

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	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	Brésil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TG	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Composition cosmétique filtrante photostable contenant un filtre UV-A et un polymère filtre du type silicone benzotriazole.

5 La présente invention est relative à une composition cosmétique photostable destinée à protéger la peau et les cheveux du rayonnement UV, contenant un filtre UV-A et un polymère filtre du type silicone benzotriazole, à son utilisation pour la protection de la peau et des cheveux contre les rayons UV et à un procédé de stabilisation du filtre UV-A par une silicone benzotriazole.

10 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 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.

15 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 donc souhaitable de filtrer aussi le
25 rayonnement UV-A.

Le brevet français n° 2 440 933 décrit le 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane à titre de filtre UV-A. Il est proposé d'associer ce filtre UV-A particulier, vendu sous la dénomination
30 "PARSOL 1789" par la Société GIVAUDAN, à différents filtres UV-B dans le but d'absorber l'ensemble des rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm.

Malheureusement, lorsque ce filtre UV-A est utilisé seul ou en association avec des filtres UV-B, il ne possède pas une stabilité
35 photochimique satisfaisante pour garantir une protection constante de

la peau durant une exposition solaire prolongée, ce qui nécessite des applications répétées à intervalles réguliers et rapprochés si l'on veut obtenir une protection efficace de la peau contre les rayons UV.

La demanderesse a découvert qu'en associant, dans des proportions et dans un rapport en poids définis, le 4-(tert.-butyl)4'-méthoxydibenzoylméthane à un polymère filtre du type silicone benzotriazole comportant au moins une unité de formule :



dans laquelle

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

a = 1 ou 2;

X = - A - Y

20 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 un reste 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole portant éventuellement, sur un ou les deux noyaux aromatiques, un ou plusieurs substituants alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₂-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino, on obtenait d'une manière surprenante, une stabilité photochimique satisfaisante du 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxydibenzoylméthane. On dispose ainsi d'une association stabilisée protégeant l'épiderme humain et les cheveux contre les rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm.

30 De plus, une telle association confère à la composition filtrante la contenant, outre un bon indice de protection dans l'UV-A et un bon facteur de protection solaire, des propriétés cosmétiques améliorées au niveau de l'effet collant à l'application et de l'aspect gras en final après pénétration, ainsi qu'une bonne rémanence à l'eau, c'est-à-dire

35

une bonne stabilité de l'indice de protection au cours du temps, notamment après la douche ou la baignade.

L'indice de protection dans l'UV-A et le facteur de protection solaire (SPF) sont déterminés en utilisant la méthode in vitro décrite par
5 B.L. DIFFEY et al. dans J.Soc. Cosmet. Chem. 40-127-133 (1989).

Cette méthode consiste à déterminer les facteurs de protection monochromatique tous les 5 nm dans une gamme de longueurs d'onde de 290 à 400 nm et à calculer à partir de ceux-ci le facteur de protection solaire.

10 En plus des unités de formule (I), le polymère filtre peut comporter des unités de formule :



dans laquelle R' a la même signification que dans la formule (I);

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

20 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.

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

De tels polymères filtres à chaîne siloxanique sont décrits notamment dans les demandes de brevet européen n° 0 388 218 et 0 392 883.

30 De par leur caractère lipophile, les filtres utilisés se répartissent uniformément dans les supports cosmétiques classiques contenant au moins une phase grasse ou se présentant sous forme de dispersions aqueuses de vésicules lipidiques et peuvent ainsi être appliqués sur la
35 peau pour constituer un film protecteur efficace.

La présente invention a ainsi pour objet une composition cosmétique photostable, protégeant la peau ou les cheveux contre le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, et comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable contenant au moins une phase grasse, 0,5 à 4% en poids de 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxydibenzoylméthane et 0,1 à 20% en poids, de préférence 0,5 à 15%, de silicone benzotriazole telle que définie ci-dessus, le rapport en poids de la silicone benzotriazole au 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxydibenzoylméthane étant compris entre 1 et 10.

La limite supérieure de ce rapport est déterminée par la solubilité des filtres dans la phase grasse utilisée dans la composition ou dans la phase lipidique présente dans la dispersion vésiculaire.

La présente invention a aussi pour objet un procédé de traitement cosmétique de la peau ou des cheveux destiné à les protéger contre les effets des rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, consistant à appliquer sur ceux-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de stabilisation du 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV à l'aide d'une silicone benzotriazole telle que définie ci-dessus, procédé dans lequel on utilise 0,1 à 20% en poids de silicone benzotriazole définie ci-dessus pour stabiliser de 0,5 à 4% en poids de 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxydibenzoylméthane, le rapport en poids de la silicone benzotriazole au 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxydibenzoylméthane étant compris entre 1 et 10.

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

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

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques habituellement

utilisés tels que des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des charges, des séquestrants, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants, des colorants, des pigments d'oxydes métalliques de granulométrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm comme les oxydes de fer, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leur mélange, des acides gras, des esters d'acides gras, des alcools gras, la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée.

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

Les cires sont choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse. On peut citer notamment les cires d'abeille, les cires de Carnauba, de Candelila, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines, les cires et résines de silicone.

La composition selon l'invention peut également contenir des nanopigments d'oxyde métallique dispersés dans la phase grasse et/ou dans la phase aqueuse.

Elle peut aussi contenir d'autres filtres UV lipophiles, et notamment UV-B.

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

trouvera la description des divers modes de préparation dans "Les liposomes en biologie cellulaire et pharmacologie". Edition INSERM/John Libbery Eurotext, 1987, pages 6 à 18.

5 Lorsque la composition se présente sous forme d'émulsion ou de dispersion vésiculaire, la phase aqueuse peut contenir des filtres UV hydrosolubles tels que l'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène 10-camphosulfonique)], l'acide 2-phénylbenzimidazole 5-sulfonique ou l'acide 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone 5-sulfonique, ces acides étant salifiés ou non.

10 Dans le cas d'une composition conditionnée en aérosol, on utilise des propulseurs classiques tels que les alcanes, les fluoroalcanes et les chlorofluoroalcanes.

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

20 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire, de laque pour cheveux et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

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

vésiculaires ou encore des suspensions.

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

EXEMPLE 1

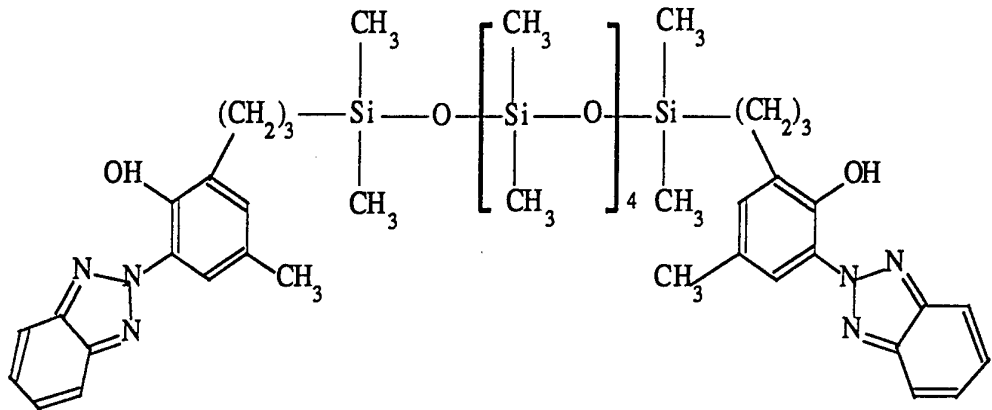
5

On prépare une émulsion anti-solaire huile-dans-eau de composition suivante :

- 4-tert.-butyl 4'-méthoxydibenzoylméthane 2 g
- Polydiméthylsiloxane à greffons
- 2 -(3'-triméthylène-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)
- 10 benzotriazole correspondant à la demande
- de brevet EP O 392 883, de formule 6 g

15

20



25

30

- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la Société HENKEL 7 g
- Mélange de mono- et distéarate de glycol non autoémulsionnable 2 g
- Alcool cétylique 1,5 g
- Polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination DC 200-350 CST par la Société DOW CORNING 1,5 g
- Triglycérides d'acides caprique et caprylique vendus sous la dénomination MIGLYOL 812 par la Société HULS 15 g
- Glycérine 20 g

- conservateurs qs.
- Agent séquestrant 0,1 g
- Eau qsp 100 g

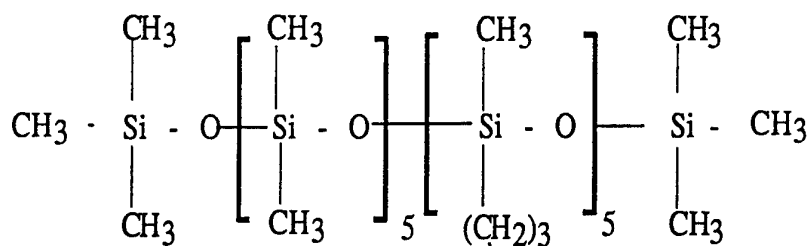
EXEMPLE 2

5

On prépare une huile antisolaire de composition suivante :

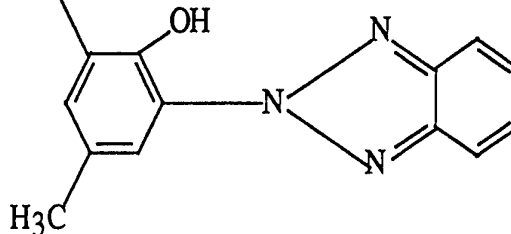
- 4-tert.-butyl 4'-méthoxydibenzoylméthane 3 g
- Polydiméthylsiloxane à greffon
- 2-(3'-triméthylène-2'-hydroxy-5'-méthylphényl) benzotriazole
- de l'exemple 1 de la demande EP-A-0 392 883, de formule : 8 g

10



15

20



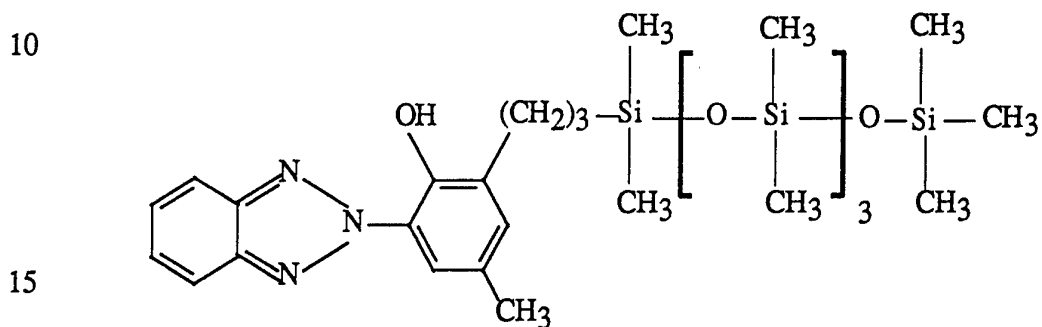
25

- Nanopigment d'oxyde de titane vendu sous la dénomination TiO₂ MOTG par la Société TIOXIDE 5 g MA
- adipate de diisopropyle qsp 100 g

EXEMPLE 3

On prépare une émulsion antisolaire de composition suivante :

- 5
- 4-tert.-butyl 4'-méthoxydibenzoylméthane 1 g
 - Polydiméthylsiloxane à greffon
 - 2-(3'-triméthylène-2'-hydroxy-5'-méthylphényl) benzotriazole
 - de l'exemple 1 de la demande EP-A-0 388 218, de formule : 5 g



- Monostéarate de sorbitane 5 g
- Silice pyrogénée hydrophobe vendue sous la
dénomination AEROSIL R 972 par la Société DEGUSSA 0,5 g
- 20 - Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-sulphonique) 3 g
- Triéthanolamine qs pH 7
- Benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination
"FINSOLV TN" par la Société WITCO 15 g
- Eau purifiée qsp 100 g

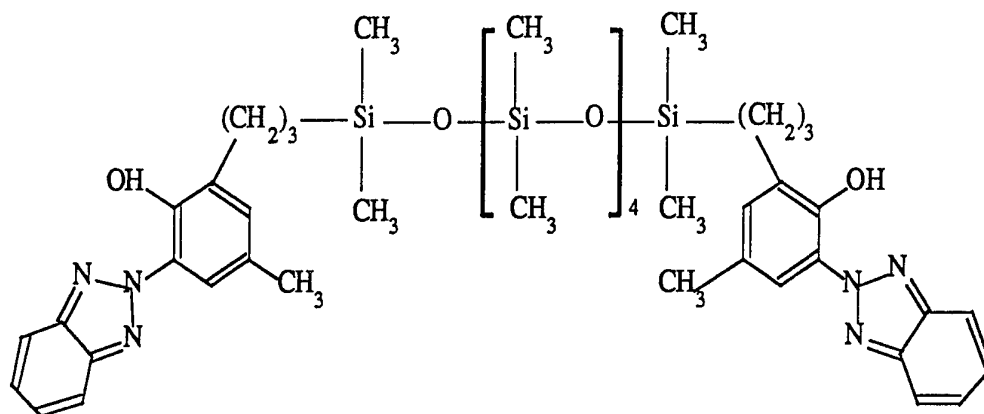
EXEMPLE 4

On prépare une crème de jour pour le visage de composition suivante :

5	- 4-tert.-butyl 4'-méthoxydibenzoylméthane	1,5 g
	- Polydiméthylsiloxane à greffons 2-(3'-triméthylène-2'-hydroxy-5'-méthylphényl) benzotriazole correspondant à la demande de brevet EP O 392 883, de formule	1,5 g

10

15

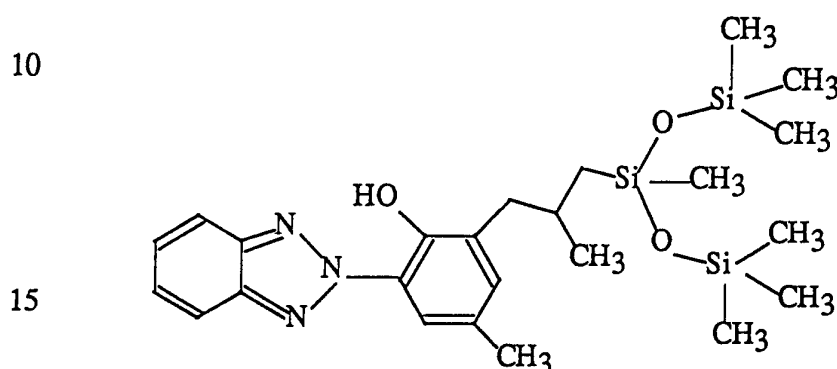


20

	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la Société HENKEL	7 g
	- Mélange de mono- et distéarate de glycol non autoémulsionnable	2 g
25	- Alcool cétylique	1,5 g
	- Polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination DC 200-350 CST par la Société DOW CORNING	1,5 g
	- Triglycérides d'acides caprique et caprylique vendu sous la dénomination MIGLYOL 812 par la Société HULS	15 g
30	- Glycérine	20 g
	- conservateurs qs.	
	- Agent séquestrant	0,1 g
	- Eau	qsp 100 g

EXEMPLE 6**Emulsion anti-solaire huile-dans-eau :**

- 5 - 4-tert.-butyl 4'-méthoxydibenzoylméthane 1,75 g
 - Silicone à greffon 2 -[3'-(2"-méthyltriméthylène)-2'-hydroxy-5'-méthylphényl]benzotriazole de formule (silicone C) : 5 g



- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la Société HENKEL 8 g
- 20 - Mélange de mono- et distéarate de glycérol non auto-émulsionnable 2 g
 - Alcool cétylique 2 g
 - Adipate de diisopropyle 10 g
- 25 - Huile de vaseline 5 g
 - Glycérine 10 g
 - Conservateurs qs.
 - Eau qsp 100 g

Modes de préparation des silicones A, B et C

Silicone A

On chauffe à 40°C, sous agitation et sous azote, un mélange de 3-allyl 2-hydroxy 5-méthyl phényl benzotriazole (5 g, 18 meq), de bis-(triméthylsiloxy)méthylsilane (Petrarch Systems Inc., B 2497, 4,2 g, 18 meq en SiH) et de complexe cyclovinylméthyle siloxane au platine (Petrarch, PC085, 5 µl) dans du toluène sec (8 ml) à 60-70°C. On laisse sous agitation et à 40°C jusqu'à disparition des groupements SiH (absence de bande à 2180 cm⁻¹ en infrarouge), soit 2 heures. On évapore le solvant. L'huile brune obtenue est chromatographiée sur colonne de silice (150 g, éluant : heptane/dichlorométhane 80:20). Après élimination des fractions de têtes, on obtient le produit attendu sous forme d'une poudre blanche (6 g, rendement = 65%).

- 15 . Spectre ¹³C RMN (CDCl₃) : spectre conforme à la formule.
- . Spectre ²⁹Si RMN (CDCl₃) : spectre conforme à la formule.
- . UV (Ethanol) λ_{max} = 303 nm, ε_{max} = 16000
- λ_{max} = 342 nm, ε_{max} = 15300.

20 . Analyse pour C₂₃H₃₇N₃O₃Si₃

	C	H	N	Si
Calculé	56,63	7,65	8,61	17,27
Trouvé	57,01	7,71	8,66	16,94

25 PF = 68°C.

Silicone B

On ajoute, goutte à goutte, en une heure, à une solution de 3-allyl 2-hydroxy 5-méthyl phényl benzotriazole (61,6 g, 232 meq) et de complexe cyclovinylméthyle siloxane au platine (Petrarch PC085, 50 μ l) dans du toluène sec (150 ml) à 80-90°C, sous azote et sous agitation, du 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodécaméthylhexasiloxane (50 g, 232 meq en SiH). On laisse sous agitation et à 80°C jusqu'à disparition des groupements SiH (absence de bande à 2180 cm^{-1} en infrarouge), soit 4 heures. On évapore le solvant. L'huile visqueuse orangée obtenue (103 g) est purifiée sur colonne de silice (500 g, éluant heptane/dichlorométhane 9:1 pour éliminer les monomères, puis heptane/dichlorométhane/AcOH 90:9.8:0,2 pour donner le produit attendu sous forme d'une cire blanche (70 g, rendement = 63%).

- . Spectre ^{13}C RMN (CDCl_3) : spectre conforme à la formule.
- . Spectre ^{29}Si RMN (CDCl_3) : spectre conforme à la formule.
- . UV (Ethanol) $\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 30200$
 $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 27700$.

. Analyse pour $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{O}_7\text{Si}_6$

	C	H	N	Si
Calculé	54,96	7,13	8,74	17,52
Trouvé	54,90	7,12	8,81	17,11

PF = 38°C.

Silicone C

On ajoute, goutte à goutte, en 1 heure 15 minutes, à une solution de 3-méthallyl 2-hydroxy 5-méthyl phényl benzotriazole (90 g, 322 meq) et de complexe cyclovinylméthyle siloxane au platine (Petrarch PC 085, 0,3 ml) dans du toluène sec (130 ml) à 80°C, sous azote et sous agitation, du bis-(triméthylsiloxyl)méthylsilane (Petrarch Systems Inc., B 2497, 75,4 g, 322 meq en SiH). On laisse sous agitation à 80°C jusqu'à disparition du benzotriazole de départ, soit 4 heures. On évapore le solvant. L'huile brune obtenue est cristallisée dans l'éthanol pour obtenir le produit attendu sous forme de poudre blanc cassé (97 g, rendement = 60%).

- . Spectre ^{13}C RMN (CDCl_3) : spectre conforme à la formule.
- . Spectre ^{29}Si RMN (CDCl_3) : spectre conforme à la formule.
- . UV (Ethanol) $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 16300$
 $\lambda_{\text{max}} = 343 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 15600$.

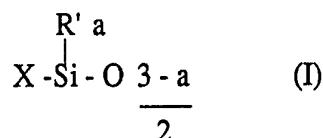
. Analyse pour $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}_3$

	C	H	N	Si
Calculé	57,44	7,83	8,37	16,79
Trouvé	57,35	7,76	8,09	16,51

PF = 49°C.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique filtrante, photostable, pour la protection de la peau et des cheveux contre les rayons ultraviolets de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un support cosmétiquement acceptable contenant au moins une phase grasse, 0,5 à 4% en poids de 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane et 0,1 à 20%, de préférence 0,5 à 15% en poids, d'un polymère filtre du type silicone benzotriazole comportant au moins une unité de formule :



15

dans laquelle

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

20

a = 1 ou 2;

X = - A - Y

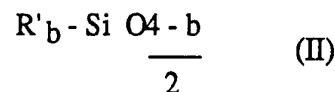
où A représente un radical divalent hydrocarboné aliphatique ou aromatique comportant au moins 2 atomes de carbone et renfermant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène;

25

Y représente un reste 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole portant éventuellement, sur un ou les deux noyaux aromatiques, un ou plusieurs substituants alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₂-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino, le rapport en poids de la silicone benzotriazole au 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane étant compris entre 1 et 10.

30

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la silicone benzotriazole comprend, en plus des unités de formule (I), des unités de formule :



5

dans laquelle R' a la même signification que dans la revendication 1, b est un nombre entier désignant 1, 2 ou 3, au moins 40% des radicaux R' étant des radicaux méthyle.

10

3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition protectrice de l'épiderme humain ou antisolaire et se présente sous forme de lotion, lotion épaissie, gel, huile, dispersion vésiculaire, crème, lait, poudre, bâtonnet solide, mousse ou spray.

15

4. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'émulsion, de suspension, de dispersion vésiculaire.

20

5. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire ou de laque pour cheveux.

25

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, sous forme d'émulsion ou de dispersion vésiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, caractérisée par le fait qu'elle contient un filtre UV hydrosoluble choisi parmi l'acide benzène 1,4-[di(3-méthylidène 10-camphosulfonique)], l'acide 2-phénylbenzimidazole 5-sulfonique et l'acide 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone 5-sulfonique, salifiés ou non et présents dans la phase aqueuse.

30

35

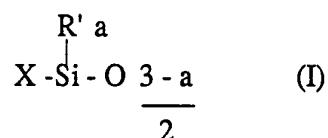
7. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les filtres so-

lares UV-B lipophiles, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les charges, les séquestrants, les polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants et les pigments d'oxydes métalliques de granulométrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des nanopigments d'oxyde métallique dispersés dans la phase grasse et/ou dans la phase aqueuse.

9. Procédé de traitement cosmétique de la peau et des cheveux pour les protéger contre les effets des rayons UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 380 nm, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer une quantité efficace d'une composition cosmétique filtrante telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Procédé de stabilisation du 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxydibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV, caractérisé par le fait que l'on ajoute 0,1 à 20%, et de préférence 0,5 à 15% en poids, d'un polymère filtre du type silicone benzotriazole comportant au moins une unité de formule :



dans laquelle

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

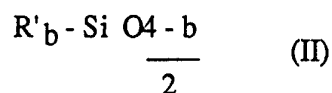
a = 1 ou 2;

X = - A - Y

où A 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 un reste 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole portant éventuellement, sur un ou les deux noyaux aromatiques, un ou plusieurs substituants alkyle en C₁-C₈ alcényle en C₂-C₈, halogène, alcoxy, carboxy, hydroxy ou amino, à 0,5 à 4% en poids de 4-(tert.-butyl)-4'-méthoxydibenzoylméthane; le rapport en poids de la silicone benzotriazole au 4-(tert.-butyl) 4'-méthoxydibenzoylméthane étant compris entre 1 et 10.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la silicone benzotriazole comprend, en plus des unités de formule (I), des unités de formule :



15 dans laquelle R' a la même signification que dans la revendication 10, b est un nombre entier désignant 1, 2 ou 3, au moins 40% des radicaux R' étant des radicaux méthyle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00886

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>IPC⁵ A61K 7/42; A61K7/48; A61K7/06</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>IPC⁵ A61K</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>EP,A,0 392 883 (L'OREAL) 17 October 1990 cited in the application see claims 1-19</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>FR,A,2 440 933 (L. GIVAUDAN & CIE) 6 June 1980 cited in the application see page 1, line 13 - page 2, line 26; claims 1-7</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP,A,0 365 370 (L'OREAL) 25 April 1990 see claims 1-16</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A,P</td> <td>FR,A,2 680 683 (L'OREAL) 5 March 1993 see page 13, line 1 - page 14, line 9; claims 1-18</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	EP,A,0 392 883 (L'OREAL) 17 October 1990 cited in the application see claims 1-19	1-11	Y	FR,A,2 440 933 (L. GIVAUDAN & CIE) 6 June 1980 cited in the application see page 1, line 13 - page 2, line 26; claims 1-7	1-11	A	EP,A,0 365 370 (L'OREAL) 25 April 1990 see claims 1-16	1-11	A,P	FR,A,2 680 683 (L'OREAL) 5 March 1993 see page 13, line 1 - page 14, line 9; claims 1-18	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
Y	EP,A,0 392 883 (L'OREAL) 17 October 1990 cited in the application see claims 1-19	1-11															
Y	FR,A,2 440 933 (L. GIVAUDAN & CIE) 6 June 1980 cited in the application see page 1, line 13 - page 2, line 26; claims 1-7	1-11															
A	EP,A,0 365 370 (L'OREAL) 25 April 1990 see claims 1-16	1-11															
A,P	FR,A,2 680 683 (L'OREAL) 5 March 1993 see page 13, line 1 - page 14, line 9; claims 1-18	1-11															
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>													
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>07 December 1993 (07.12.93)</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>04 January 1994 (04.01.94)</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/</p> <p>EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>															

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9300886
SA 79180

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 07/12/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0392883	17-10-90	FR-A- 2642968	17-08-90
		AU-B- 639439	29-07-93
		AU-A- 4970390	23-08-90
		CA-A- 2010162	15-08-90
		JP-A- 2282319	19-11-90
		US-A- 5089250	18-02-92

FR-A-2440933	06-06-80	CH-A- 642536	30-04-84
		DE-A, C 2945125	29-05-80
		GB-A, B 2038807	30-07-80
		NL-A- 7907446	16-05-80
		US-A- 4387089	07-06-83
		JP-C- 1352832	11-12-86
		JP-A- 55066535	20-05-80
		JP-B- 61016258	28-04-86

EP-A-0365370	25-04-90	FR-A- 2636530	23-03-90
		AU-B- 628840	24-09-92
		AU-A- 4015889	01-03-90
		JP-A- 2142719	31-05-90

FR-A-2680683	05-03-93	WO-A- 9304665	18-03-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 93/00886

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB 5 A61K7/42; A61K7/48; A61K7/06		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	A61K	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
Y	EP,A,0 392 883 (L'OREAL) 17 Octobre 1990 cité dans la demande voir revendications 1-19 ---	1-11
Y	FR,A,2 440 933 (L. GIVAUDAN & CIE) 6 Juin 1980 cité dans la demande voir page 1, ligne 13 - page 2, ligne 26; revendications 1-7 ---	1-11
A	EP,A,0 365 370 (L'OREAL) 25 Avril 1990 voir revendications 1-16 ---	1-11
A,P	FR,A,2 680 683 (L'OREAL) 5 Mars 1993 voir page 13, ligne 1 - page 14, ligne 9; revendications 1-18 -----	1-11
<p>^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à 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</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"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.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
07 DECEMBRE 1993	04.01.94	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	SIATOU E.	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9300886
SA 79180

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

07/12/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0392883	17-10-90	FR-A- 2642968	17-08-90
		AU-B- 639439	29-07-93
		AU-A- 4970390	23-08-90
		CA-A- 2010162	15-08-90
		JP-A- 2282319	19-11-90
		US-A- 5089250	18-02-92

FR-A-2440933	06-06-80	CH-A- 642536	30-04-84
		DE-A, C 2945125	29-05-80
		GB-A, B 2038807	30-07-80
		NL-A- 7907446	16-05-80
		US-A- 4387089	07-06-83
		JP-C- 1352832	11-12-86
		JP-A- 55066535	20-05-80
		JP-B- 61016258	28-04-86

EP-A-0365370	25-04-90	FR-A- 2636530	23-03-90
		AU-B- 628840	24-09-92
		AU-A- 4015889	01-03-90
		JP-A- 2142719	31-05-90

FR-A-2680683	05-03-93	WO-A- 9304665	18-03-93

EPO FORM P0472