



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K	A2	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/10745 (43) Date de publication internationale: 10 juin 1993 (10.06.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/01134 (22) Date de dépôt international: 3 décembre 1992 (03.12.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/15101 5 décembre 1991 (05.12.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : FORESTIER, Serge [FR/FR]; 16, allée Ferdinand-Buisson, F-77410 Claye-Souilly (FR). HANSENNE, Isabelle [FR/FR]; 156-158, rue Legendre, F-75017 Paris (FR). (74) Mandataire: BUREAU D.A.CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AU, CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i>
(54) Title: COSMETIC FILTERING OIL CONTAINING A SILICONE FILTER AND A BLEND OF VOLATILE SILICONE AND SILICONE OIL OR SILICONE GUM; COSMETIC FILTERING EMULSION CONTAINING SUCH OIL (54) Titre: HUILE COSMETIQUE FILTRANTE CONTENANT UNE SILICONE FILTRE ET UN MELANGE D'UNE SILICONE VOLATILE ET D'UNE HUILE DE SILICONE OU D'UNE GOMME DE SILICONE ET EMULSION COSMETIQUE FILTRANTE CONTENANT UNE TELLE HUILE (57) Abstract <p>Transparent and photostable cosmetic oil with improved tactile properties, for filtering ultraviolet rays. The cosmetic oil contains an ultraviolet filter in the form of at least one organopolysiloxane chosen from those having groupings derived from benzylidene-camphor, benzalmalonate, benzophenone or benzotriazole, associated with a blend of a volatile silicone (A) and a silicone oil having a viscosity greater than 10^{-1} m²/s or a silicone gum (B). The filtering oil according to the invention protects the skin and hair from ultraviolet rays and can be used as a fatty phase in the preparation of oil-in-water or water-in-oil sun emulsions.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne une huile cosmétique transparente et photostable aux propriétés tactiles améliorées, filtrant le rayonnement ultraviolet et contenant au moins un organopolysiloxane filtrant les rayons UV, choisi parmi ceux à groupements dérivés du benzylidène-camphre, de benzalmalonate, de benzophénone ou de benzotriazole, associé à un mélange d'une silicone volatile (A) et d'une huile de silicone de viscosité supérieure à 10^{-1} m²/s ou d'une gomme de silicone (B). L'huile filtrante selon l'invention protège la peau et les cheveux contre le rayonnement ultraviolet et peut être utilisée comme phase grasse pour la préparation d'émulsions solaires huile-dans-eau ou eau-dans-huile.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Huile cosmétique filtrante contenant une silicone filtre et un mélange d'une silicone volatile et d'une huile de silicone ou d'une gomme de silicone et émulsion cosmétique filtrante contenant une telle huile.

5 La présente invention a pour objet une huile cosmétique filtrante, transparente et photostable aux propriétés tactiles améliorées, destinée à protéger les matières kératiniques, et notamment la peau et les cheveux, contre les effets néfastes du rayonnement ultraviolet, contenant au moins un organopolysiloxane filtrant les UV particulier
10 associé à un mélange constitué d'une silicone volatile et d'une huile de silicone de viscosité cinématique supérieure à 10^{-1} m²/s ou d'une gomme de silicone.

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 comprises
15 entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, provoquant le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire 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
20 perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques.

Il est souhaitable que les compositions filtrant les UV présentent, outre un bon indice de protection dans l'UV-A et l'UV-B, de bonnes propriétés cosmétiques telles que la douceur, sans effet gras ni collant et qu'elles s'étalent facilement, tout en possédant une bonne
30 persistance, c'est-à-dire une bonne stabilité de l'indice de protection au cours du temps.

35

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

5 Il est également agréable de pouvoir disposer de compositions transparentes quand il s'agit d'huiles solaires.

On a déjà proposé d'utiliser des filtres liposolubles dérivés de benzophénone, de benzotriazole ou de benzylidèncamphre dans des compositions filtrantes à base d'huiles et notamment de silicones conventionnelles, c'est-à-dire des polydiméthylsiloxanes de faible viscosité, mais les huiles solaires qui en résultent sont pauvres en filtres UV en raison des faibles compatibilité ou solubilité des filtres dans les huiles.

15 On connaît, par ailleurs, des polymères filtrant le rayonnement ultraviolet, à chaîne hydrocarbonée ou siloxanique, porteurs de groupements chromophores divers.

Quelques polymères filtrants à chaîne siloxanique que l'on conviendra d'appeler "silicones filtres" dans la suite du texte, sont décrits comme étant plus solubles que les filtres conventionnels dans les huiles de silicone de faible viscosité.

20 Cependant, les filtres conventionnels ou lesdites silicones filtres, lorsqu'ils sont utilisés dans les huiles de silicone conventionnelles (polydiméthylsiloxanes de faible viscosité) manquent de stabilité et les qualités cosmétiques des compositions filtrantes obtenues sont insatisfaisantes : le toucher qu'elles confèrent à la peau est gras et collant, parfois glissant, et leur étalement est difficile. Les polymères filtrants à chaîne hydrocarbonée, quant à eux, sédimentent dans les milieux huileux siliconés.

30 La demanderesse a découvert que l'on pouvait obtenir une huile très filtrante, tout à fait transparente et stable dans le temps, et offrant des qualités cosmétiques exceptionnelles caractérisées par une douceur satinée sans effet collant ni gras, et une grande facilité à l'étalement en associant au moins un organopolysiloxane filtrant les UV, choisi parmi ceux à groupements dérivés du benzylidèncamphre, de benzalmalonate, de benzophénone et de benzotriazole à un mélange de

35

deux composants (A) et (B) constitué de :

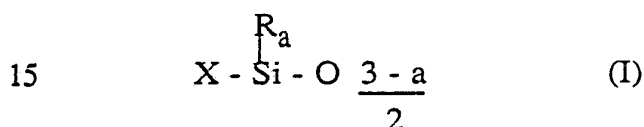
(A) une silicone volatile

(B) une huile de silicone de viscosité cinématique supérieure à $10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$ ou une gomme de silicone.

5 Une huile filtrante aux critères selon l'invention est de préférence une huile dans laquelle le mélange (A + B) est défini par un rapport pondéral B/A compris entre 0,07 et 0,2.

10 Les huiles filtrantes selon l'invention présentent par ailleurs une bonne photostabilité et une persistance améliorée par rapport aux huiles de l'art antérieur renfermant des filtres conventionnels.

Les silicones filtres utilisées selon l'invention sont par exemple des diorganopolysiloxanes comportant dans leur molécule au moins une unité de formule :



dans laquelle :

20 R désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, un groupe hydrocarboné halogéné en $\text{C}_1\text{-C}_8$ ou un groupe triméthylsilyloxy;

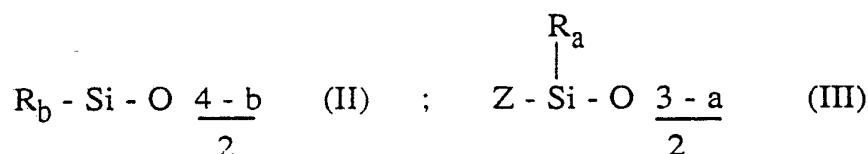
a = 1 ou 2 ;

X = - A - Y

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

Y représente le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet du type benzylidèncamphre, benzalmalonate, benzotriazole ou benzophénone.

30 En plus des unités de formule (I), le diorganopolysiloxane peut comporter des unités de formules (II) et/ou (III) :



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

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

a est un nombre entier désignant 1 ou 2;

Z = OY, Y ayant la même signification que dans la formule (I).

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

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

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

Y représente un reste :

15 - benzylidèncamphre éventuellement substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle en C₁-C₆ ou alcoxy en C₁-C₆;

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

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

25 - 2-hydroxybenzophénone portant éventuellement d'autres substituants : alkyle en C₁-C₈, alcoxy en C₁-C₈, alcényloxy en C₂-C₈ ou hydroxy.

30 De tels polymères filtres à chaîne siloxanique sont décrits par exemple dans les demandes de brevet européen n° 0335777, 0392882, 0388218, 0392883 et 0389337, dans les brevets américains n° 4.696969 et n° 4.859759 et dans la demande de brevet français n° 2 657 351.

35 La silicone filtre est généralement présente dans les huiles filtrantes selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,5 et 13%, et de préférence entre 1 et 8% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les silicones volatiles (A) du mélange (A + B) selon l'invention peuvent être choisies parmi :

5 (i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane vendu sous le nom de VOLATILE SILICONE 7207 par UNION CARBIDE ou SILBIONE 70045 V 2 par RHONE POULENC, le décaméthylcyclopentasiloxane vendu sous le nom de VOLATILE SILICONE 7158 par UNION CARBIDE, SILBIONE 70045 V 5 par RHONE POULENC, ainsi que leurs mélanges;

10 (ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6}$ m²/s à 25°C. Il s'agit, par exemple, de l'hexaméthylidisiloxane vendu sous la dénomination SILBIONE 70 041 V 0,65 par la Société RHONE POULENC, du décaméthyltétrasiloxane vendu sous la dénomination SH 200 par la Société TORAY SILICONE ou des polyméthylphénylsiloxanes volatils tels que le produit SILICONOL AS vendu par la Société WACKER. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Jan. 76, p. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

15 Les huiles de silicone de viscosité supérieure à 10^{-1} m²/s peuvent être choisies parmi les polydiorganosiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle de viscosité $2 \cdot 10^{-1}$ m²/s à $25 \cdot 10^{-1}$ m²/s à 25°C.

25 Parmi ces huiles, on peut citer l'huile 47 V 500.000 vendue par RHONE POULENC.

Les gommes de silicone, utilisées selon la présente invention, sont des polydiorganosiloxanes de fortes masses moléculaires, comprises entre 200.000 et 1.000.000, utilisées seules ou en mélange dans un solvant choisi parmi les silicones volatiles telles que définies ci-dessus.

30 On cite, par exemple, les gommes suivantes :

- poly[(diméthylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)],
 - poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)], éventuellement à
- 35 groupements terminaux diméthylvinylsilyloxy,

- poly[(diméthylsiloxane)/(phénylméthylsiloxane)],
- poly[(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)/(méthylvinylsiloxane)].

On peut citer, par exemple, à titre non limitatif, les mélanges suivants :

5 . les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (DIMETHICONOL selon la nomenclature CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (CYCLOMETHICONE selon la nomenclature CTFA), tel que le produit Q2-1401 vendu par la Société DOW CORNING,

10 . les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique, tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la Société GENERAL ELECTRIC (qui est une gomme SE 30, correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire de 500.000 solubilisée dans la silicone SF 1202 Silicone Fluid (correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane)).

15 La concentration du mélange (A + B) de silicone volatile (A) et d'huile de silicone de viscosité supérieure à 10^{-1} m²/s ou de gomme de silicone (B) est avantageusement comprise entre 67 et 99,5%, et de préférence entre 75 et 80% en poids, par rapport au poids total de la composition, le rapport pondéral B/A étant compris entre 0,07 et 0,2.

20 La viscosité cinématique des huiles filtrantes selon l'invention mesurée au Contrav VE module 2 est comprise entre 10^{-4} et 7×10^{-4} m²/s et de préférence entre 2×10^{-4} et $5,5 \times 10^{-4}$ m²/s.

25 Une huile cosmétique filtrante préférée selon l'invention renferme, outre la silicone filtre et un mélange (A + B) tel que défini ci-dessus, un mélange de solvants organiques dans une proportion pondérale inférieure à 20% par rapport à la composition totale, constitué par un mélange d'alcool éthylique et d'un ester pouvant être choisi parmi un benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅, un palmitate d'isopropyle, un myristate
30 d'isopropyle, un monococoate de 2-éthylhexyle, du dipélargonate de propylèneglycol, un ester d'acides gras ramifiés et d'alcools gras saturés en C₁₆-C₁₈ (CETIOL SN DEO d'HENKEL), un ester d'acides gras et de glycérol (SOFTISAN 649 de HULS), un ester d'acides gras
35 (caprylique-caprique) et de propylèneglycol, ou les mélanges de ces

composés.

L'alcool éthylique est de préférence compris dans ce mélange de solvants pour un tiers pondéral.

5 Un mélange plus particulièrement préféré est un mélange d'alcool éthylique/benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅.

10 L'huile cosmétique filtrante selon l'invention peut contenir en outre divers adjuvants habituellement utilisés en cosmétique pour ce type de composition sous réserve qu'ils n'en altèrent pas la transparence et que la viscosité finale demeure comprise dans les limites indiquées ci-dessus.

Ces adjuvants peuvent être à titre d'exemple, des adoucissants, des humectants, des vitamines, des huiles, des cires, des colorants, des conservateurs, des parfums et éventuellement des filtres UV-A et/ou UV-B.

15 Ils peuvent être introduits dans des proportions pondérales comprenant les solvants ne dépassant pas 20% du poids total des compositions.

L'huile cosmétique filtrante selon l'invention peut, bien entendu, servir de base à la préparation d'émulsions solaires H/E ou E/H.

20 L'invention vise aussi une émulsion cosmétique filtrante du type huile-dans-eau ou eau-dans-huile comprenant, à titre de phase grasse, l'huile cosmétique filtrante telle que définie ci-dessus.

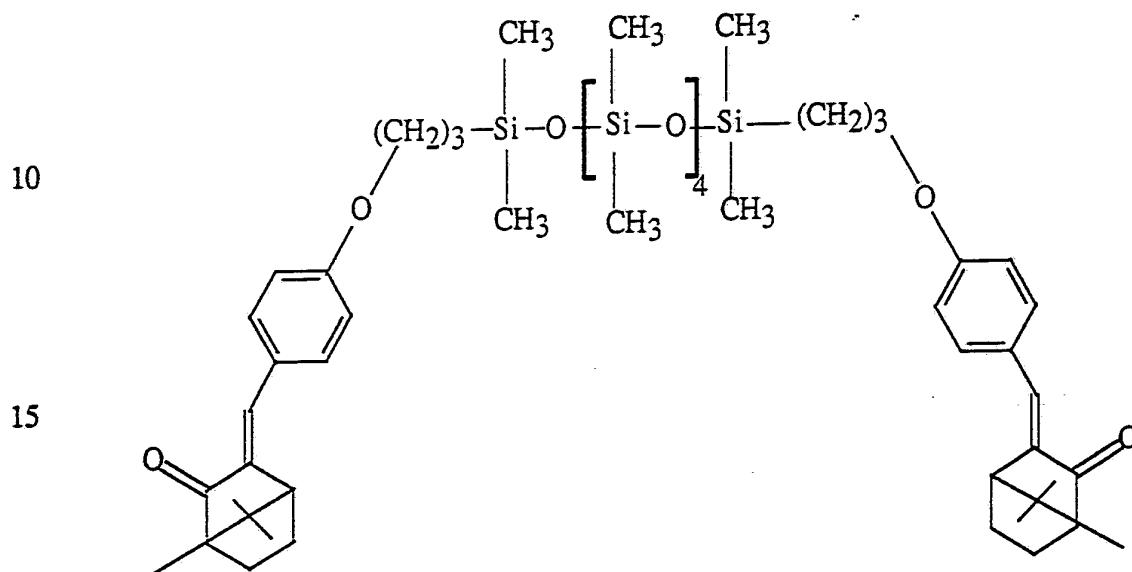
25 L'invention a également pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet consistant à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace de l'huile cosmétique filtrante ci-dessus.

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

EXEMPLE 1

On prépare une huile solaire transparente de composition suivante :

- 5 - Polydiméthylsiloxane à greffon 4'-triméthylèneoxy 3-benzylidènecamphre de formule : 6 g

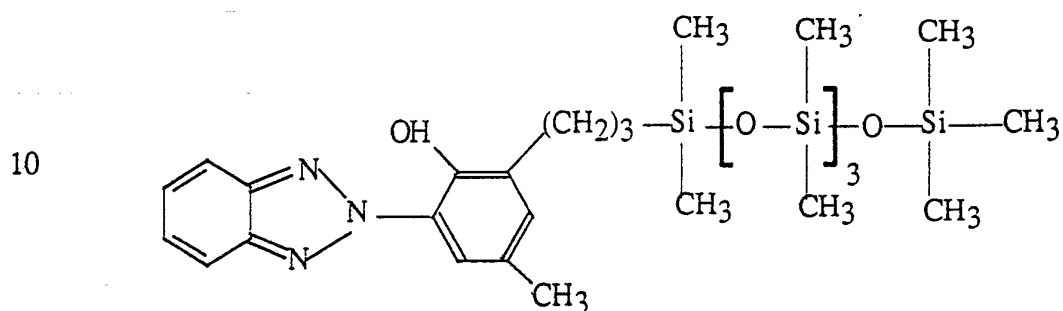


- 20 selon la demande EP 0335777 de la demanderesse. 20 g
- Décaméthylcyclopentasiloxane 20 g
- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclopentasiloxane (87%), vendu sous la dénomination Q2-1401 par la Société DOW CORNING 59,4 g
- 25 - Benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination FINSOLV TN par la Société WITCO 7,9 g
- Huile de tournesol 0,5 g
- 30 - Beurre de karité 0,1 g
- Acétate de vitamine E 0,5 g
- Conservateurs qs
- Parfum qs
- Alcool éthylique absolu qsp 100 g

EXEMPLE 2

On prépare une huile solaire transparente de composition suivante :

- 5 - Polydiméthylsiloxane à greffon dérivé de benzotriazole de formule : 6 g



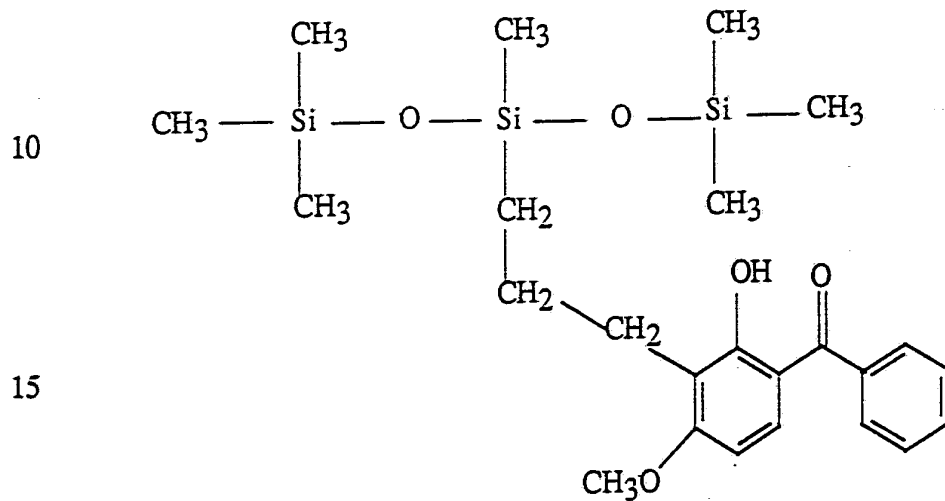
selon la demande EP 0388218.

- 15 - Décaméthylcyclopentasiloxane 25,8 g
- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclopentasiloxane (87%), vendu sous la dénomination Q2-1401 par la Société DOW CORNING
- 20 54,2 g
- Benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination FINSOLV TN par la Société WITCO 7,9 g
- 25 - Huile de tournesol 0,5 g
- Beurre de karité 0,1 g
- Acétate de vitamine E 0,5 g
- Conservateurs qs
- Parfum qs
- Alcool éthylique absolu qsp 100 g

EXEMPLE 3

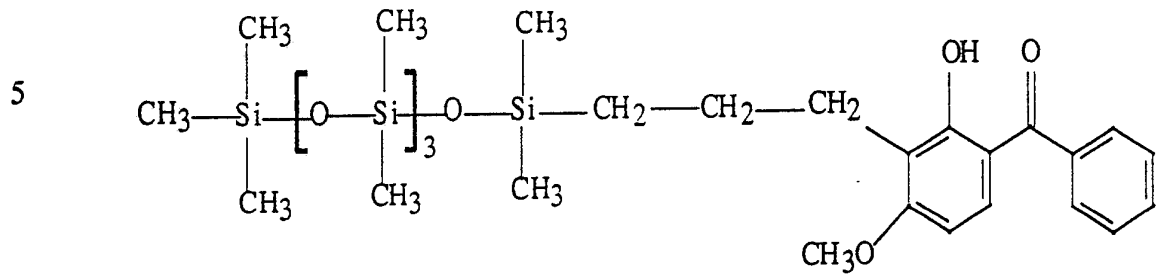
On prépare une huile solaire transparente de composition suivante :

- 5 - Polydiméthylsiloxane à greffon dérivé de benzophénone de formule : 6 g



- 20 - Décaméthylcyclopentasiloxane 25,8 g
- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclopentasiloxane (87%), vendu sous la dénomination Q2-1401 par la Société DOW CORNING 54,2 g
- 25 - Benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination FINSOLV TN par la Société WITCO 7,9 g
- Huile de tournesol 0,5 g
- 30 - Beurre de karité 0,1 g
- Acétate de vitamine E 0,5 g
- Conservateurs qs
- Parfum qs
- 35 - Alcool éthylique absolu qsp 100 g

Le polydiméthylsiloxane à greffon dérivé de benzophénone peut être remplacé par celui de formule :

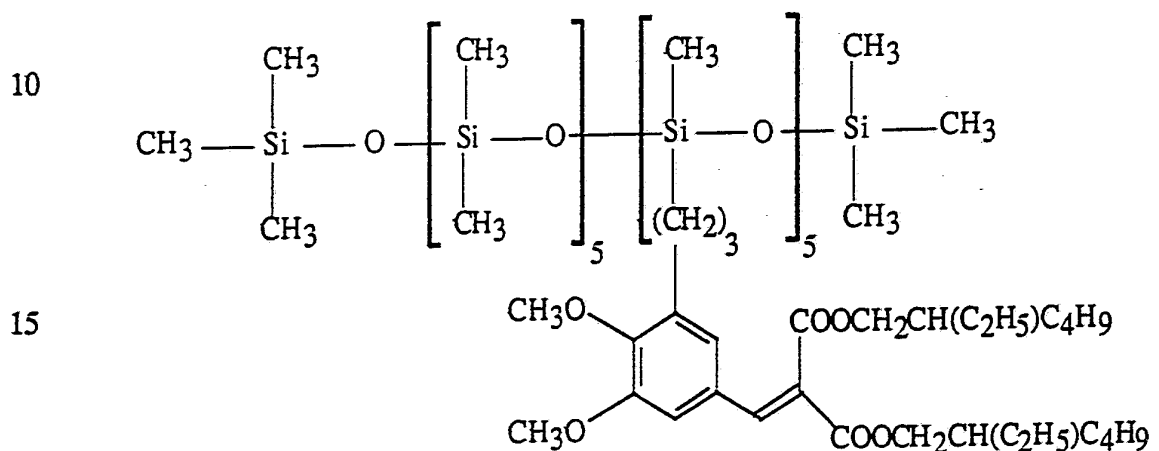


selon la demande de brevet français FR 2 657 351.

EXEMPLE 4

On prépare une huile solaire transparente de composition suivante :

- 5 - Polydiméthylsiloxane à greffon dérivé de
3-allyl-4,5-diméthoxybenzalmalonate de
di-(2-éthylhexyle) de formule : 2 g



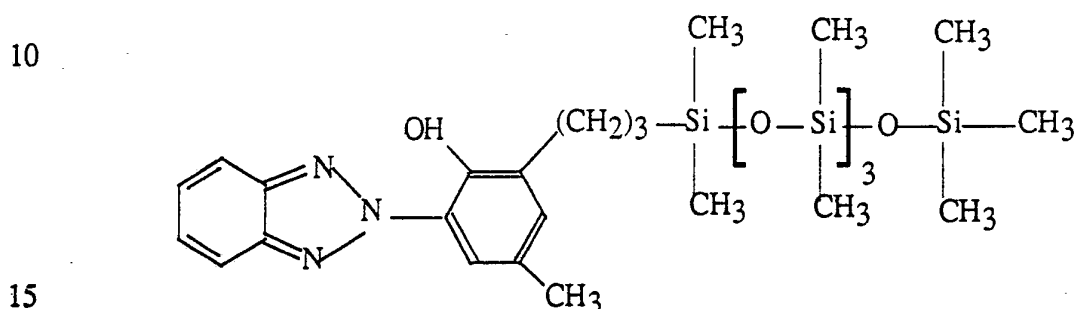
- 20 selon la demande de brevet EP 0392882
- Décaméthylcyclopentasiloxane 29,8 g
- Mélange de diméthiconol (13%), d'octa-
méthylcyclotétrasiloxane et de décaméthyl-
cyclopentasiloxane (87%), vendu sous la
dénomination Q2-1401 par la Société DOW
25 CORNING 54,2 g
- Benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous
la dénomination FINSOLV TN par la
Société WITCO 7,9 g
- 30 - Huile de tournesol 0,5 g
- Beurre de karité 0,1 g
- Acétate de vitamine E 0,5 g
- Conservateurs qs
- Parfum qs
- Alcool éthylique absolu qsp 100 g

Cette huile peut être utilisée pour la protection de la peau ou des cheveux vis-à-vis du rayonnement UV.

EXEMPLE 5

5 On prépare une huile solaire transparente de composition suivante :

- Polydiméthylsiloxane à greffon dérivé de benzotriazole de formule : 2 g



selon la demande de brevet EP 0388218.

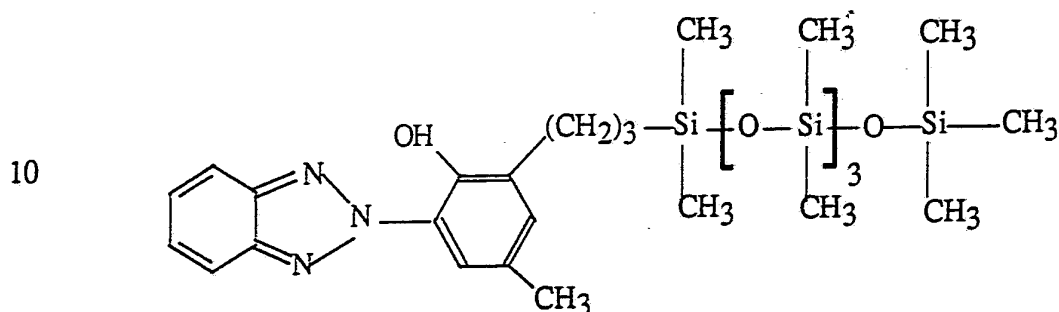
	- Décaméthylcyclopentasiloxane	24	g
20	- Mélange de gomme polydiméthyl-diphényl-siloxane à groupements terminaux diméthyl-vinylsilyloxy (PM 600.000) (15%), d'octa-méthylcyclotétrasiloxane (42,5%) et de décaméthylcyclopentasiloxane (42,5%)	60	g
25	- Benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₅ vendu sous la dénomination FINSOLV TN par la Société WITCO	7,9	g
	- Huile de tournesol	0,5	g
	- Beurre de karité	0,1	g
	- Acétate de vitamine E	0,5	g
30	- Conservateurs	qs	
	- Parfum	qs	
	- Alcool éthylique absolu	qsp	100 g

Cette huile peut être utilisée pour la protection de la peau ou des cheveux vis-à-vis du rayonnement UV.

EXEMPLE 6

On prépare une huile solaire transparente de composition suivante :

- 5 - Polydiméthylsiloxane à greffon dérivé de benzotriazole de formule : 10 g

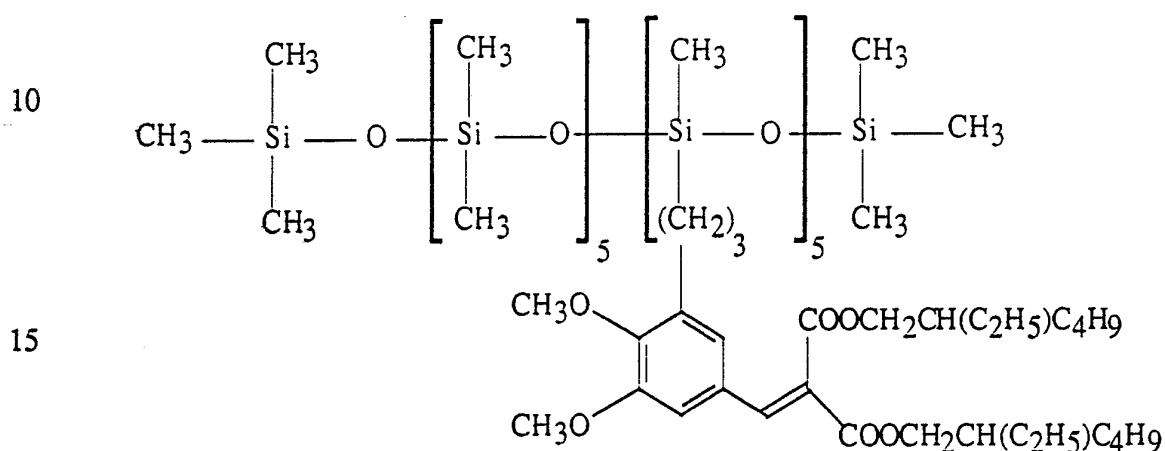


- 15 selon la demande de brevet EP 0388218.
- Décaméthylcyclopentasiloxane 21,8 g
 - Mélange de gomme polydiméthylsiloxane (15%) et de décaméthylcyclopentasiloxane (85%), vendu sous la dénomination SF 1214
 - 20 SILICON FLUID par la Société GENERAL ELECTRIC 54,2 g
 - Benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination FINSOLV TN par la Société WITCO 7,9 g
 - 25 - Huile de tournesol 0,5 g
 - Beurre de karité 0,1 g
 - Acétate de vitamine E 0,5 g
 - Conservateurs qs
 - Parfum qs
 - 30 - Alcool éthylique absolu qsp 100 g

EXEMPLE 7

On prépare une huile solaire transparente de composition suivante :

- 5 - Polydiméthylsiloxane à greffon dérivé de
3-allyl 4,5-diméthoxybenzalmalonate de
(2-éthylhexyle) de formule : 2 g



selon la demande de brevet EP 0392882

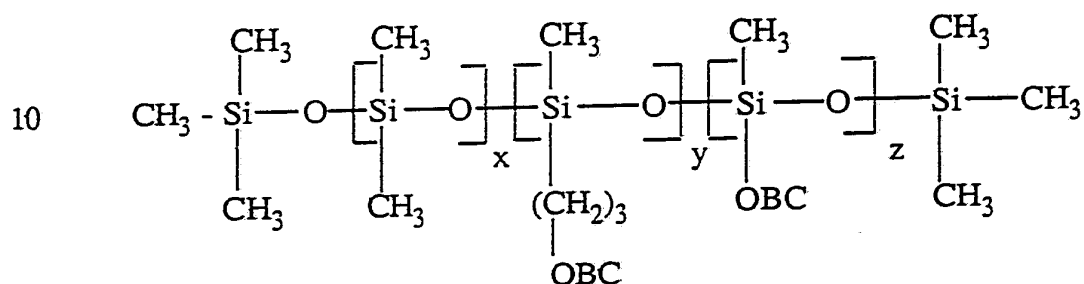
- 20 - Décaméthylcyclotrasiloxane 25 g
- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclotrasiloxane (87%), vendu sous la dénomination Q2-1401 par la Société DOW CORNING 60 g
- 25 - Ester d'acides gras ramifiés et d'alcools gras saturés en C₁₆-C₁₈, vendu sous la dénomination CETIOL SN DEO par la Société HENKEL 4 g
- Monococoate de 2-éthyl hexyle 4 g
- 30 - Conservateurs qs
- Parfum qs
- Alcool éthylique absolu qsp 100 g

Cette huile peut être utilisée pour la protection de la peau ou des cheveux vis-à-vis du rayonnement UV.

EXEMPLE 8

On prépare une émulsion solaire sous forme de gel crème de composition suivante :

- 5 - Mélange de polydiméthylsiloxanes à greffons 4'-triméthylèneoxy 3-benzylidèncamphre et 4'-oxy 3-benzylidèncamphre, préparé selon la demande EP 0335 777, ayant pour formule : 2,6 g



15 constitué d'environ :

- 55% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 20, $y = 1$ à 4, $z = 0$
- 5% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 21, $y = 0$, $z = 1$ à 4
- 40% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 16, $y = 1$ à 3, $z = 1$ à 3,

20 BC désignant le radical 3-benzylidèncamphre

- Décaméthylcyclopentasiloxane 4,98 g
- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthylcyclo-tétrasiloxane et de décaméthylcyclopentasiloxane (87%), vendu sous la dénomination Q2-1401 par la Société DOW CORNING 10,84 g
- Benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination FINSOLV TN par la Société WITCO 1,58 g
- Copolymère d'acide acrylique et d'acrylate d'alkyle (C₁₀-C₃₀) réticulé, vendu sous la dénomination PEMULEN TR1 par la Société GOODRICH (totalement neutralisé par la triéthanolamine) 0,3 g

(avant neutralisation)

35

- Glycérine		3	g
- Conservateurs	qs		
- Parfum	qs		
- Eau		qsp	100 g

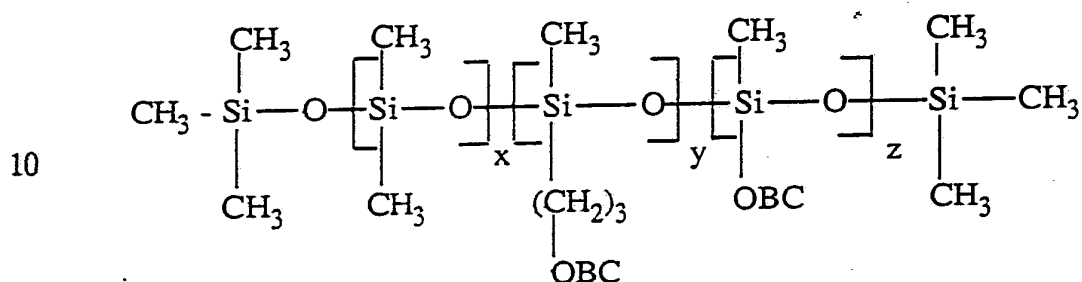
5

Cette émulsion peut être utilisée pour la protection de la peau ou des cheveux vis-à-vis du rayonnement UV.

EXEMPLE 9

On prépare une émulsion solaire de composition suivante :

- 5 - Mélange de polydiméthylsiloxanes à greffons 4'-triméthylèneoxy
3-benzylidèncamphre et 4'-oxy 3-benzylidèncamphre, préparé
selon la demande EP 0335 777, ayant pour formule : 2,6 g



15 constitué d'environ :

- 55% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 20, $y = 1$ à 4, $z = 0$
- 5% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 21, $y = 0$, $z = 1$ à 4
- 40% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 16, $y = 1$ à 3, $z = 1$ à 3,

BC désignant le radical 3-benzylidèncamphre

- 20 - Décaméthylcyclopentasiloxane 4,98 g
- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthylcyclo-tétrasiloxane et de décaméthylcyclopentasiloxane (87%), vendu sous la dénomination Q2-1401 par la Société DOW CORNING 10,84 g
- 25 - Benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination FINSOLV TN par la Société WITCO 1,58 g
- Mélange de stéarate de glycérol et de stéarate de polyéthylèneglycol à 100 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination ARLACEL 165 par la Société ICI 2 g
- 30 - Copolymère d'acide acrylique et d'acrylate d'alkyle (C₁₀-C₃₀) réticulé, vendu sous la dénomination PEMULEN TR1 par la

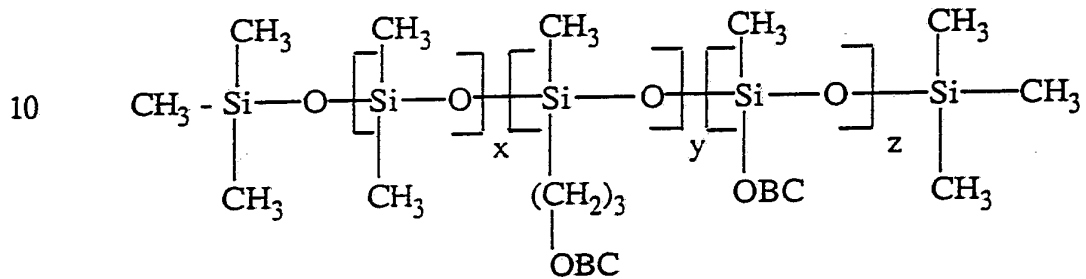
	Société GOODRICH (totalement neutralisé par la triéthanolamine)		0,3 g (avant neutralisation)
	- Conservateurs	qs	
5	- Parfum	qs	
	- Eau	qsp	100 g

Cette émulsion peut être utilisée pour la protection de la peau ou des cheveux vis-à-vis du rayonnement UV.

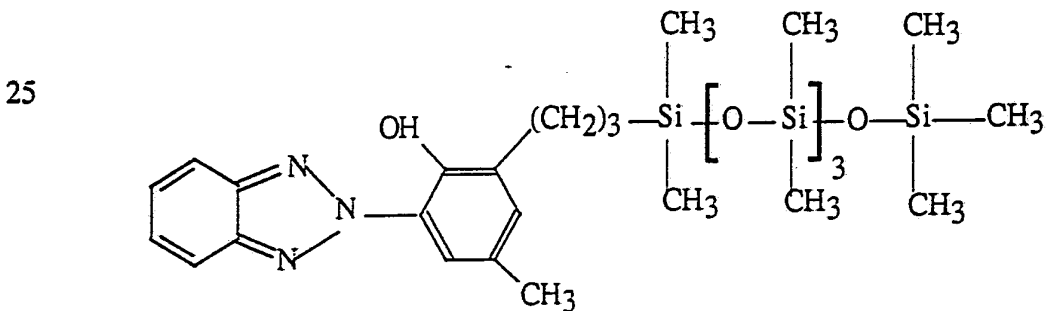
EXEMPLE 10

On prépare une huile solaire transparente de composition suivante :

- 5 - Mélange de polydiméthylsiloxanes à greffons 4'-triméthylèneoxy 3-benzylidènecamphre et 4'-oxy 3-benzylidènecamphre, préparé selon la demande EP 0335 777, ayant pour formule : 3 g



- 15 constitué d'environ :
 - 55% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 20 , $y = 1$ à 4 , $z = 0$
 - 5% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 21 , $y = 0$, $z = 1$ à 4
 - 40% de polydiméthylsiloxane dans lequel $x = 0$ à 16 , $y = 1$ à 3 , $z = 1$ à 3 ,
- 20 BC désignant le radical 3-benzylidènecamphre
- Polydiméthylsiloxane à greffon dérivé de benzotriazole de formule : 3 g



- 30 - Décaméthylcyclopentasiloxane 20 g
- Mélange de diméthiconol (13%), d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de décaméthylcyclopentasiloxane (87%), vendu sous la dénomination Q2-1401 par la Société DOW CORNING 59,4 g

	- Benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₅ , vendu sous la dénomination FINSOLV TN par la Société WITCO		7,9 g
	- Huile de tournesol		0,5 g
5	- Beurre de karité		0,1 g
	- Acétate de vitamine E		0,5 g
	- Conservateurs	qs	
	- Parfum	qs	
	- Alcool éthylique absolu	qsp	100 g

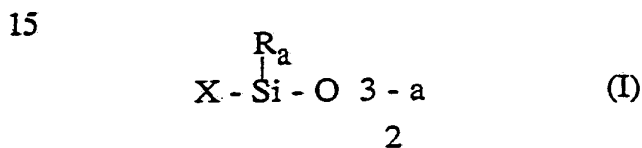
REVENDICATIONS

1. Huile cosmétique transparente et photostable filtrant le rayonnement ultraviolet, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un organopolysiloxane filtrant les rayons ultraviolets choisi
5 parmi ceux à groupements dérivés du benzylidèncamphre, de benzalmalonate, de benzophénone et de benzotriazole et un mélange de deux composants (A) et (B) constitué de :

(A) une silicone volatile

(B) une huile de silicone de viscosité cinématique supérieure à
10 $10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$ ou une gomme de silicone.

2. Huile cosmétique filtrante selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'organopolysiloxane filtrant les rayons UV encore appelé "silicone filtre", comporte dans sa molécule au moins une unité de formule :



dans laquelle :

20 R désigne un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé en $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, un groupe hydrocarboné halogéné en $\text{C}_1\text{-C}_8$ ou un groupe triméthylsilyloxy;

$a = 1$ ou 2 ;

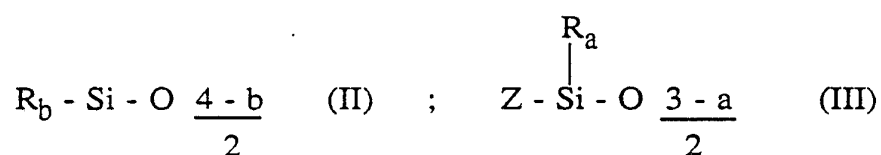
$\text{X} = -\text{A} - \text{Y}$

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

Y représente le reste d'une molécule filtrant le rayonnement ultra- violet du type benzylidèncamphre, benzalmalonate, benzotriazole ou benzophénone,

30 au moins 40% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle.

3. Huile cosmétique filtrante selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le diorganopolysiloxane comporte en outre des unités ayant pour formules :



5 dans lesquelles :

a et R ont la même signification que dans la revendication 2;

b est un nombre entier égal à 1, 2 ou 3;

Z = OY, Y ayant la même signification que dans la revendication 2,

10 au moins 40% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle.

4. Huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le nombre total d'unités de formules (I), (II) et (III) est inférieur ou égal à 250 et de préférence compris entre 2 et 50.

5. Huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le reste Y d'une molécule filtrant le rayonnement ultraviolet présent dans l'unité de formule (I) ou (III) du diorganopolysiloxane, est choisi parmi les restes de benzylidèncamphre non substitué ou substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle en C₁-C₆ ou alcoxy en C₁-C₆; de benzalmonate de dialkyle en C₁-C₈, non substitué ou éventuellement substitué sur le noyau benzénique par des radicaux hydroxy, alkyle en C₁-C₆ ou alcoxy en C₁-C₆; de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole non substitué ou portant sur l'un des noyaux aromatiques des substituants alkyle en C₁-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino; et de 2-hydroxybenzophénone non substituée ou portant d'autres substituants : alkyle en C₁-C₈, alcoxy en C₁-C₈, alcényloxy en C₂-C₈ ou hydroxy.

6. Huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,5 à 13% en poids, et de préférence 1 à 8% en poids de silicone filtre à groupements dérivés du benzylidèncamphre, de benzalmonate, de benzophénone ou de benzotriazole.

7. Huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle contient 67 à 99,5% en poids, et de préférence 75 à 80% en poids, du mélange (A + B) de silicone volatile (A) et d'huile de silicone de viscosité supérieure à $10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$ ou de gomme de silicone (B).

8. Huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le mélange (A + B) est défini par un rapport pondéral B/A compris entre 0,07 et 0,2.

9. Huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la silicone volatile (A) est choisie parmi les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, et de préférence parmi l'octaméthylcyclotérasiloxane et le décaméthylcyclopentasiloxane ou leur mélange, et les silicones volatiles linéaires comportant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C .

10. Huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que les huiles de silicones de viscosité cinématique supérieure à $10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$ et les gommes de silicone (B) sont choisies parmi les polydiorganosiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle ou à groupements terminaux diméthylvinylsilyloxy dans le cas des gommes poly [(diméthylsiloxane)/(diphénylsiloxane)].

11. Huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les huiles de silicone ont une viscosité cinématique comprise entre $2 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$ et $25 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C .

12. Huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les gommes de silicone ont une masse moléculaire comprise entre 200.000 et 1.000.000 et sont utilisées en mélange avec des silicones volatiles selon la revendication 9.

13. Huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient, outre la silicone filtre et le mélange (A + B), une proportion pondérale inférieure à 20% d'un mélange de solvants organiques constitué par

un mélange d'alcool éthylique et d'un ester choisi parmi un benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅, le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle, le monococoate de 2-éthylhexyle, le dipélarionate de propylèneglycol, un ester d'acides gras ramifiés et d'alcools gras saturés en C₁₆-C₁₈, un ester d'acides gras et de glycérol, un ester d'acides gras (caprylique-caprique) et de propylèneglycol, ou des mélanges de ces composés.

14. Huile cosmétique filtrante selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle contient une silicone filtre à groupements dérivés du benzyldènecamphre, de benzalmalonate, de benzophénone et de benzotriazole, associée à un mélange d'une silicone volatile (A) et d'une gomme de silicone (B), ainsi qu'un mélange d'alcool éthylique et d'un benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅.

15. Utilisation de l'huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, à titre de phase grasse pour la préparation d'une émulsion cosmétique filtrante du type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

16. Emulsion cosmétique filtrante du type huile-dans-eau ou eau-dans-huile, caractérisée par le fait qu'elle comprend, à titre de phase grasse, l'huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

17. Procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace de l'huile cosmétique filtrante selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.