

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2014/060688 A1**

- (43) Date de la publication internationale  
24 avril 2014 (24.04.2014)
- (51) Classification internationale des brevets :  
A61K 8/27 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)  
A61K 8/29 (2006.01) A61K 8/91 (2006.01)  
A61Q 17/04 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2013/052436
- (22) Date de dépôt international :  
11 octobre 2013 (11.10.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1259926 18 octobre 2012 (18.10.2012) FR  
61/717,695 24 octobre 2012 (24.10.2012) US  
1355318 10 juin 2013 (10.06.2013) FR
- (71) Déposant : COATEX [FR/FR]; 35 rue Ampère, F-69730 Genay (FR).
- (72) Inventeurs : SOUZY, Renaud; 81 rue Coste, F-69300 Caluire et Cuire (FR). SUAU, Jean-Marc; 60 Chemin Perreault, F-69480 Lucenay (FR). GUERRET, Olivier; Piquegraille, F-46170 Pern (FR).
- (74) Mandataire : FIORUCCI, Hélène; 35 rue Ampère, F-69730 Genay (FR).

- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2014/060688 A1

(54) Title : SUN PROTECTION COMPOSITION COMPRISING A (METH)ACRYLIC COPOLYMER AND PIGMENTARY PARTICLES

(54) Titre : COMPOSITION DE PROTECTION SOLAIRE COMPRENANT UN COPOLYMÈRE (METH)ACRYLIQUE ET DES PARTICULES PIGMENTAIRES

(57) Abstract : The present invention relates to the use, in a sun protection formulation comprising pigmentary particles as inorganic UV-screening agents, of novel additives as agents for improving the UV-absorbing capacities of said formulations, and also to the sun protection formulations comprising such agents.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation, dans une formulation de protection solaire comprenant des particules pigmentaires en tant qu'agents minéraux filtrants les UV, de nouveaux additifs comme agents améliorants les capacités UV-absorbantes desdites formulations, ainsi que les formulations de protection solaire comprenant de tels agents.

**COMPOSITION DE PROTECTION SOLAIRE COMPRENANT UN  
COPOLYMERE (METH)ACRYLIQUE ET  
DES PARTICULES PIGMENTAIRES**

5 La présente invention concerne le domaine technique de la cosmétique, en particulier celui des compositions cosmétiques de protection solaire. Plus particulièrement, la présente invention concerne l'utilisation, dans des compositions cosmétiques comprenant des particules pigmentaires, en tant qu'agents filtrants les UV, de nouveaux additifs comme agents améliorants les capacités UV-absorbantes desdites compositions.

10 La présente invention concerne également les compositions de protection solaire comprenant de tels agents.

On sait que les rayons UV-B, de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées. On sait également que les rayons

15 UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 nm et 400 nm, qui sont responsables du brunissement de la peau, sont en outre 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. Il est donc souhaitable que les compositions cosmétiques de protection solaire soient aptes à filtrer les rayonnements UV-A et UV-B.

20 De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection UV-A et/ou UV-B de la peau ont été proposées jusqu'à ce jour. De telles compositions comportent classiquement un agent filtrant les rayonnements UV. Il existe principalement deux catégories d'agents filtrants les rayonnements UV : les filtres organiques et les filtres de

25 type pigments, tel que les oxydes métalliques, par exemple le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc.

Dans ce contexte technique, un certain nombre de documents de l'art antérieur décrivent l'utilisation d'additifs dans le but de promouvoir les propriétés cosmétiques des

30 compositions de protection solaire qui les contiennent. On peut citer par exemple l'utilisation de copolymères émulsionnants réticulés du type acide acrylique/acrylate d'alkyle en C10-C30, tels que ceux connus sous le nom Pemulen® ou Carbopol®, dont l'emploi est aujourd'hui très répandu.

Il s'avère néanmoins qu'avec certains copolymères de l'art antérieur l'amélioration des

35 propriétés cosmétiques des compositions se fait au détriment des performances UV-

absorbantes de ces compositions. Ainsi, une autre partie de l'art antérieur décrit l'utilisation d'additifs dont l'objet est, outre l'obtention de propriétés cosmétiques avantageuses, l'obtention des compositions de protection solaire ayant des indices de protection supérieure à ceux qui peuvent être obtenus avec le même système filtrant.

5 On peut citer à cet égard le document EP 0 685 227 (L'Oréal) qui décrit l'utilisation de polymères particuliers pour améliorer les propriétés photoprotectrices de ces compositions. Les polymères dont il est question dans ce document sont du type terpolymère réticulé acide méthacrylique/ acrylate d'éthyle/stearéth-10 allyl ether et copolymère acide acrylique / acétate de vinyle.

10

On cite également le document EP 1 142 564 (L'Oréal) qui décrit l'association dans une composition cosmétique de type émulsion huile-dans-eau d'un mélange de polyéthylènes particulier avec un système photoprotecteur organique.

15

D'autres documents de l'art antérieur décrivent l'utilisation de particules composites dont l'objet est à la fois l'obtention d'une meilleure protection contre le rayonnement et l'obtention d'une composition présentant des propriétés texturales particulières. Parmi ceux-ci, on peut citer la demande de brevet EP 1 388 550 (Kao Corp) ayant trait à l'utilisation de particules consistant en une particule d'oxyde métallique revêtu d'un composé siliconé ou fluoré. On peut également citer la demande FR 2 970 172

20 (L'Oréal) dans lequel les particules composites comprennent une matrice et un filtre UV inorganique. De telles particules sont formulées en présence d'un agent tensioactif dispersant hydrophile.

20

25

Néanmoins, il faut noter que les filtres du type pigments minéraux, par exemple le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) et/ou les oxydes de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou pigments minéraux composites, par exemple particules de dioxyde de titane enrobé ou ayant subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique, sont des produits dont la disponibilité devient de plus en plus limitée parce qu'ils reposent sur une ressource naturelle. Ceci conduit à une augmentation de leur prix, ce qui constitue un

30 problème pour les formulateurs de compositions de protection solaire.

30

35

Les inventeurs ont donc recherché une solution à ce problème de la disponibilité des particules pigmentaires, de type pigments minéraux et de type pigment minéraux enrobés. Plus précisément, les inventeurs ont recherché une solution visant à mettre en

œuvre des quantités réduites de particules pigmentaires dans les compositions cosmétiques de protection solaire, sans pour autant réduire les propriétés attendues desdites compositions.

5 Un certain nombre de documents de l'art antérieur décrivent la mise en œuvre d'agents dispersants qui possèdent la capacité d'améliorer l'état de dispersion des pigments dans les produits cosmétiques. Néanmoins, malgré l'utilisation d'agents dispersants dans les formulations cosmétiques destinées à la protection solaire, le phénomène de floculation des particules notamment lors du stockage de la composition cosmétique et lors de la  
10 formation du film sur la peau réduit l'efficacité filtrante des agents tels que le  $\text{TiO}_2$  et/ou  $\text{ZnO}$ .

Une solution au problème technique de la disponibilité particules pigmentaires, telles que le  $\text{TiO}_2$  et/ou le  $\text{ZnO}$ , enrobé(s) ou non, est apportée de manière surprenante par  
15 l'utilisation d'un copolymère particulier, de poids moléculaire et de structure spécifique. Les inventeurs démontrent, en effet, de manière avantageuse qu'il est possible de diminuer significativement la quantité de particules pigmentaires dans la composition cosmétique de protection solaire sans pour autant réduire les performances UV-absorbantes de ladite composition. Ceci va à l'encontre d'un préjugé technique du  
20 domaine des compositions de protection solaire selon lequel, de manière logique, une composition dans laquelle on diminuerait la quantité d'agents UV-filtrants n'offrirait plus une protection contre les rayonnements solaires convenable. Ce préjugé technique est notamment repris dans l'introduction de la demande de brevet FR 2 970 172. Les inventeurs démontrent par ailleurs que les copolymères selon l'invention ne présentent  
25 aucune propriété intrinsèque UV-absorbante. La présente invention est donc basée sur une combinaison particulière d'un agent filtrant les rayonnements UV, plus particulièrement les particules pigmentaires selon l'invention, et d'un copolymère. Les inventeurs démontrent, en effet, l'augmentation d'absorbance UV d'une composition cosmétique qui combine les copolymères selon l'invention, de structure et de poids  
30 moléculaire spécifiques, et des particules pigmentaires comme agents filtrants, par comparaison à une composition cosmétique qui ne comporte pas les copolymères selon l'invention, ce y compris lorsque la teneur en particules pigmentaires de ladite composition a été réduite (par exemple de 20 ou 40% en poids par rapport à la référence).

Un objet de la présente invention est d'améliorer l'état de dispersion des particules pigmentaires au sein de la composition cosmétique, au moyen d'un copolymère particulier, afin d'augmenter les performances UV absorbantes des compositions de protection solaire.

5

Un autre objet de la présente invention est de promouvoir les propriétés filtrantes des particules pigmentaires, telles que notamment  $\text{TiO}_2$  et/ou  $\text{ZnO}$ , enrobé(s) ou non, tout en minimisant les quantités nécessaires de ces pigments dans les compositions de protection solaire les contenant.

10

Un autre objet de la présente invention est de réduire la quantité de particules pigmentaires, telles que de  $\text{TiO}_2$  et/ou  $\text{ZnO}$ , enrobé(s) ou non, sans pour autant avoir obligatoirement à compenser cette baisse par l'ajout d'un autre pigment dans la composition.

15

Un autre objet de la présente invention est de permettre une réduction de la quantité de particules pigmentaires, telles que  $\text{TiO}_2$  et/ou  $\text{ZnO}$ , enrobé(s) ou non, dans les compositions cosmétiques de protection solaire sans modification profonde des propriétés cosmétiques de celles-ci, par exemple sans modifier les caractéristiques organoleptiques, sensorielles ou texturales.

20

Un autre objet de la présente invention est de proposer un copolymère qui permette une augmentation, une compensation ou une amélioration des performances UV-absorbantes des crèmes solaires préparées en réduisant la dose de particules pigmentaires, telles que  $\text{TiO}_2$  et/ou  $\text{ZnO}$ , enrobé(s) ou non, sans modifier les propriétés organoleptiques avec une bonne stabilité dans le temps.

25

La présente invention concerne donc l'utilisation, dans une composition de protection solaire comprenant des particules pigmentaires, telles que du dioxyde de titane ou de l'oxyde de zinc, enrobé(s) ou non, comme agent améliorant les capacités UV-absorbantes de ladite composition, d'un copolymère hydrosoluble de type peigne présentant un squelette acide (méth)acrylique et de chaînes latérales poly(alkylèneglycol). La présente invention est basée sur la combinaison d'un agent UV-filtrant, à savoir les particules pigmentaires telles que le  $\text{TiO}_2$  et/ou le  $\text{ZnO}$ , enrobé(s) ou non, et d'un copolymère (méth)acrylique particulier.

35

La présente invention concerne également une composition de protection solaire, comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, de 0,1 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de particules pigmentaires, telles que  $\text{TiO}_2$  et/ou de  $\text{ZnO}$ , en tant qu'agents filtrants les rayonnements UV et au moins un copolymère hydrosoluble de type peigne présentant un squelette acide (méth)acrylique et des chaînes latérales poly(alkylène glycol).

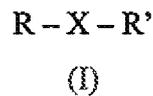
Par « particule pigmentaire », on entend un composé minéral, par exemple le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) et/ou les oxydes de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), enrobé(s) ou non, ou un mélange de ces composés. Ces particules pigmentaires peuvent, par exemple, avoir subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique. Ces particules peuvent être avoir subi un traitement de surface par des substances, par exemple de nature hydrophobe, hydrophile ou minérale. On utilise par exemple pour le traitement de surface des particules pigmentaires un ou plusieurs des composés suivants : les aminoacides, la cire d'abeille, les acides gras, les alcools gras, les tensio-actifs anioniques, les lécithines, les sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, les alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), le polyéthylène, les silicones, les protéines (collagène, élastine), les alcanolamines, les oxydes de silicium, les oxydes métalliques ou l'hexamétaphosphate de sodium. Les particules pigmentaires selon l'invention possèdent des propriétés de filtration des radiations UV et constituent ainsi un filtre UV-A et/ou un filtre UV-B. Ces particules sont donc caractérisées par leur activité photoprotectrice. Elles peuvent être sous la forme de particules micrométriques et/ou submicroniques et/ou nanométriques. Les structures de ces particules peuvent être amorphes et/ou cristallisées et sous forme rutile et/ou anatase pour le  $\text{TiO}_2$ . Les particules de  $\text{TiO}_2$  sont classiquement obtenues par des procédés classiques industriels à partir de minerai, par exemple par un procédé au sulfate ou par un procédé au chlorure. Selon l'invention, les particules pigmentaires se trouvent sous forme prédispersée (par exemple suspensions ou dispersions dans un liquide) ou sous forme de poudre. De telles particules sont disponibles dans le commerce.

Par « poly(alkylène glycol) », on entend un polymère d'un alkylène glycol dérivé d'un oxyde oléfinique. Le poly(alkylène glycol) selon la présente invention est par exemple le poly(éthylène glycol), le poly(propylène glycol), le poly(butylène glycol) ou un

poly(alkylène glycol) renfermant une proportion de groupe éthylène-oxy *et/ou* une proportion de groupe propylène-oxy *et/ou* une proportion de groupe butylène-oxy. Le poly(alkylène glycol) selon la présente invention peut par exemple comprendre une proportion dominante de groupe éthylène-oxy en association avec une proportion  
 5 secondaire de groupe propylène-oxy. Des exemples spécifiques de polymère alkylène glycol comprennent : les poly(alkylènes glycols) ayant un poids moléculaire moyen de 1 000, 4 000, 6000, 10 000 et 20 000 g/mol (dans le cas du poly(éthylène glycol) appelés PEG-1 000, PEG-4 000, PEG-6 000, PEG 10 000, PEG 20 000); les polyéthylène polypropylène glycols ayant un pourcentage d'oxyde d'éthylène compris  
 10 entre 20 et 80 % en poids et un pourcentage d'oxyde de propylène compris entre 20 et 80 % en poids.

Plus particulièrement, le copolymère selon l'invention consiste en :

- a) au moins un monomère d'acide acrylique *et/ou* un monomère d'acide  
 15 méthacrylique *et/ou* de l'un quelconque de leur sel,  
 b) au moins un monomère de formule (I) :



20 selon laquelle :

R représente une fonction insaturée polymérisable, notamment acrylate, méthacrylate, méthacryluréthane, vinyl ou allyl,

R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m  
 25 unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées en bloc, de manière alternée ou de manière statistique, m et n sont 2 entiers, compris entre 0 et 150, dont l'un au moins est non nul, ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 25 000 g/mol et 50 000 000 g/mol, tel que déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou en anglais « Gel Permeation Chromatography » (GPC).

30

Certains copolymères (méth)acryliques peignes sont décrits dans le secteur technique des compositions cosmétiques. Notamment, la demande de brevet FR 2 973 241 (Coatex) décrit des shampoings dans lesquels ils sont incorporés et confèrent un effet coiffant et une élimination au rinçage plus marqués. Cette demande de brevet ne décrit  
 35 néanmoins pas l'effet associé à l'utilisation d'un copolymère (méth)acrylique particulier

comme agent améliorant les performances UV-absorbantes des compositions de protection solaire incorporant des particules pigmentaire. Cette demande ne décrit pas non plus de compositions de protection solaire présentant de telles caractéristiques.

5 La demande de brevet FR 2 974 502 décrit quant à elle l'utilisation de certains copolymères (méth)acrylique peigne comme agent développeur de la couleur dans une composition cosmétique pour le maquillage, de tels copolymères ayant une masse moléculaire comprise entre 20 000 et 250 000 g/mol. Cette demande de brevet ne décrit néanmoins pas l'effet associé à l'utilisation d'un copolymère (méth)acrylique particulier  
10 comme agent améliorant les performances UV-absorbantes des compositions de protection solaire incorporant des particules de dioxyde de titane et/ou d'oxyde de zinc. La demande de brevet 12/02617 déposée le 2 octobre 2012 non encore publiée (Coatex) décrit quant à elle l'utilisation de certains copolymères (méth)acryliques peignes pour homogénéiser les compositions cosmétiques du type mascara comprenant un polymère  
15 filmogène et un pigment minéral colorant du type oxyde de fer. Les compositions cosmétiques du type mascara ne contiennent pas de  $\text{TiO}_2$  et/ou de  $\text{ZnO}$ .

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère ne comprend pas de monomère hydrophobe, tel que, par exemple, choisi dans le groupe consistant en le  
20 styrène, le para-tertio-butyl-styrène, les esters (méth)acryliques présentant de 1 à 4 atomes de carbone sur le groupement ester.

Les compositions selon la présente invention sont des compositions de protection solaire. Ces compositions sont encore appelées compositions antisolaires ou compositions photo-protectrices destinées à filtrer, bloquer ou absorber les  
25 rayonnements UV (en anglais « UV blocker », « UV filter » ou « UV absorber »).

Par « agent améliorant les capacités UV-absorbantes de la composition de protection solaire », on entend un agent qui permet d'obtenir un produit cosmétique dont les capacités d'absorption des rayonnements UV-A et/ou UV-B sont améliorées. De  
30 manière équivalente, on utilise les termes « agent développeur de capacité UV-absorbante ». Dans le contexte de la présente invention, les termes « améliorer », « agent améliorant » ou « agent développeur » signifient augmenter ou respectivement impliquent une augmentation des valeurs d'absorbance du spectre UV sur les longueurs  
35 d'onde au moins comprises entre 310 et 340 nm, par exemple comprises entre 290 et 400 nm, par rapport à celles obtenues pour une même formulation de protection solaire

qui comprend une même quantité déterminée de particules pigmentaires, mais pas d'agent selon l'invention.

5 Sans vouloir être lié par une théorie quelconque, au regard des résultats obtenus, les inventeurs sont d'avis que les copolymères selon l'invention présentent des propriétés qui permettent d'espacer les particules pigmentaires dans les formulations, mais également de maintenir la séparation de ces particules lors de l'étape de formation du film à la surface de la peau et donc d'améliorer le trajet optique de la lumière.

10 La mesure de l'absorbance UV des compositions de protection solaire est réalisée au moyen d'un spectromètre, à partir d'un échantillon des compositions dilué dans de l'isopropanol.

15 Les particules pigmentaires conformes à l'invention ont de préférence une taille moyenne de particule élémentaire supérieure à 5 nm et inférieure à 100 nm. Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de l'invention, cette taille varie de préférence de 10 nm à 50 nm.

Tel qu'indiqué plus haut, les particules pigmentaires peuvent être enrobées ou non enrobées.

20 Les particules pigmentaires enrobées sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés, tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou  
25 d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

30 Les silicones utilisées pour l'enrobage des particules pigmentaires selon l'invention sont par exemple choisies dans le groupe contenant les alkyl silanes, les polydialkylsiloxanes, et les polyalkylhydrogénosiloxanes. Par exemple, les silicones sont choisies dans le groupe contenant l'octyl triméthyl silane, les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylhydro-génosiloxanes.

35

Les particules pigmentaires selon l'invention peuvent avoir subi plusieurs traitement. Par exemple, avant leur traitement par des silicones, elles peuvent avoir été traitées 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.

- 5 Des exemples de particules pigmentaires selon l'invention et commercialement disponibles sont par exemples des particules de dioxydes de titane enrobées :
- de silice, et éventuellement d'oxyde de fer,
  - de silice et/ou d'alumine, et éventuellement de stéarate d'aluminium,
  - d'alumine,
  - 10 - de silice, d'alumine et d'acide alginique,
  - d'alumine et de laurate d'aluminium,
  - d'oxyde de fer et de stéarate de fer,
  - d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc,
  - de silice et d'alumine et traitées par une silicone,
  - 15 - de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traitées par une silicone,
  - de silice et traitées par une silicone,
  - d'alumine et traitées par une silicone,
  - de triéthanolamine,
  - de polydiméthylsiloxane (PDMS)
  - 20 - d'acide stéarique, ou
  - d'hexamétaphosphate de sodium.

Des exemples de particules de dioxydes de titane enrobées commercialement disponibles sont :

- 25 - les produits de la gamme SUNVEIL (Ikeda Corporation),
- les produits de la gamme MICROTITANIUM DIOXIDE (Tayca),
  - les produits de la gamme TIOVEIL<sup>TM</sup> ou SOLAVEIL<sup>TM</sup> (Croda),
  - les produits de la gamme EUSOLEX® (Merck),
  - les produits de la gamme TIPAQUE (Ishihara),
  - 30 - les produits de la gamme TTO (Miyoshi Kasei),
  - les produits de la gamme UV-TITAN (Sachtleben),
  - les produits de la gamme TRiShield (Tri-K),
  - les produits de la gamme DAITOPERSION (Daito Kasei),
  - les produits STT (Kobo).

Des exemples de particules pigmentaires selon l'invention et commercialement disponibles sont par exemples des particules de dioxydes de titane non enrobées vendues sous les noms commerciaux :

- MICROTITANIUM DIOXIDE (Tayca),
- 5 - P25 (Degussa),
- UFTR ((Miyoshi Kasei),
- MIRASUN (Rhodia),
- les produits de la gamme TIOVEIL™ (Croda).

10 Des exemples de particules pigmentaires selon l'invention et commercialement disponibles sont par exemples des particules d'oxyde de zinc non enrobées vendues sous les noms commerciaux :

- Z-COTE (BASF),
- NANOX (Elementis),
- 15 - NANOGUARD® et NANOTEK® (Nanophase Technologies Corporation).

Des exemples de particules pigmentaires selon l'invention et commercialement disponibles sont par exemples des particules d'oxyde de zinc :

- enrobées de polyméthylhydrogènesiloxane,
- 20 - enrobées de phosphate de perfluoroalkyle et copolymère à base de perfluoroalkyléthyle en dispersion dans du cyclopentasiloxane,
- enrobées par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans du cyclodiméthylsiloxane,
- enrobées de silice et de polyméthylsilsesquioxane,
- 25 - traitées à l'alumine et dispersées dans le mélange methoxycinnamate d'éthylhexyle / copolymère PVP-hexadecene / methicone,
- dispersées à 55% dans du benzoate d'alcools en C12-C15 avec polycondensat d'acide hydroxystéarique,
- en dispersion à 40% dans le Finsolv TN, benzoate d'alcools en C12-C15,
- 30 - en dispersion dans du cyclopolyméthylsiloxane /polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30% ou 50% de nano-oxydes de zinc enrobés par la silice et le polyméthylhydrogènesiloxane.

Des exemples de particules d'oxyde de zinc enrobées commercialement disponibles sont :

- les produits de la gamme OXIDE ZINC CS (Toshiba),
- les produits de la gamme NANOGUARD® et NANOTEK® (Nanophase Technologies Corporation),
- les produits de la gamme DAITOPERSION (Daito Kasei),
- 5 - les produits de la gamme NANOX GEL (Elementis),
- les produits de la gamme ESCALOL ou gamme Z (ISP),
- les produits de la gamme SPD (Shin-Etsu).

Des exemples de particules pigmentaires selon l'invention et commercialement disponibles sont par exemples des particules d'oxyde de fer non enrobées vendues sous les noms commerciaux :

- NANOGUARD® et NANOTEK® (Nanophase Technologies Corporation),
- TY-220 (Mitsubishi).

15 Des exemples de particules d'oxyde de fer enrobées commercialement disponibles sont :

- NANOGUARD® et NANOTEK® (Nanophase Technologies Corporation).

On peut également citer les formulations qui contiennent des mélanges de particules pigmentaires, notamment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium, dont le mélange dioxyde de titane / dioxyde de cérium enrobés de silice, ainsi que le mélange dioxyde de titane / dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone ou le mélange dioxyde de titane / dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de glycérine.

La composition de protection solaire selon l'invention comporte également un copolymère hydrosoluble qui, selon un aspect de la présente invention, présente une masse moléculaire comprise entre 300 000 et 50 000 000 g/mol, par exemple entre 300 000 et 20 000 000 g/mol telle que déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

30 Selon un aspect de la présente invention, le copolymère hydrosoluble présente une masse moléculaire comprise entre 300 000 et 1 000 000 g/mol, telle que déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Selon un autre aspect de la présente invention, le copolymère hydrosoluble présente 35 une masse moléculaire comprise entre 1 000 000 et 15 000 000 g/mol.

La composition de protection solaire selon l'invention comporte également un copolymère hydrosoluble qui, selon un autre aspect de la présente invention, présente une masse moléculaire comprise entre 25 000 et 15 000 000 g/mol, par exemple entre 25 000 et 1 000 000 g/mol, telle que déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Selon un aspect de la présente invention, le copolymère hydrosoluble présente une masse moléculaire comprise entre 25 000 et 500 000 g/mol, telle que déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Selon un autre aspect de la présente invention, le copolymère hydrosoluble présente une masse moléculaire comprise entre 25 000 et 400 000 g/mol.

Selon un aspect de l'invention, ledit copolymère hydrosoluble est tel que  $n$  est un entier non nul inférieur à 150 et  $m$  est un entier compris entre 0 et 150. Selon cet aspect de l'invention,  $m$  prend éventuellement la valeur de zéro, ce qui signifie que les chaînes latérales poly(alkylène glycol) du copolymère, selon cet aspect de l'invention, comprennent uniquement des motifs d'oxyde d'éthylène ; autrement dit, selon cet aspect de l'invention, ce sont des chaînes latérales poly(éthylène glycol).

Selon un aspect de l'invention, ledit copolymère hydrosoluble est tel que  $n$  est un entier compris entre 15 et 150 et  $m$  est un entier compris entre 0 et 150.

Selon un aspect de l'invention, ledit copolymère hydrosoluble est tel que  $n$  et  $m$  sont deux entiers dont l'un au moins est non nul et  $n+m > 17$ .

Selon un autre aspect de l'invention, ledit copolymère hydrosoluble est tel que  $n$  et  $m$  sont deux entiers dont l'un au moins est non nul et  $n+m > 50$ .

Selon un autre aspect de l'invention, la fonction  $R$  du monomère de formule (I) représente la fonction méthacrylate.

Selon un autre aspect de l'invention, la fonction  $R'$  du monomère de formule (I) représente H ou  $\text{CH}_3$ .

Selon un autre aspect encore, la fonction  $R$  du monomère de formule (I) représente la fonction méthacrylate et la fonction  $R'$  du monomère de formule (I) représente H.

Selon un aspect de la présente invention, ledit copolymère est constitué, par rapport au poids total du copolymère, de :

a) 5 à 19 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de leur sel, et

5 b) 81 à 95 % en poids d'au moins un monomère de formule (I).

Selon un autre aspect encore, ledit copolymère est constitué, par rapport au poids total du copolymère, de:

10 A1) 5 à 10 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de son sel,

A2) 5 à 9 % en poids de monomères d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de son sel, et

B) 85 à 95 % en poids d'au moins un monomère de formule (I).

15 Selon un aspect de l'invention, ladite composition comprend de 0,05 à 5 % en poids de matière active dudit copolymère, par rapport au poids total de la composition.

Selon un aspect de l'invention, ladite composition comprend de 0,1 à 3 % en poids de matière active dudit copolymère, par rapport au poids total de la composition.

20 Selon un aspect de l'invention, ladite composition comprend de 0,2 à 50 % en poids de particules pigmentaires telles que ci-dessus décrites. Selon un autre aspect de l'invention, ladite composition comprend de 0,4 à 40 % en poids de particules de ces particules pigmentaires, par exemple de 0,4 à 30 % en poids.

25 Selon un aspect de l'invention, ladite formulation comprend au moins du dioxyde de titane et/ou de l'oxyde de zinc et/ou de l'oxyde de cérium et/ou des oxydes de fer enrobé(s) ou non.

30 Selon un autre aspect de l'invention, ladite formulation comprend en outre une autre charge minérale pigmentaire sélectionnée dans le groupe consistant en le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le kaolin et un silicate.

Selon un autre aspect encore, les charges minérales pigmentaires de la formulation de protection solaire de la présente invention consistent en :

- de 30 à 90 % en poids de particules de dioxyde de titane et/ou d'oxyde de zinc, enrobées ou non, et

- de 10 à 70 % en poids d'au moins une autre charge minérale pigmentaire, enrobée ou non, sélectionnée dans le groupe consistant en le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le kaolin et un silicate.
- 5 Les formulations de protection solaire de la présente invention comportent potentiellement d'autres agents photoprotecteurs organiques complémentaires, UV-A et/ou UV-B actifs, hydrophiles, lipophiles, ou insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.
- 10 Lesdits autres agents photoprotecteurs organiques hydrophiles ou lipophiles complémentaires sont par exemple choisis parmi les anthranilates; les dérivés de dibenzoylméthane; les dérivés cinnamiques; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre; les dérivés de la benzophénone; les dérivés de diphenylacrylate ; les dérivés de triazine; les dérivés de benzotriazole; les dérivés de benzalmalonate; les dérivés de
- 15 benzimidazole; les imidazolines; les dérivés bis-benzoazole; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole); les dérivés de benzoxazole; les polymères filtres et silicones filtres; les dimères dérivés d'alkylstyrène; les 4,4-diarylbutadiènes; et leurs mélanges.
- Les agents photoprotecteurs additionnels peuvent être présents dans les formulations
- 20 selon l'invention dans des proportions allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, par exemple allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la formulation.
- Les compositions conformes à la présente invention peuvent également comprendre des
- 25 adjuvants cosmétiques classiques choisis parmi 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, les charges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique
- 30 et/ou dermatologique.
- Le milieu de la composition de protection solaire selon la présente invention est un milieu physiologiquement et/ou cosmétiquement acceptable. Il peut par exemple être monophasique de type aqueux ou non aqueux/anhydre, c'est-à-dire essentiellement
- 35 constitué d'une ou plusieurs huiles.

La composition selon la présente invention peut également être multiphasique, c'est-à-dire comprendre plusieurs phases. Par exemple La composition selon la présente invention peut être biphasique et comprendre au moins une phase anhydre contenant au moins une huile polaire.

5

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

15

Ainsi, selon un aspect de la présente invention la composition de protection solaire comprend, par rapport au poids total de la composition, de:

- a) 10 % à 99,9 % en poids de phase aqueuse,
  - b) 0,1 % à 90 % en poids total de phase non aqueuse,
- la somme a) + b) étant égale à 100 %.

20

Selon un autre aspect de la présente invention la composition de protection solaire comprend, par rapport au poids total de la composition, de:

- a) 15 % à 99,5 % en poids de phase aqueuse,
  - b) 0,5 % à 85 % en poids total de phase non aqueuse,
- la somme a) + b) étant égale à 100 %.

25

Selon un autre aspect encore de la présente invention la composition de protection solaire comprend, par rapport au poids total de la composition, de:

30

- a) 50 % à 70 % en poids de phase aqueuse,
  - b) 30 % à 50 % en poids total de phase non aqueuse,
- la somme a) + b) étant égale à 100 %.

La phase aqueuse de la composition peut être constituée d'un mélange d'eau et de solvants organiques miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25°C). Ces solvants sont, par exemple, choisis parmi les monoalcools inférieurs comportant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols  
5 comportant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C3-C4, les aldéhydes en C2-C4 et les alcools éthoxylés.

La phase non aqueuse (ou phase grasse) de la composition cosmétique selon la présente invention est susceptible de comprendre des ingrédients naturels ou synthétiques non  
10 miscibles à l'eau, liquides à température ambiante (25°C) et/ou solides à température ambiante, pouvant notamment être choisis dans le groupe consistant en les cires, les huiles, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.

Un objet de la présente invention consiste également en un procédé de préparation d'une composition de protection solaire, consistant à mettre en œuvre le copolymère  
15 selon l'invention.

La composition de protection solaire selon la présente invention est généralement non rincée, mais elle peut être rincée si elle constitue un produit de nettoyage notamment moussant.

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

Selon un autre aspect, l'invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant :

- 25 i) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et  
ii) une composition telle que décrite précédemment et disposée à l'intérieur dudit compartiment.

30 Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

Ledit copolymère selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire conventionnelle en solution, en émulsion directe ou inverse en bulk, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence d'initiateurs et d'agents de transfert connus, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée tels que la méthode dénommée Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), la méthode dénommée Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), la méthode dénommée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou encore la méthode dénommée Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

10

Les exemples qui suivent permettent de mieux appréhender la présente invention, sans en limiter la portée.

#### EXEMPLES

15

Dans chacun des exemples suivants, la masse moléculaire des copolymères selon l'invention est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

20

Une telle technique met en œuvre un appareil de chromatographie liquide de marque WATERS™ doté de deux détecteurs. L'un de ces détecteurs combine la diffusion dynamique statique de la lumière à un angle de 90°C à la viscosimétrie mesurée par un viscosimètre détecteur VISCOTEK™ MALVERN™. L'autre de ces détecteur est un détecteur de concentration réfractométrique de marque WATERS™.

25

Cet appareillage de chromatographie liquide est doté de colonnes d'exclusion stérique convenablement choisies par l'homme du métier afin de séparer les différents poids moléculaires des polymères étudiés. La phase liquide d'élution est une phase aqueuse contenant 1 % de KNO<sub>3</sub>.

30

De manière détaillée, selon une première étape, on dilue à 0,9 % sec la solution de polymérisation dans l'éluant de la CES, qui est une solution à 1 % de KNO<sub>3</sub>. Puis on filtre à 0,2 µm. 100 µL sont ensuite injectés dans l'appareil de chromatographie (éluant : une solution à 1 % de KNO<sub>3</sub>).

35

L'appareil de chromatographie liquide contient une pompe isocratique (WATERS™ 515) dont le débit est réglé à 0,8 ml/min. L'appareil de chromatographie comprend également un four qui lui-même comprend en série le système de colonnes

suivant : une précolonne de type GUARD COLUMN ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 6 cm de long et 40 mm de diamètre intérieur, une colonne linéaire de type ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 30 cm de long et 7,8 mm de diamètre intérieur et deux colonnes ULTRAHYDROGEL 120 ANGSTROM WATERS™ de 30 cm de longueur et 7,8 mm de diamètre intérieur. Le système de détection quant à lui se compose d'une part d'un détecteur réfractométrique de type RI WATERS™ 410 et de l'autre côté d'un double détecteur viscosimètre et diffusion de la lumière à un angle de 90° de type 270 DUAL DETECTOR MALVERN™. Le four est porté à la température de 55°C, et le réfractomètre est porté à la température de 45°C.

5

10 L'appareil de chromatographie est étalonné par un unique étalon de PEO 19k de type PolyCAL™ MALVERN™.

Dans le cadre des exemples qui suivent, la mesure de l'absorbance ultra-violette (UVA & UVB) se fait de la manière suivante :

15 Les mesures sont réalisées sur un Spectromètre UV Genesys 10 UV™ (Cole Parmer), équipé de cuves Rotilabo-Einmal Kuvetten PS, 4,5 mL. De manière pratique, on préchauffe l'appareil 10 minutes avant utilisation. On réalise d'abord une première mesure au moyen d'une cuve remplie de 3,8 ml d'isopropanol (le « blanc »). On réalise ensuite la mesure avec une cuve remplie de 3,8 mL de la solution homogène à tester, c'est-à-dire 0,05 g de la formulation solaire à tester diluée dans 40 g d'isopropanol. L'absorbance est alors mesurée à chaque longueur d'onde entre 290 nm et 400 nm.

20

On évalue également les propriétés organoleptiques de différentes compositions solaires formulées à t = 1 mois. L'évaluation est effectuée à température ambiante.

25

Les critères suivants sont pris en compte:

Étalement (couvrance), Texture (onctueuse, présence de grumeaux, de grains, aspect « flan » ou filant), Odeur (apparition ou non d'une odeur), Couleur (variation de l'homogénéité), Surface (lisse ou non lisse).

30

On mesure la viscosité desdites formulations, à l'aide d'un viscosimètre Brookfield, modèle RVT. Avant la mesure de la viscosité, on laisse chacune des formulations au repos 24 heures à 25 °C. Le mobile doit être centré par rapport à l'ouverture du flacon. On mesure ensuite la viscosité à 20 rpm à l'aide du module approprié. On laisse tourner le viscosimètre jusqu'à ce que la viscosité soit stable.

35

Enfin, la visco-élasticité (ou consistance) de différentes formulations est réalisée à l'aide d'un rhéomètre de type Haake - RheoStress RS 150. La variation du module  $G^*$  (Pa) en fonction de la contrainte  $\tau$  (balayage de 0 à 800 Pa) est mesurée à 25 °C, grâce au module cône-plan (1°).

5 De plus, un test de stabilité de différentes formules de protection solaire est réalisé :

- à  $t = 3$  mois – Echantillon conditionné à 45°C
- à  $t = 1$  semaine – Echantillon conditionné à 60°C
- Echantillon ayant subi un certain nombre de cycles gel/dégel.

10

Les potentielles instabilités suivantes sont observées : déphasage, crémage, exsudation, relargage, dépôt / sédimentation.

#### Exemple 1 – Crème solaire

15

Cet exemple illustre l'utilisation d'un agent selon l'invention dans une formulation de crème solaire SPF 25, à partir des ingrédients suivants (les chiffres dans la dernière colonne indiquent les pourcentages massiques par rapport au poids total de la composition) :

20

Phase A	A-1 Eau DI	QSP 100
	A-2 Protachem™ Na2-P (Protameen)	0,05
	A-3 Methocel® E4M PREM (Dow)	0,1
	A-4 AMP-Ultra™ PC 2000 (Dow)	0,30 (Qsp pH 6,70 – 7,00)
	A-5 Butylene glycol	1,0
	A-6 Glycerin	2,0
	A-7 Glucam™ E-20 Humectant (Lubrizon)	2,0
Phase B	B-8 Crodamol™ DA-LQ-(Croda)	4,0
	B-9 Shercemol™ CO Ester (Lubrizon)	2,0
	B-10 Crodamol™ DIPD-LQ-(MV) (Croda)	1,0
	B-11 Glucate™ SS Emulsifier (Lubrizon)	0,1
	B-12 Pemulen® TR-1 (Lubrizon)	0,2
	B-13 Carbopol® Ultrez 21 (Lubrizon)	0,2
Phase C	C-14 Parsol® TX (DSM)	Y
	C-15 Polymère	Z
Phase D	D-16 Nipaguard™ PDU (Induchem)	1,0

Tableau 1

Protocole de préparation de la formulation :

- 5
- Phase A : on introduit sous agitation les différents ingrédients et on chauffe le milieu à 65°C ;
  - Phase B : dans un autre bécher, on mélange l'ensemble des ingrédients sauf B-12 et B-13, et on chauffe à 65°C sous agitation ;
  - Après l'obtention d'une phase B homogène, on disperse sous agitation l'ingrédient B-12 ainsi que l'ingrédient B-13 ;
  - on effectue le mélange des phases A et B de manière à obtenir une émulsion visqueuse ;
  - 15 - Phase C : on additionne sous agitation très modérée le polymère C-15 (si présent) et le dioxyde de titane C-14 (sous la forme d'une poudre);
  - On finit la formulation en ajoutant l'ingrédient D-16 ;
  - 20 - On mesure le pH et on vérifie qu'il se situe entre 6,7 et 7,0.

Le tableau 2 récapitule l'ensemble des polymères qui ont été utilisées en tant qu'ingrédient C-15 dans le cadre des essais du présent exemple 1.

25

On note que la quantité de dioxyde de titane indiqué dans le tableau est exprimée en tant que grandeur Y, c'est-à-dire un pourcentage massique par rapport au poids total de la composition. A titre d'exemple, si Y est égale à 5%, on ajoute 5 g de C-15 pour une formulation de 100 g de produit fini.

30

Egalement, dans la mesure où on fait varier la quantité de dioxyde de titane dans les formulations, le tableau indique cette variation par indication d'un pourcentage par rapport à la quantité de TiO<sub>2</sub> utilisée dans la formulation de référence (essai 1-1). A titre d'exemple, l'essai 1-2 met en œuvre une quantité de dioxyde de titane réduite de 20% par rapport à la référence (essai 1-1), soit 80% de la quantité de TiO<sub>2</sub> de la formulation de référence.

35

Essai	Ingrédient C-14 Y  TiO <sub>2</sub>	Ingrédient C-15																				
		Solution Aqueuse % de Matière Active	Z (%)	Composition Monomérique (%) massique)			Caractéristiques du Monomère I :				Mw (g/mol)											
				Acide Acrylique	Acide Méthacrylique	Monomère I	R	R'	m	N												
1-1 (REF)	5,0	100%	-	-	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		
1-2 (REF)	4,0	80%	-	-	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
1-3 (AA)	4,0	80%	2,0*	2,0*	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1-4 (HINV)	4,0	80%	2,0	2,0	6,03	-	93,97	Méthacrylate	Méthacrylate	CH <sub>3</sub>	0	113	52 000									
1-5 (INV)	4,0	80%	2,0	2,0	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	62 000									
1-6 (INV)	4,0	80%	2,0	2,0	-	7,50	92,50	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	120 000									
1-7 (INV)	4,0	80%	2,0	2,0	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	142 000									
1-8 (INV)	4,0	80%	2,0	2,0	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	259 000									
1-9 (INV)	4,0	80%	2,0	2,0	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	375 000									
1-10 (INV)	4,0	80%	2,0	2,0	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	770 000									
1-11 (INV)	4,0	80%	1,0	1,0	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	1 560 000									
1-12 (INV)	4,0	80%	1,0	1,0	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	11 025 000									
1-13 (INV)	5,0	100%	2,0	2,0	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	375 000									
1-14 (CONT)	-	-	2,0	2,0	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	375 000									
1-15 (CONT)	-	-	2,0	2,0	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	Méthacrylate	H	15	46	11 025 000									

Tableau 2

REF : Référence / AA : Art Antérieur / INV : Invention / HINV : Hors Invention / CONT : Contrôle / NA : non applicable  
 \* Essai 1-3 : L'ingrédient C-15 est ici un dispersant pour TiO<sub>2</sub> du type Polyglyceryl-10 Decoalate

Les spectres d'absorbance UVA et UVB sont présentés aux Figures 1 et 2.

La Figure 1 démontre que :

5 - en diminuant la quantité de dioxyde de titane de 20% en poids dans la formulation, on diminue l'absorbance UV de la formulation (essai 1-2 v. essai 1-1) ; et

- les polymères selon l'invention ne sont pas des filtres UV (essais 1-13 et 1-14), c'est-à-dire que ce ne sont pas des substances capables de filtrer les radiations UV.

10

La Figure 2 montre que :

15 - les polymères des essais 1-3 et 1-4 ne permettent pas de compenser la réduction de 20% de  $\text{TiO}_2$ , leur spectre d'absorbance UV étant globalement inférieure à celle de l'essai 1-2 (référence – 20%  $\text{TiO}_2$ ) ;

20 - les polymères des essais 1-5 à 1-12 permettent de compenser, au moins en partie, la perte de  $\text{TiO}_2$ , leur spectre d'absorbance UV étant globalement supérieure à celle de l'essai 1-2 (référence – 20%  $\text{TiO}_2$ ) ;

25 - le polymère de l'essai 1-5 permet de compenser complètement la perte de 20% de  $\text{TiO}_2$  par rapport à la référence (essai 1-1), son spectre d'absorbance UV étant globalement équivalent à celui de l'essai 1-1 (référence) ;

- les polymères des essais 1-11 et 1-12 permettent non seulement de compenser, mais de surplus d'améliorer l'absorbance UV de la formulation, leur spectre d'absorbance UV étant supérieure à celui de l'essai 1-1 (référence avec 100%  $\text{TiO}_2$ ).

30 Ainsi, on démontre que malgré la diminution de quantité de  $\text{TiO}_2$  dans la crème solaire, l'ajout d'un des polymères selon l'invention permet de compenser, au moins en partie, l'absorbance UV des crèmes solaires.

Propriétés Organoleptiques, Viscosité Brookfield & Consistance :

Essai n°	REF/AA/ INV	Propriétés Organoleptiques à t = 1 mois	Viscosité Brookfield (cPs, 20 rpm, 25°C) - Mesure de la consistance G* (Pa, 1Hz) à t = 1 mois
1-1	REF	<u>Organoleptique:</u> alement : bonne couvrance Texture : onctueuse Odeur : inodorant Couleur : homogène Surface : lisse	VB = 28950 G* = 600
1-3	AA	<u>Organoleptique:</u> alement : bonne couvrance Texture : <b>granuleuse</b> Odeur : inodorant Couleur : homogène Surface : lisse	VB = 22300 G* = 400
1-9	INV	<u>Organoleptique:</u> alement : bonne couvrance Texture : onctueuse Odeur : inodorant Couleur : homogène Surface : lisse	VB = 19400 G* = 250

Tableau 3

Evaluation de la stabilité des formulations :

- 5 Le test de stabilité à t = 1 semaine et à t = 3 mois réalisé sur une formulation comportant le polymère de l'essai 1-1 (référence) et en parallèle sur une formulation comportant le polymère de l'essai 1-9 ne montre aucune différence significative sur l'ensemble de critères considérés, à savoir aucun déphasage, crémage, relargage et aucune exsudation ou sédimentation.
- 10 On note en outre pour les deux formulations un nombre de cycles gel-dégel avant déstabilisation identique, à savoir cinq.

Exemple 2 - Lotion solaire sprayable

- 15 Cet exemple concerne la mise en œuvre d'un polymère selon l'invention dans une formulation de lotion solaire sprayable, qui se caractérise par un profil rhéologique particulier, à partir des ingrédients suivants (les chiffres dans la dernière colonne indiquent les pourcentages massiques par rapport au poids total de la composition) :

Phase A	A-1 Silkflo® 366 NF (Lipo Chemicals Ltd))	5,0
	A-2 Ultracas® G-20 Guerbet Ester (Lubrizol)	0,5
Phase B	B-3 Eau DI	QSP 100
	B-4 Pemulen® TR2 Polymer (Lubrizol)	0,15
	B-5 Carbopol® ETD 2050 Polymer (Lubrizol)	0,1
	B-6 D-Panthenol® (BASF)	0,8
	B-7 Propylene glycol	2,0
	B-8 Polymère	Z
	B-9 Parsol® TX (DSM)	Y
Phase C	C-10 Eau DI	20,0
	C-11 Silsense® copolyol-1 silicone(Lubrizol)	5,0
Phase D	D-12 NaOH (18 %)	0,3
Phase E	E-13 Phenonip® (Clariant)	0,5

Tableau 4

## 5 Protocole de préparation de la formulation :

- Phase A : on mélange l'ensemble des ingrédients de la Phase A ;

- Phase B : dans un autre béccher, on introduit B-3, puis on disperse successivement B-4 puis B-5. On ajoute ensuite les ingrédients B-6, B-7, éventuellement B-8 et enfin B-9.

10 - On introduit ensuite la phase B dans la phase A.

- Phase C : on dilue C-11 dans C-10. On introduit ce mélange dans le mélange Phase A / Phase B.

15 - On homogénéise la formule pendant 1 minute.

- on neutralise la formulation avec D-12 (pH = 5,7 à 6,2). Enfin, on additionne au mélange E-13.

20 Le tableau 5 récapitule l'ensemble des polymères qui ont été utilisées en tant qu'ingrédient B-8 dans le cadre des essais du présent exemple 2.

On note que la quantité de dioxyde de titane indiqué dans le tableau est exprimée en tant que grandeur Y, c'est-à-dire un pourcentage massique par rapport au poids total de la composition. A titre d'exemple, si Y est égale à 0,5%, on ajoute 0,5 g de B-8 pour une  
25 formulation de 100 g de produit fini.

Egalement, dans la mesure où on fait varier la quantité de dioxyde de titane dans les formulations, le tableau indique cette variation par indication d'un pourcentage par rapport à la quantité de  $\text{TiO}_2$  utilisée dans la formulation de référence (essai 2-1).

5 A titre d'exemple, l'essai 2-5 met en œuvre une quantité de dioxyde de titane réduite de 20% par rapport à la référence (essai 2-1), soit 80% de la quantité de  $\text{TiO}_2$  de la formulation de référence.

Essai	Ingrédient B-9		Ingrédient B-8										
	Y	%	Solution Aqueuse % de Matière Active	Z (%)	Composition (% massique)			Caractéristiques Monomère I				Mw (g/mol)	
					Acide Acrylique	Acide Méthacrylique	Monomère I	R	R'	m	n		
2-1 (REF)	Y	0,5	NA	0	-	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	%	100											
2-2 (REF)	Y	0,4	NA	0	-	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	%	80											
2-3 (REF)	Y	0,3	NA	0	-	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	%	60											
2-4 (AA)	Y	0,4	25,0	0,4*	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	NA
	%	80											
2-5 (INV)	Y	0,4	25,0	0,4	8,14	2,79	89,07	89,07	89,07	89,07	89,07	89,07	375 000
	%	80											
2-6 (INV)	Y	0,3	25,0	0,4	8,14	2,79	89,07	89,07	89,07	89,07	89,07	89,07	375 000
	%	60											
2-7 (INV)	Y	0,4	25,0	0,4	8,14	2,79	89,07	89,07	89,07	89,07	89,07	89,07	1 100 000
	%	80											
2-8 (INV)	Y	0,4	25,0	0,4	5,06	-	94,94	94,94	94,94	94,94	94,94	94,94	3 100 000
	%	80											

Tableau 5

REF : Référence / AA : Art Antérieur / INV : Invention / HINV : Hors Invention / CONT : Contrôle / NA : non applicable  
 \* L'additif de l'art antérieur utilisé est dispersant du type Polyglyceryl-10 Decaoleate

Les spectres d'absorbance UVA et UVB sont présentés à la Figure 3.

La Figure 3 démontre que :

- 5 - en diminuant la quantité de dioxyde de titane de 20% ou 40% en poids dans la formulation, on diminue significativement l'absorbance de la formulation (essai 2-2 et essai 2-3 vs essai 2-1) ; et
- le polymère de l'essai 2-4 (art antérieur) ne permet pas de compenser la réduction de 20% de TiO<sub>2</sub>, son spectre d'absorbance UV étant globalement inférieur à celui de l'essai 2-2 (référence – 20% TiO<sub>2</sub>) ;
- 10 - les polymères des essais 2-5 à 2-8 permettent de compenser, au moins en partie, la perte de TiO<sub>2</sub>, son spectre d'absorbance UV étant globalement supérieur à celle de l'essai 2-2 (référence – 20% TiO<sub>2</sub>) ;
- les polymères des essais 2-5, 2-6 et 2-8 permettent non seulement de compenser la perte de 20% de TiO<sub>2</sub>, mais de surplus d'améliorer l'absorbance de la formulation sur le spectre UV, leur spectre d'absorbance UV étant supérieur à celle de l'essai 2-1 (référence avec 100% TiO<sub>2</sub>).
- 15

Propriétés Organoleptiques, Viscosité Brookfield & Consistance :

20

Essai n°	REF/INV	Propriétés Organoleptiques à t = 1 mois	Viscosité Brookfield (cPs, 20 rpm, 25°C) Mesure de la consistance G* (Pa, 1Hz) à t = 1 mois
2-1	REF	<u>Organoleptique:</u> Étalement : bonne couverture Texture : fluide Odeur : inodorant Couleur : homogène Surface : lisse	VB : 1420 G* = 19,5
2-6	INV	<u>Organoleptique:</u> Étalement : bonne couverture Texture : fluide Odeur : inodorant Couleur : homogène Surface : lisse	VB = 840 G* = 13,6

Tableau 6

Evaluation de la stabilité des formulations :

5 Le test de stabilité à t = 1 semaine réalisé sur une formulation comportant le polymère de l'essai 2-1 (référence) et en parallèle sur une formulation comportant le polymère de l'essai 2-6 (invention) ne montre aucune différence significatives sur l'ensemble de critères considérés, à savoir aucun déphasage, crémage, relargage et aucune exsudation ou sédimentation.

10

Le test de stabilité à t = 3 mois réalisé sur une formulation comportant le polymère de l'essai 2-1 (référence) et en parallèle sur une formulation comportant le polymère de l'essai 2-6 (invention) montre une différence concernant le critère exsudation : alors que la formulation comportant le polymère référence montre une légère exsudation à t = 3

15 mois, cette instabilité n'est pas constatée pour la formulation comportant un polymère selon l'invention.

On note en outre pour les deux formulations un nombre de cycles gel-dégel avant déstabilisation identique, à savoir cinq.

20

On démontre ainsi que les additifs selon l'invention sont performants non seulement dans des formulations du type crème (exemple 1), mais également dans des lotions sprayables (exemple 2).

25

Malgré une diminution de 20 % ou même 40 % en poids de la quantité initiale en filtres UV du type TiO<sub>2</sub>, l'ajout des additifs selon l'invention permet de maintenir au moins en partie, voir même d'augmenter de façon significative les performances UV absorbantes des compositions solaires (crème ou lotion par exemple).

30

Exemple 3 – Crème solaire

Cet exemple illustre l'utilisation d'un agent selon l'invention dans une formulation de crème solaire SPF 25, à partir des ingrédients suivants (les chiffres dans la dernière colonne indiquent les masses en grammes par rapport au poids total de la composition) :

35

Phase A	A-1 Eau DI	QSP 100
	A-2 Protachem Na2-P (Protameen)	0,05
	A-3 Methocel® E4M PREM (Dow)	0,1
	A-4 AMP-Ultra™ PC 2000 (Dow)	0,3 (Qsp pH 6,70 – 7,00)
	A-5 Butylene glycol	1,0
	A-6 Glycerin	2,0
	A-7 Glucam E-20 Humectant (Lubrizon)	2,0
Phase B	B-8 Crodamol DA-LQ-(Croda)	4,0
	B-9 Shercemol™ CO Ester (Lubrizon)	2,0
	B-10 Crodamol DIPD-LQ-(MV) (Croda)	1,0
	B-11 Glucate™ SS Emulsifier (Lubrizon)	0,1
	B-12 Pemulen® TR-1 (Lubrizon)	0,2
	B-13 Carbopol® Ultrez 21 (Lubrizon)	0,2
Phase C	C-14 Solaveil CT 200 (Croda)	Y
	C-15 Polymère	Z
	D-16 Nipaguard PDU (Induchem)	1,0

Tableau 7

Protocole de préparation de la formulation :

- 5 - Phase A : on introduit sous agitation les différents ingrédients et chauffer le milieu à 65°C ;
- Phase B : Dans un autre bécher, on mélange l'ensemble des ingrédients, sauf B-12 et B-13, et on chauffe à 65°C sous agitation ;
- 10 - Après l'obtention d'une phase B homogène, on disperse sous agitation l'ingrédient B-12 ainsi que l'ingrédient B-13 ;
- On effectue le mélange des phases A et B, de manière à obtenir une émulsion visqueuse ;
- Phase C : on additionne sous une agitation très modérée l'ingrédient C-15 s'il est présent, puis l'ingrédient C-14 qui est dioxyde de titane commercialisé par la société
- 15 Croda et se présente sous une forme dispersée dans une huile cosmétique ;
- on finit la formulation en ajoutant l'ingrédient D-16 ; et
- on mesure le pH et on vérifie qu'il se situe dans la gamme 6,7 – 7,0.

Le tableau 8 récapitule l'ensemble des polymères utilisés en tant qu'ingrédient C-15.

20

On note que la quantité de dioxyde de titane indiqué dans le tableau est exprimée en tant que grandeur Y, c'est-à-dire un pourcentage massique par rapport au poids total de la

composition. A titre d'exemple, si Y est égale à 15%, on ajoute 15 g de C-14 pour une formulation de 100 g de produit fini.

5 Egaleme nt, dans la mesure où on fait varier la quantité de dioxyde de titane dans les formulations, le tableau indique cette variation par indication d'un pourcentage par rapport à la quantité de TiO<sub>2</sub> utilisée dans la formulation de référence (essai 3-1).

10 A titre d'exemple, l'essai 3-3 met en œuvre une quantité de dioxyde de titane réduite de 20% par rapport à la référence (essai 3-1), soit 80% de la quantité de TiO<sub>2</sub> de la formulation de référence.

Ingrédient C-15											
Essai	C-14 Y (%)	Solution Aqueuse % de Matière Active	Z (%)	Composition Monomérique (% massique)			Caractéristiques Monomère I				Mw (g/mol)
				Acide Acrylique	Acide Méthacrylique	Monomère I	R	R'	m	n	
3-1 (REF)	15,0	NA	NA	-	-	-	NA	NA	NA	NA	NA
	100%										
3-2 (REF)	12,0	NA	NA	-	-	-	NA	NA	NA	NA	NA
	80%										
3-3 (INV)	12,0	25,0	0,78	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	H	15	46	375 000
	80%										
3-4 (INV)	12,0	25,0	0,78	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	H	15	46	770 000
	80%										

Tableau 8  
REF : Référence / AA : Art Antérieur / INV : Invention / HINV : Hors Invention / CONT : Contrôle / NA : non applicable

Les spectres d'absorbance UVA et UVB sont présentés à la Figure 4.

La Figure 4 démontre que les polymères des essais 3-3 et 3-4 permettent non seulement de compenser la perte de 20% de TiO<sub>2</sub>, mais de surplus d'améliorer l'absorbance UV de la formulation (son spectre d'absorbance étant supérieur à celui de l'essai 3-2, référence).

5

#### Exemple 4 – Crème solaire à l'Oxyde de Zinc

Cet exemple illustre l'utilisation d'un agent selon l'invention dans une formulation de crème solaire, à partir des ingrédients suivants (les chiffres dans la dernière colonne indiquent les masses en grammes par rapport au poids total de la composition) :

10

Phase A	A-1 Eau DI	QSP 100
	A-2 Protachem Na2-P (Protameen)	0,05
	A-3 Methocel® E4M PREM (Dow)	0,1
	A-4 AMP-Ultra™ PC 2000 (Dow)	0,3 (Qsp pH 6,70 – 7,00)
	A-5 Butylene glycol	1,0
	A-6 Glycerin	2,0
	A-7 Glucam E-20 Humectant (Lubrizol)	2,0
Phase B	B-8 Crodamol DA-LQ-(Croda)	4,0
	B-9 Shercemol™ CO Ester (Lubrizol)	2,0
	B-10 Crodamol DIPD-LQ-(MV) (Croda)	1,0
	B-11 Glucate™ SS Emulsifier (Lubrizol)	0,1
	B-12 Pemulen TR-1 (Lubrizol)	0,2
	B-13 Carbopol Ultrez 21 (Lubrizol)	0,2
Phase C	C-14 Nanox® 200	Y
	C-15 Polymère	Z
	D-16 Nipaguard PDU (Induchem)	1,0

15

Tableau 9

Le protocole de préparation de la formulation est identique à celui de l'exemple 1. On remplace le dioxyde de titane par de l'oxyde de zinc (commerciallement disponible) sous une forme de poudre.

20

Le tableau 10 récapitule l'ensemble des polymères utilisés en tant qu'ingrédient C-15.

Ingrédient C-15												
Essai	C-14 Y (%)	Solution Aqueuse % de Matière Active	Z (%)	Composition Monomérique (% massique)			Caractéristiques Monomère I				Mw (g/mol)	
				Acide Acrylique	Acide Méthacrylique	Monomère I	R	R'	m	n		
4-1 (REF)	5,0	NA	NA	-	-	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	100%											
4-2 (REF)	4,0	NA	NA	-	-	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	80%											
4-3 (INV)	5,0	25,0	2,00	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	H	15	46	375 000	
	100%											
4-4 (INV)	4,0	25,0	2,00	8,14	2,79	89,07	Méthacrylate	H	15	46	375 000	
	80%											

Tableau 10

REF : Référence / AA : Art Antérieur / INV : Invention / HINV : Hors Invention / CONT : Contrôle  
 NA : non applicable

Les spectres d'absorbance UVA et UVB sont présentés à la Figure 5.

La Figure 5 démontre que le polymère des essais 4-3 et 4-4 permet non seulement de compenser la perte de 20% de ZnO, mais de surplus d'améliorer l'absorbance UV de la formulation (son spectre d'absorbance étant supérieur à celui de l'essai 4-2, référence).

5

On démontre ainsi que les additifs selon l'invention sont efficaces dans des formulations du type crème solaire (exemples 1, 3 et 4) quelle que soit la forme sous laquelle se présente les particules de dioxyde de titane (poudre ou dispersée dans une huile) ou les particules d'oxyde de zinc (poudre) comme filtres UV-absorbants, ou encore des compositions cosmétiques du type sprayable (exemple 2).

10

## REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant les  
5 capacités UV-absorbantes des compositions de protection solaire comprenant des  
particules de dioxyde de titane et/ou d'oxyde de zinc, ledit copolymère étant constitué  
de :

a) au moins un monomère d'acide acrylique et/ou un monomère d'acide  
méthacrylique et/ou de l'un quelconque de leur sel,

10 b) au moins un monomère de formule (I) :



(I)

selon laquelle :

15 R représente une fonction insaturée polymérisable, notamment acrylate,  
méthacrylate, méthacryluréthane, vinyl ou allyl,

R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m  
unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire ou de manière  
20 régulière,

m et n sont 2 entiers, compris entre 0 et 100, dont l'un au moins est non nul,  
ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 25 000 g/mol et  
50 000 000 g/mol, telle que déterminée par CES.

2. Composition de protection solaire, comprenant, dans un support  
25 cosmétiquement acceptable, de 0,1 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la  
composition, de dioxyde de titane et/ou d'oxyde de zinc en tant qu'agents filtrants les  
rayonnements UV et au moins un copolymère constitué de :

30 a) au moins un monomère d'acide acrylique et/ou un monomère d'acide  
méthacrylique et/ou de l'un quelconque de leur sel,

b) au moins un monomère de formule (I) :



(I)

selon laquelle :

5 R représente une fonction insaturée polymérisable, notamment acrylate, méthacrylate, méthacryluréthane, vinyl ou allyl,

R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire ou de manière régulière,

10 m et n sont 2 entiers, compris entre 0 et 100, dont l'un au moins est non nul,

ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 25 000 g/mol et 50 000 000 g/mol, tel que déterminée par CES.

3. Composition selon la revendication 2, selon laquelle ledit copolymère  
15 hydrosoluble présente une masse moléculaire comprise entre 300 000 et 1 000 000 g/mol.

4. Composition selon la revendication 2, selon laquelle ledit copolymère  
20 hydrosoluble présente une masse moléculaire comprise entre 25 000 et 500 000 g/mol.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2-4, selon laquelle ledit copolymère hydrosoluble est tel que n et m sont deux entiers dont l'un au moins est non nul et  $n+m > 17$ .

25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 2-5, selon laquelle la fonction R du monomère de formule (I) représente la fonction méthacrylate.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2-6, selon laquelle la fonction R' du monomère de formule (I) représente H ou CH<sub>3</sub>.

30

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2-7, selon laquelle ledit copolymère est constitué de :

a) 5 à 19 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de leur sel, et

b) 81 à 95 % en poids d'au moins un monomère de formule (I).

5

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 2-8, selon laquelle ledit copolymère est constitué de :

10 A1) 5 à 10 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou de l'un quelconque de son sel,

A2) 5 à 9 % en poids de monomères d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de son sel, et

B) 85 à 95 % en poids d'au moins un monomère de formule (I).

15

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 2-9, selon laquelle ladite composition comprend de 0,05 à 5 % en poids de matière active dudit copolymère, par rapport au poids total de la composition.

20

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 2-10, selon laquelle ladite composition comprend de 0,2 à 50 % en poids de particules pigmentaires.

25

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 2-11, selon laquelle ladite composition comprend d'autres agents photoprotecteurs organiques complémentaires, UV-A et/ou UV-B actifs, hydrophiles, lipophiles, ou insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

30

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 2-12, selon laquelle ladite composition comprend au moins un adjuvant cosmétique choisi dans le groupe consistant en les adoucissants, les humectants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les agents anti-mousse, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, zwitterioniques ou amphotères, les charges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2013/052436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. A61K8/27 A61K8/29 A61Q17/04 A61K8/81 A61K8/91  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 A61K A61Q  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 685 227 A1 (OREAL [FR]) 6 December 1995 (1995-12-06) cited in the application page 1, line 1 - line 11 page 3, line 4 - line 41 -----	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  20 December 2013	Date of mailing of the international search report  09/01/2014
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Verrucci, Marinella
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2013/052436
---

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0685227	A1	06-12-1995	AT	143255 T	15-10-1996
			AU	676801 B2	20-03-1997
			AU	2022995 A	04-01-1996
			BR	9502182 A	05-03-1996
			CA	2150773 A1	04-12-1995
			CN	1114183 A	03-01-1996
			DE	69500049 D1	31-10-1996
			DK	0685227 T3	24-02-1997
			EP	0685227 A1	06-12-1995
			ES	2095175 T3	01-02-1997
			FR	2720632 A1	08-12-1995
			GR	3022032 T3	31-03-1997
			HU	216813 B	30-08-1999
			JP	2650874 B2	10-09-1997
			JP	H07330567 A	19-12-1995
			PL	308887 A1	11-12-1995
			RU	2130769 C1	27-05-1999
			US	5607664 A	04-03-1997
			ZA	9504010 A	17-01-1996
-----					

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052436

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A61K8/27      A61K8/29      A61Q17/04      A61K8/81      A61K8/91 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A61K A61Q		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 685 227 A1 (OREAL [FR]) 6 décembre 1995 (1995-12-06) cité dans la demande page 1, ligne 1 - ligne 11 page 3, ligne 4 - ligne 41 -----	1-13
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  20 décembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  09/01/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Verrucci, Marinella

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052436

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0685227	A1	06-12-1995	
		AT 143255 T	15-10-1996
		AU 676801 B2	20-03-1997
		AU 2022995 A	04-01-1996
		BR 9502182 A	05-03-1996
		CA 2150773 A1	04-12-1995
		CN 1114183 A	03-01-1996
		DE 69500049 D1	31-10-1996
		DK 0685227 T3	24-02-1997
		EP 0685227 A1	06-12-1995
		ES 2095175 T3	01-02-1997
		FR 2720632 A1	08-12-1995
		GR 3022032 T3	31-03-1997
		HU 216813 B	30-08-1999
		JP 2650874 B2	10-09-1997
		JP H07330567 A	19-12-1995
		PL 308887 A1	11-12-1995
		RU 2130769 C1	27-05-1999
		US 5607664 A	04-03-1997
		ZA 9504010 A	17-01-1996

---