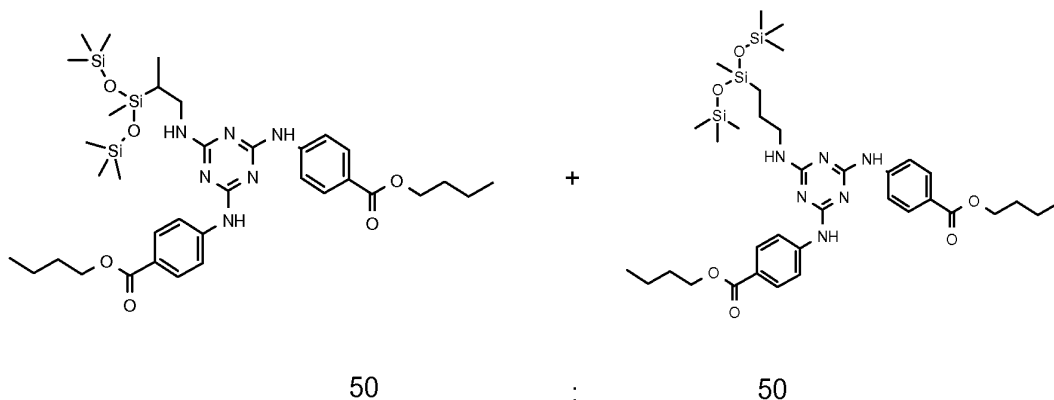


A une solution de chlorure de cyanuryle (19,8 g, 0,11 mole) et de lutidine (11,5g, 0,11 mole) dans 100 ml d'acétate d'éthyle, on ajoute goutte à goutte à 0°C en 30 minutes un mélange 7/93 de 2-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propan-1-amine et de 3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propan-1-amine (30 g, 0,11 mole). On laisse sous agitation à 0°C pendant 30 minutes, puis à 10°C pendant 30 minutes, enfin à 20°C pendant 30 minutes. On ajoute ensuite de la pyridine (17,4g, 0,22 mole) et le para-amino benzoate de n-butyle (41,4 g, 0,22 mole) et le mélange est chauffé à 70°C pendant 3 heures. Après refroidissement du mélange réactionnel, on lave avec 2 fois 100ml d'une solution saturée de chlorure de sodium. Cette phase organique est passée sur lit de Silice et le gateau rincé avec 80ml d'acétate d'éthyle. Cette phase organique est séchée sur sulfate de sodium et les solvants évaporés. Le résidu obtenu est cristallisé dans l'Heptane. On obtient ainsi 50,2g d'un solide jaune pâle. Ce solide est recristallisé dans un mélange Heptane/EtOAc 98 :2 pour obtenir 49 g (Rendement : 60%) du mélange 7:93 des 2 isomères de l'exemple 11 sous forme d'une poudre blanche :

Pf : 165-167°C,

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$, $E1\% = 1040$.

EXEMPLE 12 : Préparation du mélange 50:50 du butyl 4-({4-[4-(butoxycarbonyl)phenyl]amino}-6-[(2-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl}amino)benzoate et du 2,4-bis(4'-diylamino benzoate d'éthyle)-6-{{1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl-3-ylamino}-s-triazine :



Première étape : préparation du mélange 50 :50 du 4,6-dichloro-N-(2-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)-1,3,5-triazin-2-amine et du 4,6-dichloro-N-(3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)-1,3,5-triazin-2-amine:

A une solution de chlorure de cyanuryle (32,5 g, 0,176 mole) dans 180 ml d'acétone, on ajoute goutte à goutte à 0°C un mélange 15/85 de 2-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propan-1-amine et de 3-{1,3,3,3-tetraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl}propan-1-amine (49,3 g, 0,176 mole) et une solution de bicarbonate de sodium (14,8 g, 0,176 mole) dans 210 ml d'eau de telle sorte que le pH se situe entre 4 et 5,8. En fin d'introduction, le pH est de 5,3. L'agitation est ensuite maintenue 1 heure 30 minutes à 10°C, puis laissée à température du labo. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau, essoré et séché. On obtient 72,4 g (Rendement : 96%) des dérivés isomères attendus dans le rapport 15/85 sous forme d'une poudre blanche (Pf : 59°C).

Un fractionnement de 20 g du mélange précédent sur 2 colonnes chromatographiques de Silice successives (éluant Heptane/EtOAc 95:5) a été réalisé. On a pu obtenir 3,54g du mélange isomérique 50:50 et utilisé tel quel dans l'étape suivante.

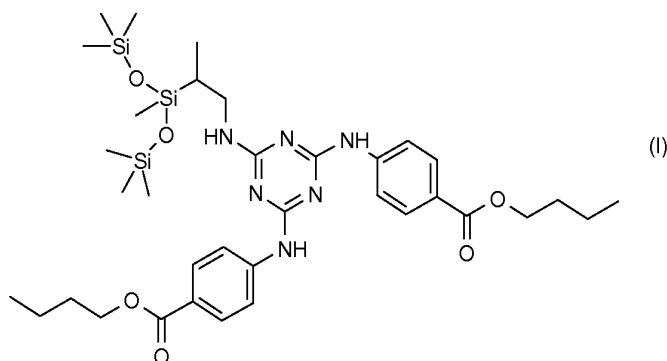
Deuxième étape : préparation du dérivé de l'exemple 12 :

Le mélange du produit précédent (3 g, 0,007 mole), de para-amino benzoate de n-butyle (2,7 g, 0,014 mole) et de bicarbonate de sodium (1,18g, 0,014 mole) en suspension dans 30 ml de toluène est chauffé à 70°C pendant 5 heures. On refroidit et ajoute du dichlorométhane. Après 2 lavages à l'eau, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium et les solvants évaporés. Le résidu obtenu est cristallisé dans un mélange Heptane/EtOAc 50:5. Le précipité est ensuite purifié par colonne chromatographique de Silice (éluant : CH₂Cl₂/EtOAc 95:5) pour obtenir 3,7 g (Rendement : 71%) du mélange 50:50 des 2 isomères de l'exemple 12 sous forme d'une poudre blanche :

Pf : 165-167°C,

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max}$ = 312 nm , E1% = 1149.

EXEMPLE 13 : Préparation du dérivé de formule (Ia,III) : R1 = n-butyl, X = O, n = 0, B = CH₃, W = H, Z = CH₂, R7 = CH₃, s = 1, r = 0:



Première étape : préparation du 4,6-dichloro-N-(2-{1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)-1,3,5-triazin-2-amine:

5

Le mélange isomérique 15:85 de la première étape de la synthèse de l'exemple 12 a été fractionné par chromatographie de partage centrifuge (système biphasique : Heptane/Acétonitrile/Eau 50:49:1) pour donner 2,0 g de 4,6-dichloro-N-(2-{1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)-1,3,5-triazin-2-amine engagé tel quel dans l'étape suivante :

10

Deuxième étape : préparation du dérivé de l'exemple 13 :

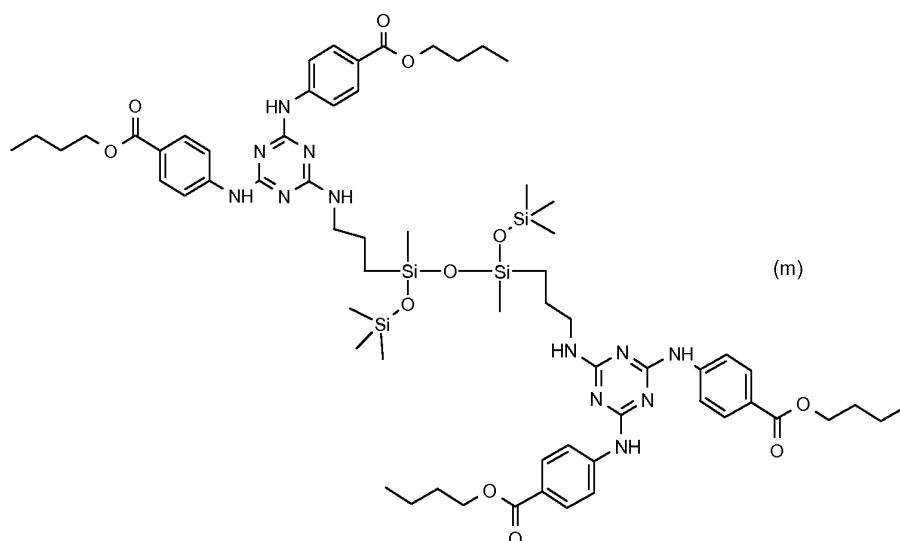
Le produit précédent (2 g, 0,0047 mole) est solubilisé dans 18ml de toluène. On y ajoute de la pyridine (0,8ml, 0,009 mole) et du para-amino benzoate de n-butyle (1,8 g, 0,009 mole). On chauffe à 70°C sous agitation pendant 3 heures. On refroidit et verse la solution sur un lit de Silice et rince le gateau avec 80ml de toluène. Après évaporation du solvant, le solide beige marron obtenu est cristallisé dans 30ml d'heptane. On obtient ainsi 2,2g (Rendement 63%) du dérivé de l'exemple 13 sous forme d'une poudre beige clair :

20

Pf : 149-151°C,

UV (Ethanol) : $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$, $E1\% = 955$.

EXEMPLE 14 : Préparation du dérivé de formule (Ia,III) : R1 = n-butyl, X = O, n = 0, B = CH3, W = H, Z = CH2, R7 = CH3, s = 2, r = 0:



5

Au dérivé de l'exemple 2 (1 g, 0,0013 mole) solubilisé dans 50ml du mélange ethanol/isopropanol dans le rapport 80:20, on ajoute 25ml d'acide chlorhydrique 1N. On laisse sous agitation à température du labo pendant 4 heures. Cette solution est neutralisée avec de la soude à 35% jusqu'à un pH de 7. Les solvants sont évaporés sous vide. On obtient 0,8g d'une poudre beige clair qui contient en pourcentage relatif par HPLC environ 37% du dérivé de l'exemple 14. Cette poudre a été fractionnée par chromatographie de partage centrifuge (avec système biphasique composés d'heptane, d'acétate d'éthyle, de méthanol et d'eau) pour donner 0,18g du dérivé de l'exemple 14 sous forme de poudre blanche :

10

15

UV (Ethanol) : $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm}$, $E1\% = 1109$.

EXEMPLES DE FORMULATION 15 à 17

Nom chimique	Ex 15	Ex16	Ex17
Phase A			
Composé s-triazine de l'exemple 13	3		
Composé s-triazine de l'exemple 2		3	
Composé s-triazine de l'exemple 3			5
Butylmethoxydibenzoylmethane (PARSOL 1789)	2	2	2
Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (Tinosorb S)	3	3	3
C12-15 alkyl benzoate	15	15	15
Alcool cétylique	0,5	0,5	0,5
Acide stéarique	1,5	1,5	1,5
Mélange mono-stéarate de glycéryle / stéarate de PEG (100 OE)	1	1	1
Mélange de cétylstéaryl glucoside et d'alcools cétylique, stéarylique	2	2	2
Diméthicone	0,50	0,50	0,50
Triethanolamine	0,45	0,45	0,45
Conservateur	1	1	1
Dioxyde de titane		5	
Phase B			
Glycérol	5	5	5
Complexant	0,1	0,1	0,1
Phosphate de mono cétyle	1	1	1
Eau	qsp 100G	qsp 100G	qsp 100G
Phase C			
Gomme de Xanthane	0,2	0,2	0,2
Copolymère acide acrylique/méthacrylate de stéaryle	0,2	0,2	0,2
Iso-Hexadecane	1	1	1
Cyclopentasiloxane		1	
Phase D			
Triethanolamine	qsp pH	qsp pH	qsp pH

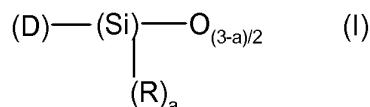
Mode opératoire

- 5 On chauffe la phase grasse (A) à 70°C. On chauffe la phase aqueuse (B) dans le bécher final. On prépare la phase (C) : dispersion des poudres dans l'huile. Sous agitation Rotor Stator, on émulsionne la phase grasse dans la phase aqueuse. On introduit la phase (C) sous agitation plus rapide puis on laisse sous agitation lente jusqu'au retour à température ambiante. On neutralise (D) puis on conditionne.

REVENDICATIONS

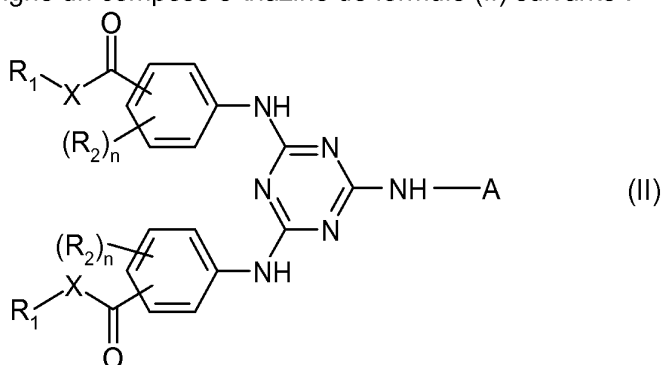
- 5 1. Procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement UV d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane, caractérisé par le fait qu'il consiste à associer audit dérivé de dibenzoylméthane
- (a) au moins une s-triazine siliciée substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides de formule (I) suivante ou l'une de ses formes tautomères :

10



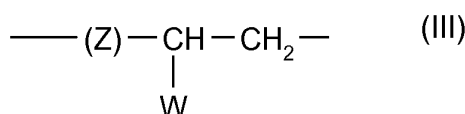
dans laquelle

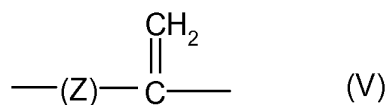
- R, identiques ou différents représentent un radical alkyle en C₁-C₃₀, linéaire ou ramifié et éventuellement halogéné ou insaturé, un radical aryle en C₆-C₁₂, un radical alkoxy en C₁-C₁₀ ou le groupe triméthylsilyloxy ;
- 15 - a = 0 à 3 ;
- le groupe D désigne un composé s-triazine de formule (II) suivante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



où

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





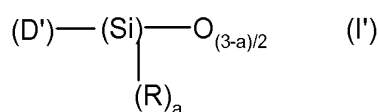
5 dans lesquelles :

- Z est un diradical alkylène en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, éventuellement substitué par un radical hydroxyle ou des oxygènes et pouvant éventuellement contenir un groupement amino,

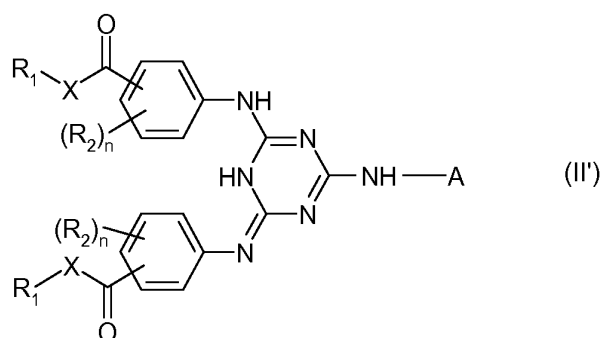
10 - W représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,
 (b) au moins un composé bis-résorcinyli triazine.

2. Procédé selon la revendication 1, où le composé de formule (I) est sous la forme tautomère de formule (I') suivante :

15



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



20

36

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, où le composé de formule (I) comprend en plus des unités de formule $(R)_b-(Si)(O)_{(4-b)/2}$ dans lesquelles :

R a la même signification que dans la formule (I),
b = 1, 2 ou 3.

4. Procédé selon la revendication 3, où les composés de formule (I) sont choisis parmi ceux pour lesquels au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes sont remplies :

R est méthyle,

a = 1 ou 2,

X est O,

R₁ est un radical en C₄-C₅

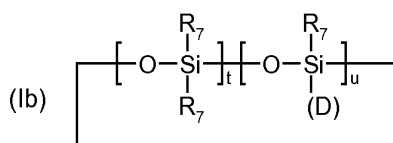
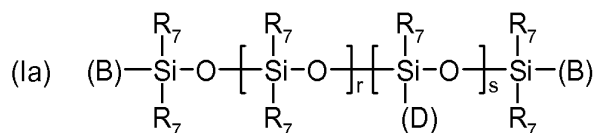
n = 0 ,

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

Z = -CH₂- ,

W = H.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, où les composés de formule (I) sont choisis parmi ceux répondant à l'une des formules (Ia), (Ib) ou (Ic) suivantes :



(Ic)

(D)-Si(R₈)₃

dans lesquelles :

- (D) répond à la formule (II) telle que définie dans les revendications précédentes,

- R₇, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₀, phényle, 3,3,3-trifluoropropyle et triméthylsilyloxy ou le radical hydroxy,

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

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

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

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

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

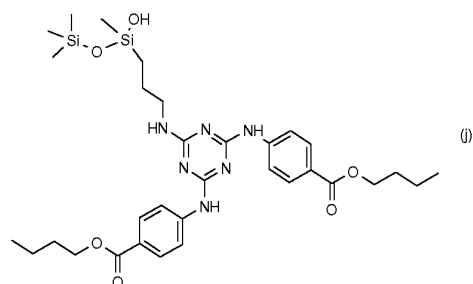
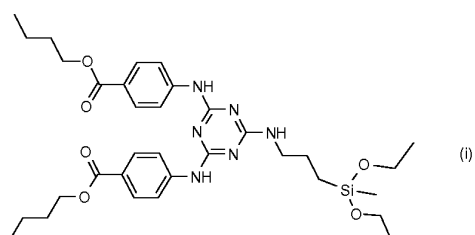
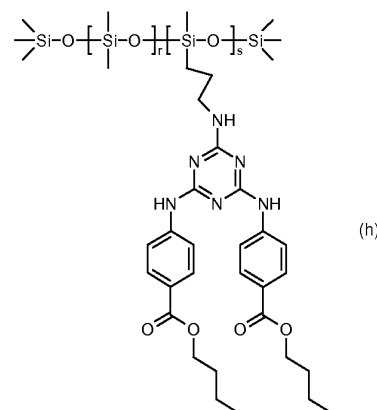
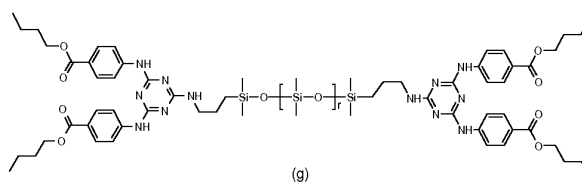
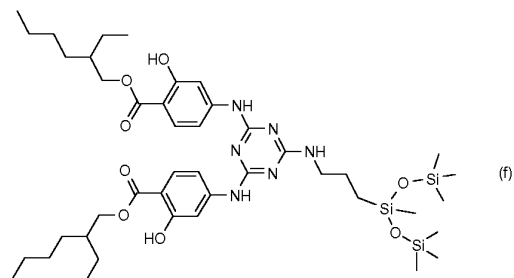
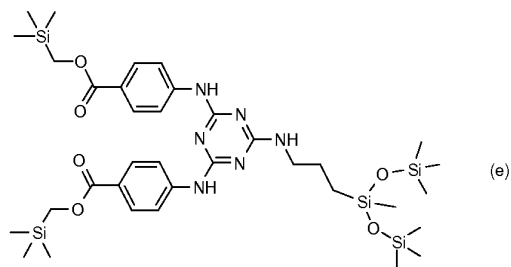
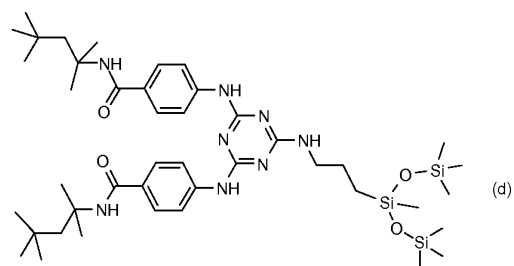
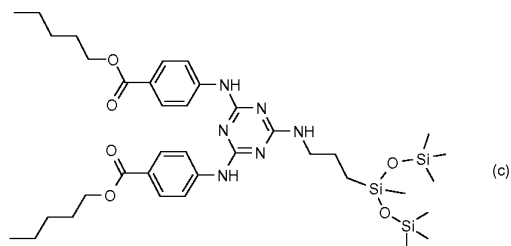
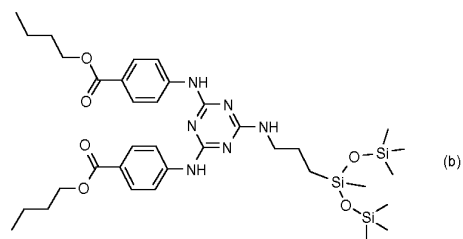
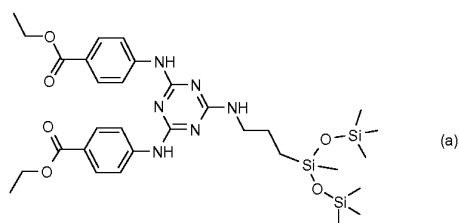
- t est un nombre entier allant de 0 à 10, étant entendu que t + u est égal ou supérieur à 3 ainsi que leurs formes tautomères.

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

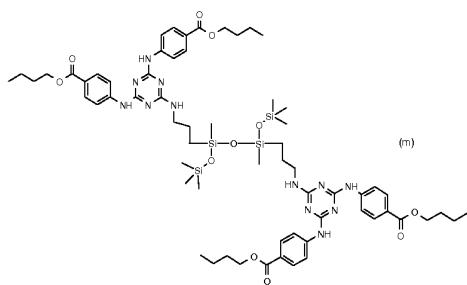
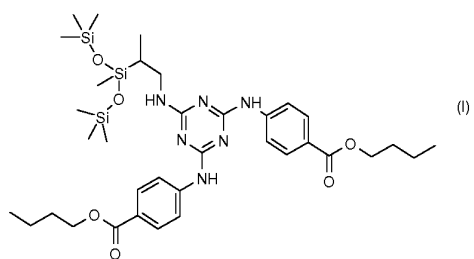
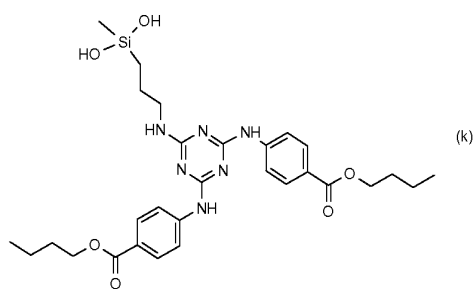
- R₇ est le radical méthyle ou le radical hydroxy ;

- B est préférentiellement méthyle.

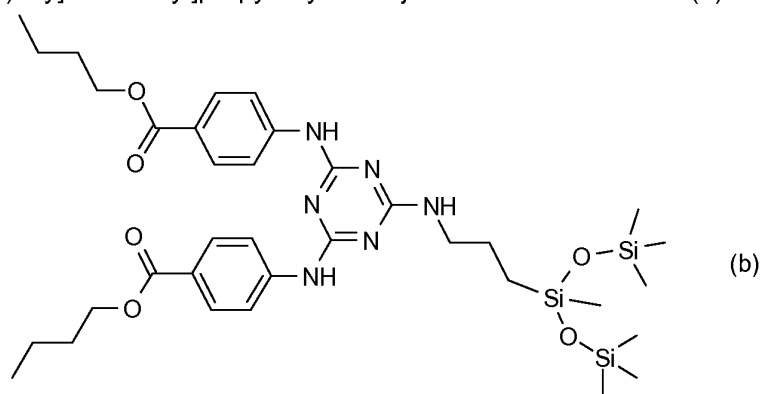
7. Procédé selon la revendication 6, où le composé de formule (I) est choisi parmi les composés de formules (a) à (m) suivantes ainsi que leurs formes tautomères :



38

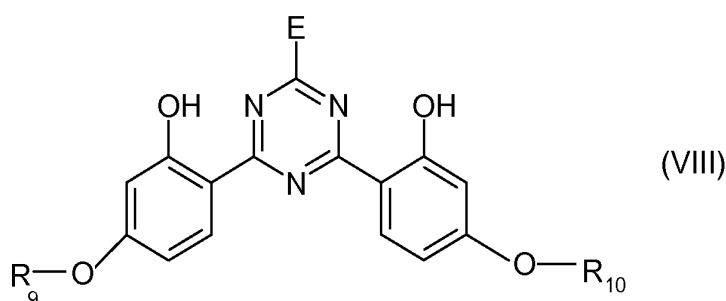


8. Procédé selon la revendication 7, où le composé de formule (I) est le composé 2,4-bis(4'-diylamino benzoate de n-butyle)-6-[[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl-3-ylamino]-s-triazine de structure (b) :



5

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le composé bis-résorciny triazine est choisi parmi les composés répondant à la formule (VIII) suivante :

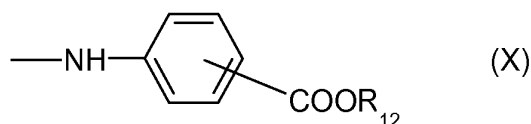
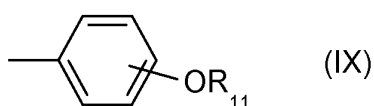


10

dans laquelle :

- R_9 et R_{10} , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1 - C_{30} , linéaire ou ramifié, un radical alcényle en C_2 - C_{30} , linéaire ou ramifié, un radical $-A(Si)(R)_a-O_{(3-a)/2}$ avec A, R et a ayant les mêmes significations que dans la formule (I) définie ci-dessus ; sous réserve que lorsque R_9 et R_{10} désignent tous les deux un groupement $-A(Si)(R)_a-O_{(3-a)/2}$ alors $a = 1$;
- E est le radical de formules (IX) ou (X) suivantes :

15



20

dans lesquelles :

- R_{11} représente hydrogène, un alkyle en C_1 - C_{20} , le radical $-(CH_2CHR_{13}-O)_p-R_{12}$ ou le radical de formule $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-T_1$,
- R_{12} représente hydrogène, un alkyle en C_1 - C_{20} ou un radical de formule $-(CH_2)_p-O-T_1$,
- R_{13} est hydrogène ou méthyle,
- T_1 est hydrogène ou un alkyle en C_1 - C_8 ,
- $o = 1-16$,
- $p = 1-4$.

25

- 10.** Procédé selon la revendication 9, où le composé bis-résorcinyl triazine de formule (VIII) est choisi parmi les composés suivants :
- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ;
 - la 2,4-bis {[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
 - la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-[4-(2-méthoxyéthyl-carboxyl)-phénylamino]-1,3,5-triazine ;
 - la 2,4-bis {[4-tris(triméthylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
 - la 2,4-bis {[4-(2''-méthylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
 - la 2,4-bis {[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptaméthyltrisiloxy-2''-méthylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine.
 - la 2,4-bis {[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-[(4-éthylcarboxyl)-phénylamino]-1,3,5-triazine ;
 - la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(1-méthylpyrrol-2-yl)-1,3,5-triazine.
- 11.** Procédé selon la revendication 10, où le composé bis-résorcinyl triazine de formule (VIII) est le composé 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine.
- 12.** Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 11, où le dérivé du dibenzoylméthane est choisi parmi :
- le 2-méthyldibenzoylméthane,
 - le 4-méthyldibenzoylméthane,
 - le 4-isopropyldibenzoylméthane,
 - le 4-tert.-butyldibenzoylméthane,
 - le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
 - le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
 - le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
 - le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
 - le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 - le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 - le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 - le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 - le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.
- 13.** Procédé selon la revendication 10, où le dérivé du dibenzoylméthane est le 4-(tert.-butyl)4'-méthoxydibenzoylméthane ou Butyl Methoxy Dibenzoylmethane.
- 14.** Composition comprenant au moins, dans un support physiologiquement acceptable un système filtrant, caractérisée par le fait qu'elle comprend :
- (a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane tel que défini dans les revendications précédentes et
 - (b) au moins un composé s-triazine siliciée substituée par deux groupements aminobenzoates ou aminobenzamides de formule (I) ou l'une de ses formes tautomères tels que définis dans les revendications précédentes,
 - (c) au moins un composé bis-résorcinyl triazine tel que défini dans les revendications précédentes.

15. Composition selon la revendication 14, où le (ou les) composé (s) de formule (I) est (sont) présent(s) à des teneurs allant 0,01 à 20% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

16. Composition selon la revendication 14 ou 15, où le (ou les) composé (s) bis-résorciny triazine est (sont) présent(s) à des teneurs allant 0,01 à 20% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, où le ou les dérivés du dibenzoylméthane sont présents à des teneurs allant de 0,01 à 20% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids et plus préférentiellement de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17 caractérisée par le fait qu'elle contient en plus d'autres agents photoprotecteurs organiques ou inorganiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B.

19. Composition selon la revendication 18, où les agents photoprotecteurs organiques complémentaires sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β -diphénylacrylate ; les dérivés de triazine autres que ceux définis dans les revendications précédentes ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de benzoxazole ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène ; les 4,4-diarylbutadiènes et leurs mélanges.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que le ou les filtres UV organiques sont choisis parmi les composés suivants :

Ethylhexyl Methoxycinnamate

Homosalate

Ethylhexyl Salicylate,

Octocrylene,

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,

Benzophenone-3,

Benzophenone-4,

Benzophenone-5,

4-Methylbenzylidene camphor,

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,

Polysilicone-15

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

2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-

1,3,5-triazine

et leurs mélanges.

21. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les agents photoprotecteurs inorganiques complémentaires sont des pigments d'oxydes métalliques, traités ou non.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que lesdits pigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, traités ou non.

- 23.** Composition selon l'une quelconque des revendications **14** à **22**, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.
- 5 **24.** Composition selon l'une quelconque des revendications **14** à **23**, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, hydrophiles ou lipophiles, les adoucissants, les humectants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les agents anti-mousse, les parfums, les conservateurs, les
- 10 tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, zwitterioniques ou amphotères, des actifs, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants
- 25.** Composition selon l'une quelconque des revendications **14** à **20**, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile.
- 15 **26.** Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications **14** à **25** pour la fabrication de produits pour le traitement cosmétique de la peau, des lèvres, des ongles, des cheveux, des cils, sourcils et/ou du cuir chevelu
- 20 **27.** Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications **14** à **25** pour la fabrication de produits de soin de la peau, des lèvres, des ongles, des cheveux et/ou du cuir chevelu.
- 25 **28.** Utilisation d'une composition telles que définie dans l'une quelconque des revendications **14** à **25** pour la fabrication de produits de maquillage.
- 29.** Utilisation de l'association d'au moins un composé de formule (I) ou l'une de ses formes tautomères tels que définis dans les revendications précédentes et d'au moins un composé bis-résorcinyl triazine tels que définis dans les revendications précédentes dans
- 30 une composition comprenant, dans un support physiologiquement acceptable, au moins un dérivé du dibenzoylméthane tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes, dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit dérivé de dibenzoylméthane.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 688254
FR 0655165

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 01/85123 A (SPIRIG PHARMA AG ET AL.) 15 novembre 2001 (2001-11-15) * page 1, ligne 2 - ligne 7 * * page 2, ligne 4 - ligne 9 * * page 3, ligne 10 - page 4, ligne 6 * * page 4, ligne 20 - page 5, ligne 21 * * page 6, ligne 10 - ligne 17 * * page 7, ligne 9 - page 8, ligne 6 * * page 10, ligne 19 - page 11, ligne 26 * -----	1-29	A61K8/35 A61Q17/04
Y	EP 0 841 341 A (L'ORÉAL) 13 mai 1998 (1998-05-13) * page 1, ligne 1 - ligne 9 * * page 9, ligne 18 - ligne 24 * * exemple 3 * * revendications 1-7,11-16 * -----	1-29	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 juillet 2007		ALVAREZ ALVAREZ, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

