



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2005/10/14
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2006/04/19
(30) Priorité/Priority: 2004/10/19 (FR0452368)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *A61K 8/49* (2006.01),
A61Q 17/04 (2006.01), *A61K 8/37* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
L'OREAL, FR

(72) Inventeur/Inventor:
CANDAU, DIDIER, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION PHOTOPROTECTRICE CONTENANT UN DERIVE DE DIBENZOYLMETHANE, UN COMPOSE BIS-RESORCINYL TRIAZINE ET UN COMPOSE SUSCEPTIBLE D'ACCEPTER L'ERGIE DE NIVEAU EXCITE TRIPLET DUDIT DIBENZOYLMETHANE; PROCEDE DE PHOTOSTABILISATION
(54) Title: PHOTOPROTECTIVE COMPOSITION CONTAINING A DERIVATIVE OF DIBENZOYLMETHANE, A BIS-RESORCINOL TRIAZINE COMPOUND AND A COMPOUND LIKELY TO ACCEPT THE EXCITED TRIPLET LEVEL ENERGY OF SAID DIBENZOYLMETHANE; PHOTOSTABILIZATION PROCESS

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention est relative à une composition photoprotectrice, à usage topique, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins, dans un support cosmétiquement acceptable: (a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et (b) au moins un composé bis-resorcinyll triazine et (c) au moins un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane dudit dérivé de dibenzoylméthane choisi parmi i. les dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate; ii. les dérivés de fluorène ; iii. les sels de pipéridinol iv. leurs mélanges. La présente invention est également relative à un procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement UV d'un dérivé de dibenzoylméthane par l'association d'un composé de bis-résorcinyll triazine et d'un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane tel que défini ci-dessus. La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un composé de bis-résorcinyll triazine et d'un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet d'un dérivé de dibenzoylméthane tel que défini ci-dessus dans une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins un dérivé du dibenzoylméthane dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit dérivé de dibenzoylméthane.



ABREGE DESCRIPTIF

La présente invention est relative à une composition photoprotectrice, à usage topique, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins, dans un support cosmétiquement acceptable :

- (a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et
- (b) au moins un composé bis-resorcinyli triazine et
- (c) au moins un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane dudit dérivé de dibenzoylméthane choisi parmi
 - i. les dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate ;
 - ii. les dérivés de fluorène ;
 - iii. les sels de pipéridinol
 - iv. leurs mélanges.

La présente invention est également relative à un procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement UV d'un dérivé de dibenzoylméthane par l'association d'un composé de bis-résorcinyli triazine et d'un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane tel que défini ci-dessus.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un composé de bis-résorcinyli triazine et d'un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet d'un dérivé de dibenzoylméthane tel que défini ci-dessus dans une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins un dérivé du dibenzoylméthane dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit dérivé de dibenzoylméthane.

Composition photoprotectrice contenant un dérivé de dibenzoylméthane, un composé bis-résorcinyl triazine et un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dibenzoylméthane ; procédé de photostabilisation

5 La présente invention est relative à une composition photoprotectrice à usage topique contenant un dérivé de dibenzoylméthane, un composé bis-résorcinyl triazine et un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane choisi parmi

- 10 i. les dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate ;
- ii. les dérivés de fluorène ;
- iii. les sels de pipéridinol
- iv. leurs mélanges.

15 La présente invention est également relative à un procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement UV d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane par l'association d'un composé bis-résorcinyl triazine et d'un composé susceptibles d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane tel que ceux cités précédemment.

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

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

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

A cet égard, une famille de filtres UV-A particulièrement intéressante est actuellement constituée par les dérivés du dibenzoylméthane, et notamment le 4-ter-butyl-4'-
50 méthoxydibenzoyl méthane, qui présentent en effet un fort pouvoir d'absorption intrinsèque. Ces dérivés du dibenzoylméthane, qui sont maintenant des produits bien connus en soi à titre de filtres actifs dans les UV-A, sont notamment décrits dans les demandes de brevets français FR-A-2326405 et FR-A-2440933, ainsi que dans la demande de brevet européen EP-A-0114607 ; le 4-ter-butyl- 4'-méthoxydibenzoyl

méthane est par ailleurs actuellement proposé à la vente sous la dénomination commerciale de « PARSOL 1789 » par la Société ROCHE VITAMINS.

5 Malheureusement, il se trouve que les dérivés du dibenzoylméthane sont des produits relativement sensibles au rayonnement ultraviolet (surtout UV-A), c'est-à-dire, plus précisément, qu'ils présentent une fâcheuse tendance à se dégrader plus ou moins rapidement sous l'action de ce dernier. Ainsi, ce manque substantiel de stabilité photochimique des dérivés du dibenzoylméthane face au rayonnement ultraviolet auquel ils sont par nature destinés à être soumis, ne permet pas de garantir une protection
10 constante durant une exposition solaire prolongée, de sorte que des applications répétées à intervalles de temps réguliers et rapprochés doivent être effectuées par l'utilisateur pour obtenir une protection efficace de la peau contre les rayons UV.

15 Dans l'état de la technique, pour résoudre ce problème technique, on a déjà proposé d'associer aux dérivés de dibenzoylméthane des composés susceptibles d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane. C'est le cas par exemple des dérivés de naphthalène brevets US 5993789, US6113931, US6126925, US 6284916 . C'est le cas également des dérivés de fluorène tels que décrits dans les demandes de brevet US200400579912, US200400579914, US200400579916,
20 US200406272. C'est le cas également des dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO03/007906 Cependant, la stabilité photochimique des dérivés du dibenzoylméthane obtenue avec ces composés n'est pas encore pleinement satisfaisante.

25 On connaît dans les demandes de brevet WO02/17873, DE 100 08 895 et FR2 801 812 des formulations contenant l'association d'un dibenzoylméthane, d'un filtre bis-résorcinyl triazine et d'un diester ou polyester d'acide naphthalène dicarboxylique (ie 2,6-diethylhexyl naphatalate). Ces composés particuliers ont tendance à poser des problèmes de tolérance cutanée.

30 Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon surprenante, qu'en associant aux dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus une quantité efficace d'un composé bis-résorcinyl triazine et d'un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane choisi parmi

- 35
- i. les dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate ;
 - ii. les dérivés de fluorène ;
 - iii. les sels de pipéridinol
 - iv. leurs mélanges,

40 il était possible d'améliorer de manière substantielle et remarquable, la stabilité photochimique (ou photostabilité) de ces mêmes dérivés du dibenzoylméthane.

Cette découverte, essentielle, est à la base de la présente invention.

45 Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé un procédé pour améliorer la stabilité d'au moins un dérivé du dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV consistant à associer audit dérivé de dibenzoylméthane, d'au moins un composé bis-résorcinyl triazine et au moins un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane
50 choisi parmi

- i. les dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate ;
- ii. les dérivés de fluorène ;
- iii. les sels de pipéridinol

iv. leurs mélanges,

5 Un autre objet de l'invention concerne également une composition cosmétique ou dermatologique, à usage topique, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins, dans un support cosmétiquement acceptable :

- (a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane et
 (b) au moins un composé bis-résorcinyl triazine
 (c) au moins un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet
 10 d'un dérivé de dibenzoylméthane choisi parmi
- i. les dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate ;
 - ii. les dérivés de fluorène ;
 - iii. les sels de pipéridinol
 - 15 iv. leurs mélanges,

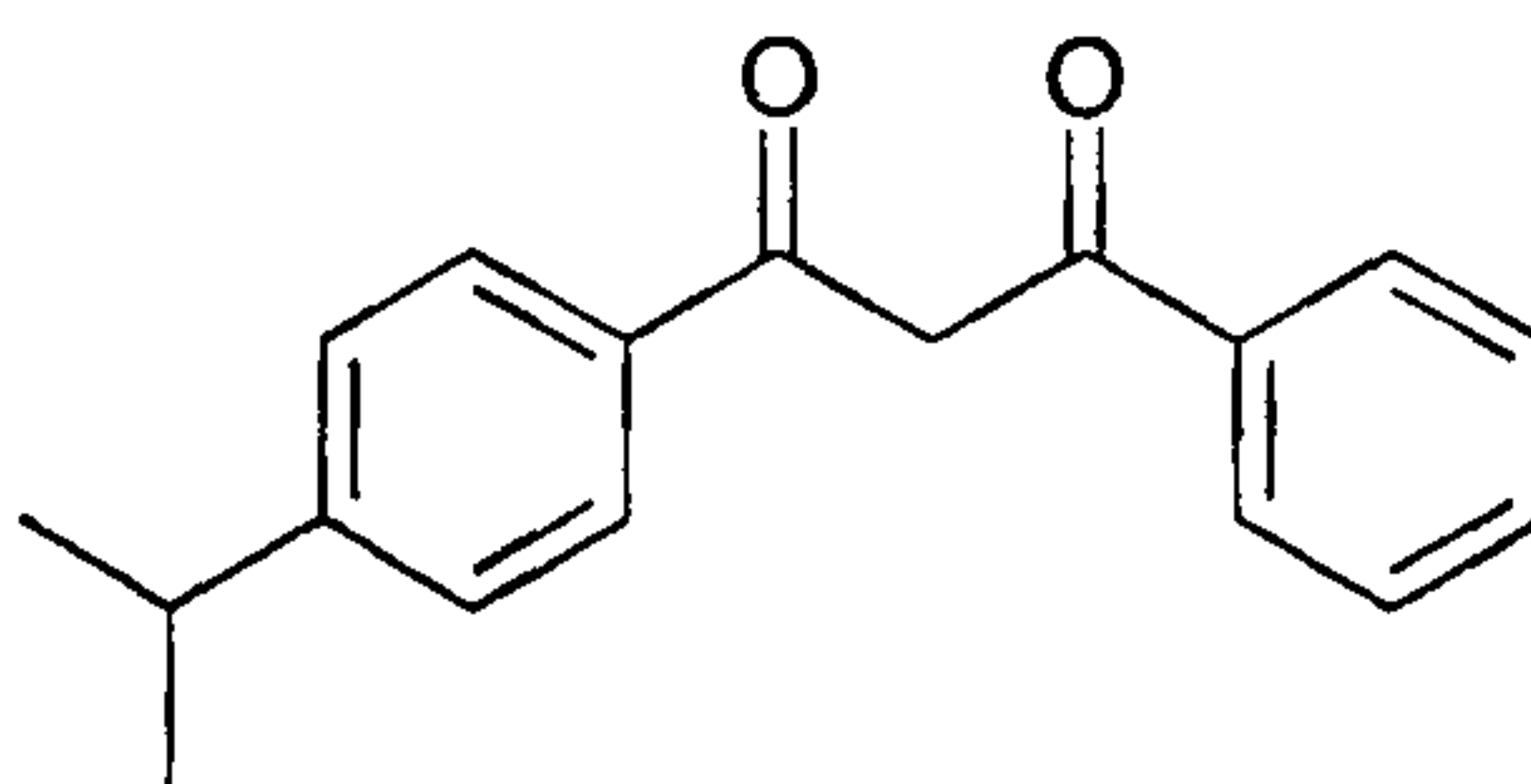
20 La présente invention a également pour objet l'utilisation de l'association d'un composé bis-résorcinyl triazine et d'un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet d'un dérivé de dibenzoylméthane tel que ceux cités précédemment dans une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins un dérivé du dibenzoylméthane dans le but d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit dérivé de dibenzoylméthane.

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

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane, on peut notamment citer, de manière non limitative :

- 30 - le 2-méthyldibenzoylméthane,
 - le 4-méthyldibenzoylméthane,
 - le 4-isopropyldibenzoylméthane,
 - le 4-tert.-butyldibenzoylméthane,
 - le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
 - le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
 35 - le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
 - le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
 - le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 - le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 - le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 40 - le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 - le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

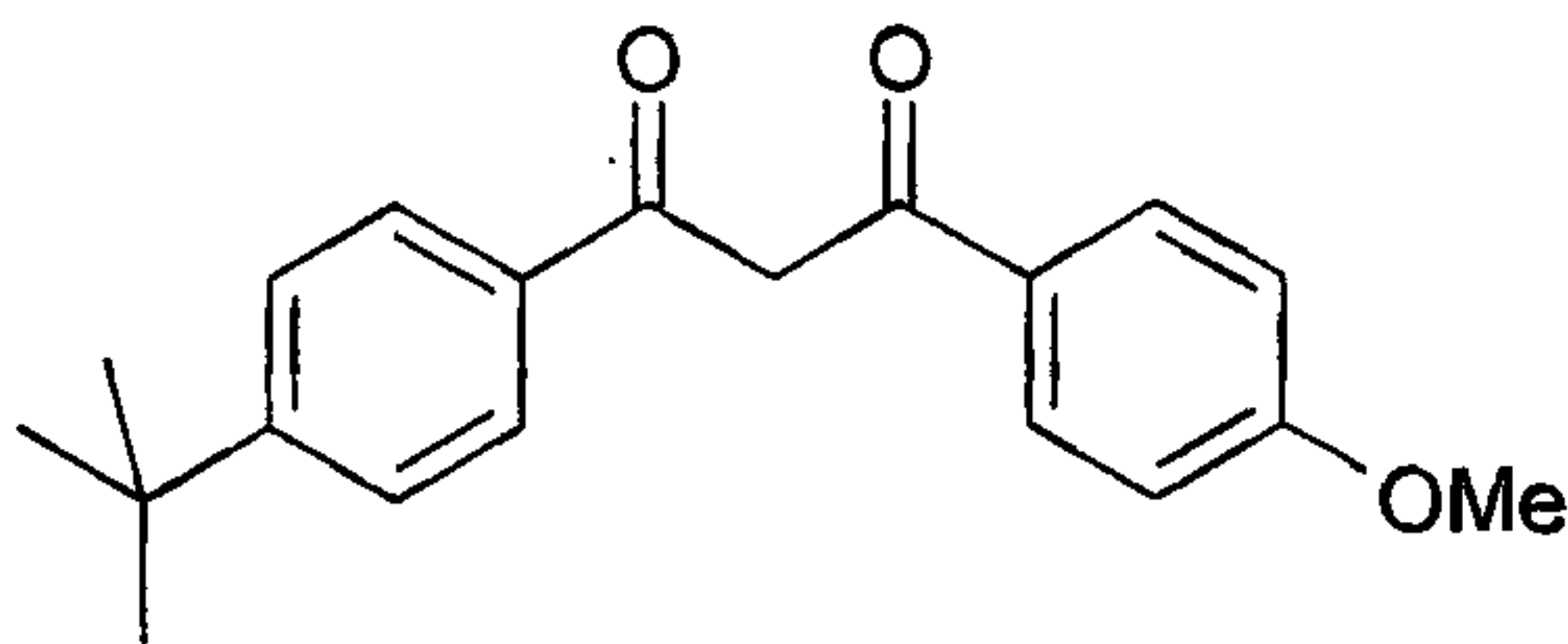
45 Parmi les dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus, on utilisera en particulier le 4-isopropyl-dibenzoylméthane, vendu sous la dénomination de "EUSOLEX 8020" par la Société MERCK, et répondant à la formule suivante :



4

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

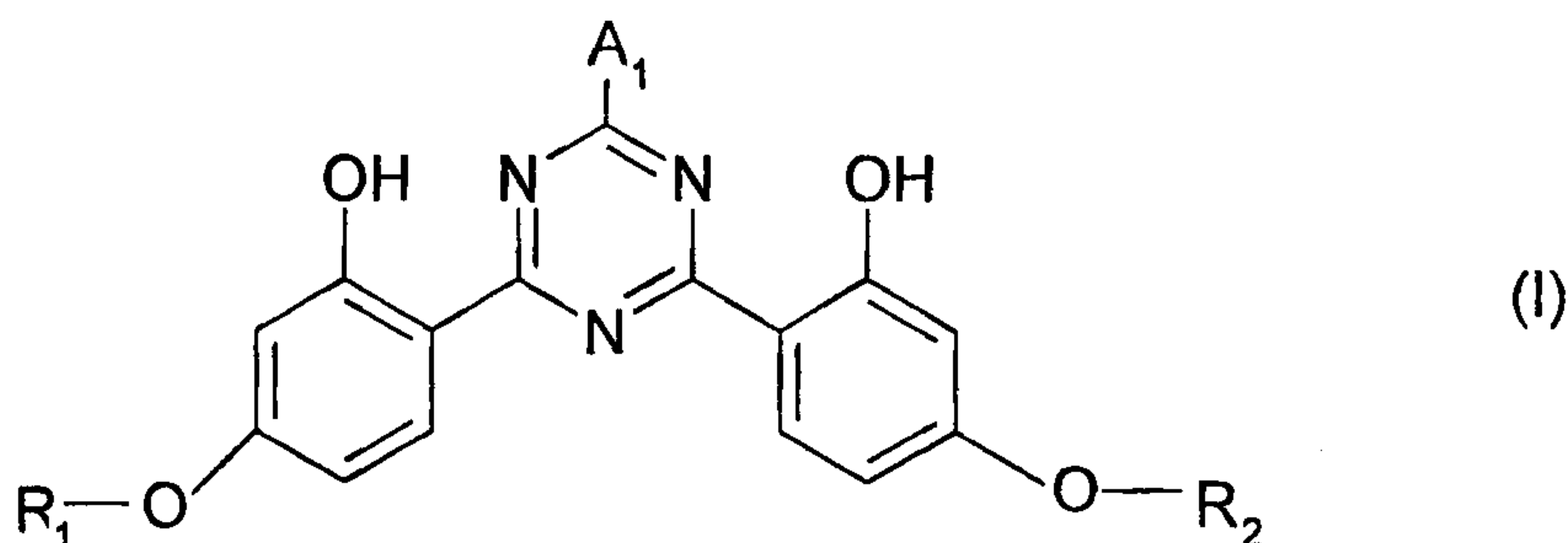
5



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

10

Les composés bis-résorcinyll triazine, conformes à la présente invention répondent à la formule (I) suivante :



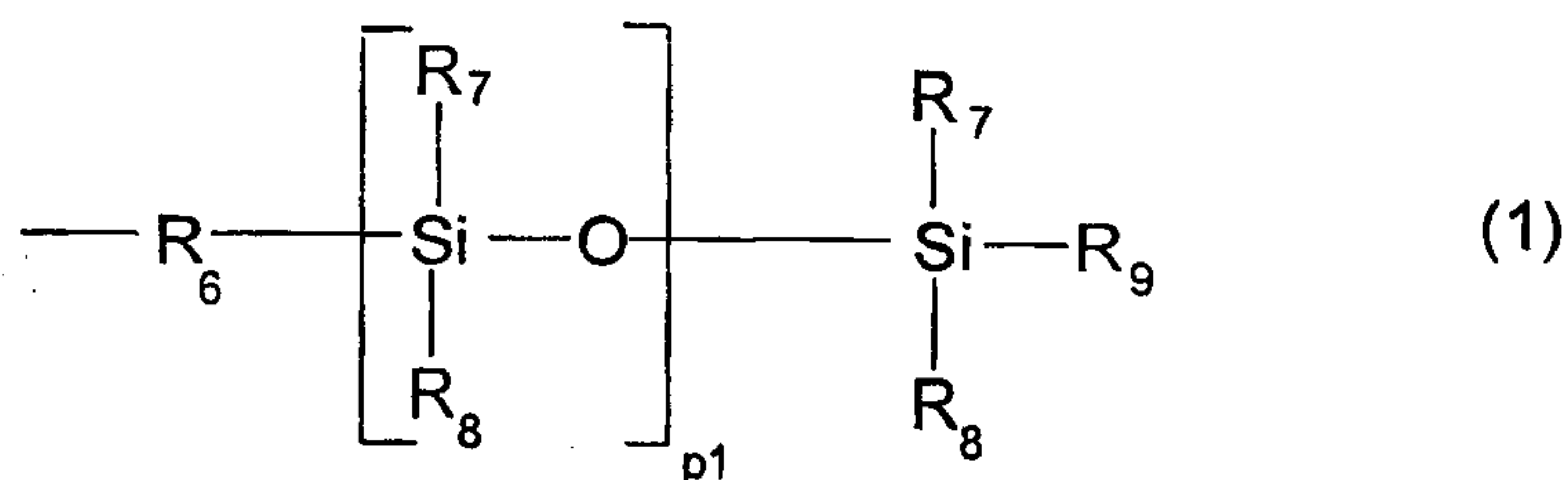
15

dans laquelle :

(i) les radicaux R_1 et R_2 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_3-C_{18} ; un radical alcényle en C_2-C_{18} ou bien un reste de formule $-CH_2-CH(OH)-CH_2-OT_1$ où T_1 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_8 ;

20

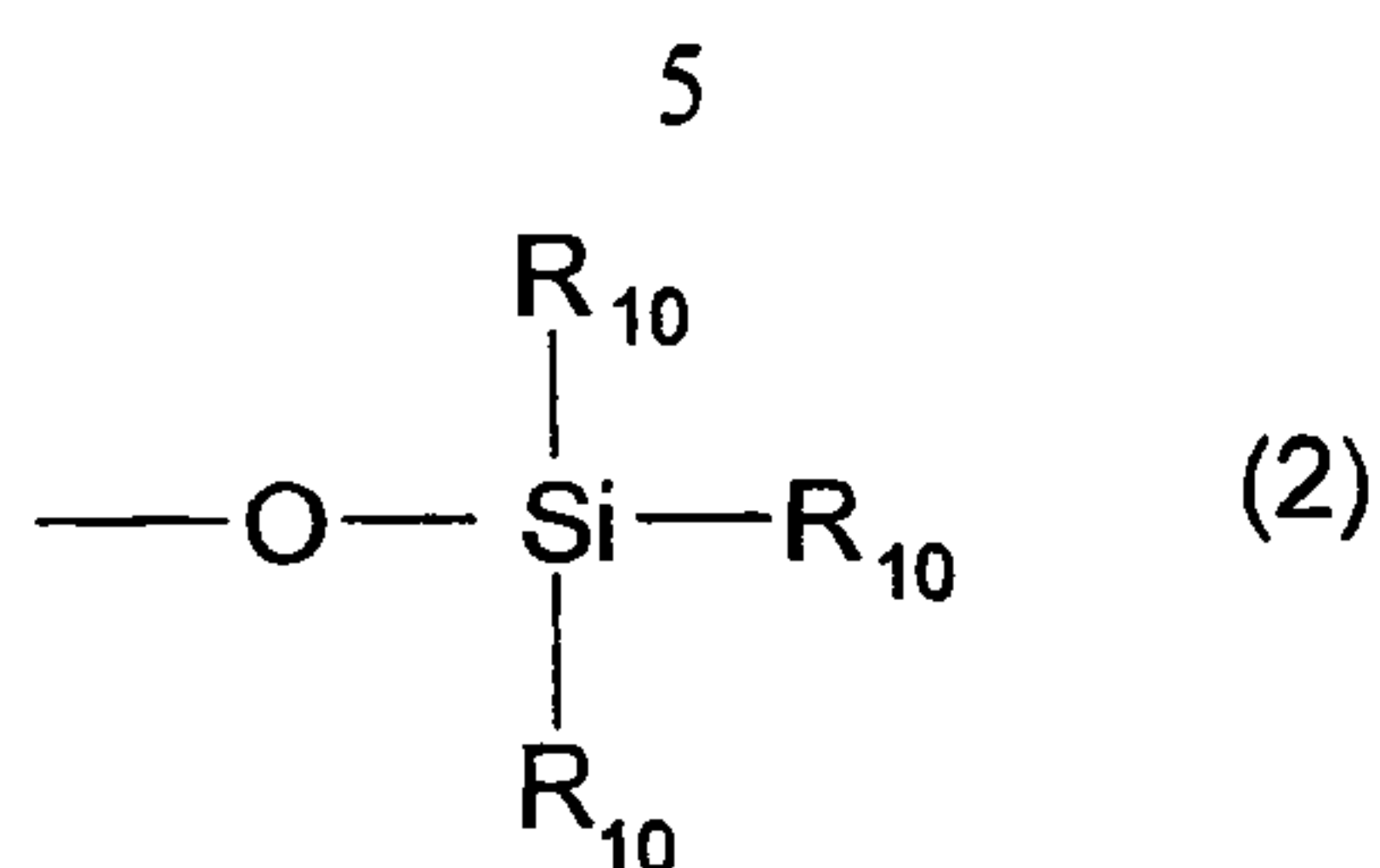
(ii) les radicaux R_1 et R_2 , identiques ou différents, peuvent encore désigner un reste de formule (1) suivante :



dans laquelle :

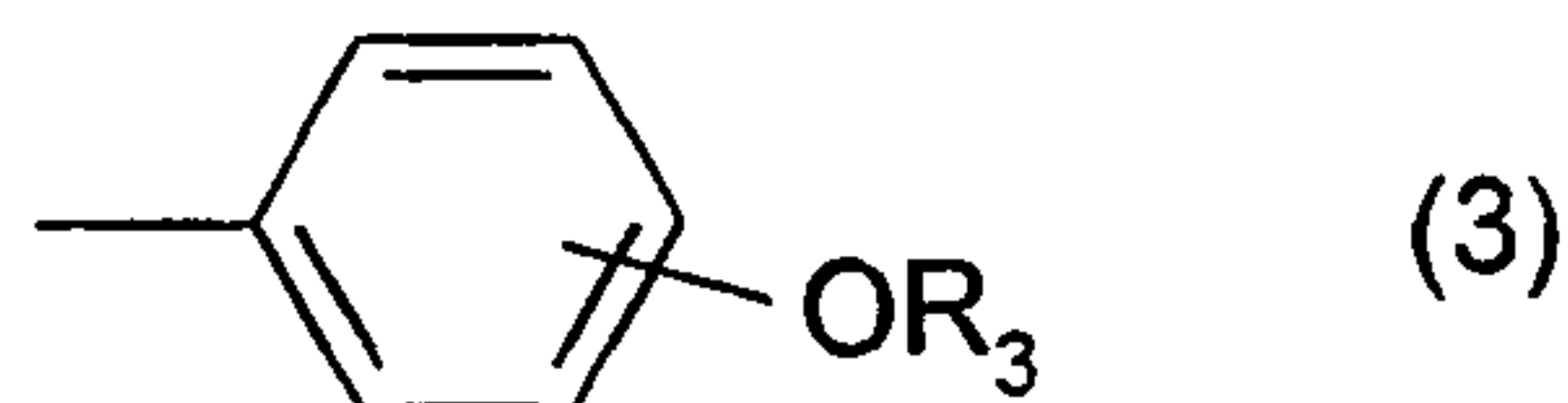
- R_6 désigne une liaison covalente ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 ou bien un reste de formule $-C_{m_1}H_{2m_1}-O-$ où m_1 est un nombre de 1 à 4 ;
 - p_1 est un nombre de 0 à 5 ;
 - les radicaux R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_{18} ; un radical alcoxy en C_1-C_{18} ou un reste de formule :

30

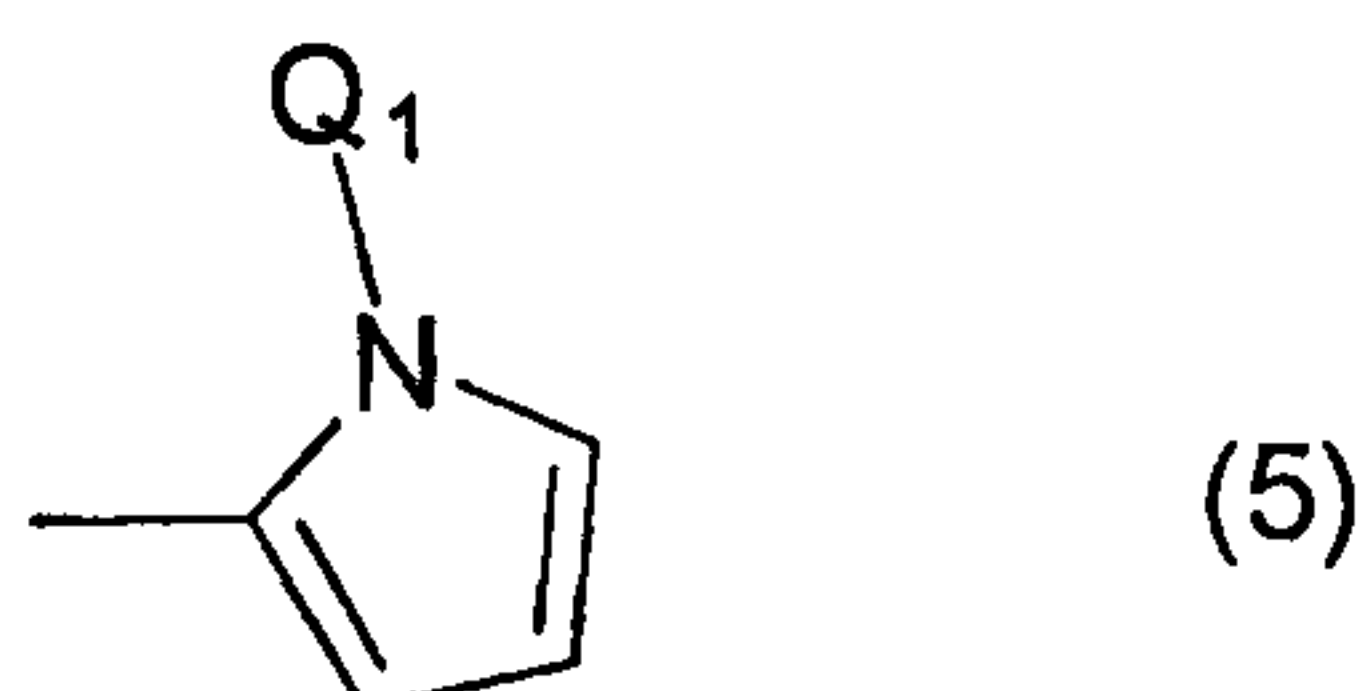
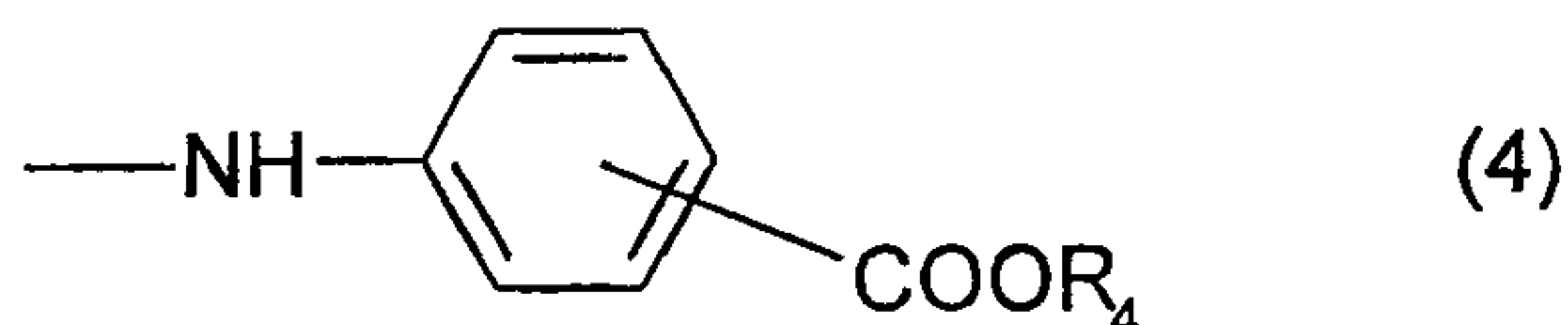


où R_{10} est un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$;

- A_1 désigne un reste répondant à l'une des formules suivantes :



5



dans lesquelles :

- 10 - R_3 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, un radical de formule :
 $-(\text{CH}_2\text{CHR}_5\text{-O})_{n_1}\text{R}_4$ où n_1 est un nombre de 1 à 16, ou bien un reste de structure
 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OT}_1$ avec T_1 ayant la même signification indiquée ci-dessus.
 - R_4 désigne hydrogène, un cation métallique M , un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$ ou un reste de
 15 formule $-(\text{CH}_2)_{m_2}\text{-OT}_1$ où m_2 est un nombre de 1 à 4 et T_1 a la même signification
 indiquée ci-dessus.
 - Q_1 est un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$.

Dans les formules (I) et (1) à (5) décrites ci-dessus :

- 20 - les radicaux alkyle sont linéaires ou ramifiés et peuvent être choisis par exemple parmi
 méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec.butyle, tert.butyle, amyle, isoamyle,
 tert.amyle, heptyle, octyle, isooctyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tétradécyle,
 pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle ou octadécyle ;
 - les radicaux alcényle peuvent être choisis par exemple parmi allyle, méthallyle,
 isopropényle, 2-butényle, 3-butényle, isobutényle, n-penta-2,4-diènyle, 3-méthyl-but-2-
 25 enyle, n-oct-2-enyle, n-dodec-2-enyle, iso-dodecenyle, n-octadec-4-enyle ;
 - les radicaux alcoxy sont linéaires ou ramifiés et peuvent être choisis par exemple parmi
 méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, sec.-butoxy, tert.-butoxy, amyloxy,
 isoamyloxy ou tert.amyloxy ;
 - les radicaux mono ou dialkylamino en $\text{C}_1\text{-C}_5$ peuvent être choisis par exemple parmi
 30 méthylamino, éthylamino, propylamino, n-butylamino, sec.butylamino, tert.butylamino,
 pentylamino, diméthylamino, diéthylamino, dibutylamino ou méthyléthylamino.
 - les cations métalliques sont des cations alcalins, alcalino-terreux ou métalliques choisis
 par exemple parmi lithium, potassium, sodium, calcium, magnésium, cuivre et zinc.

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

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

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

Les composés dérivés de bis-résorcinyll triazine plus particulièrement préférés selon l'invention sont choisis dans le groupe constitué par :

- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine ;
- la 2,4-bis {[4-tris(triméthylsiloxo-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine ;
- la 2,4-bis {[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptaméthyltrisiloxy-2''-méthylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine.

On utilisera plus particulièrement le composé 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine ou Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (nom INCI) tel que le produit vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA GEIGY,

Le ou les composés bis-résorcinyll triazine de formule (I) sont généralement présents dans les compositions filtrantes selon l'invention à une concentration allant de de 0,1 à 20% en poids et plus préférentiellement de 1 à 10% en poids et plus particulièrement de 2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon la présente invention, on utilise en association avec le ou les bis-résorcinyll triazine, un composé susceptible d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane de telle sorte à désactiver les états excités de la molécule dibenzoylméthane excitée sous l'influence des radiations UV et permettre à celle-ci de retrouver son état fondamental.

Les composés susceptibles d'accepter l'énergie du niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane sont choisis parmi :

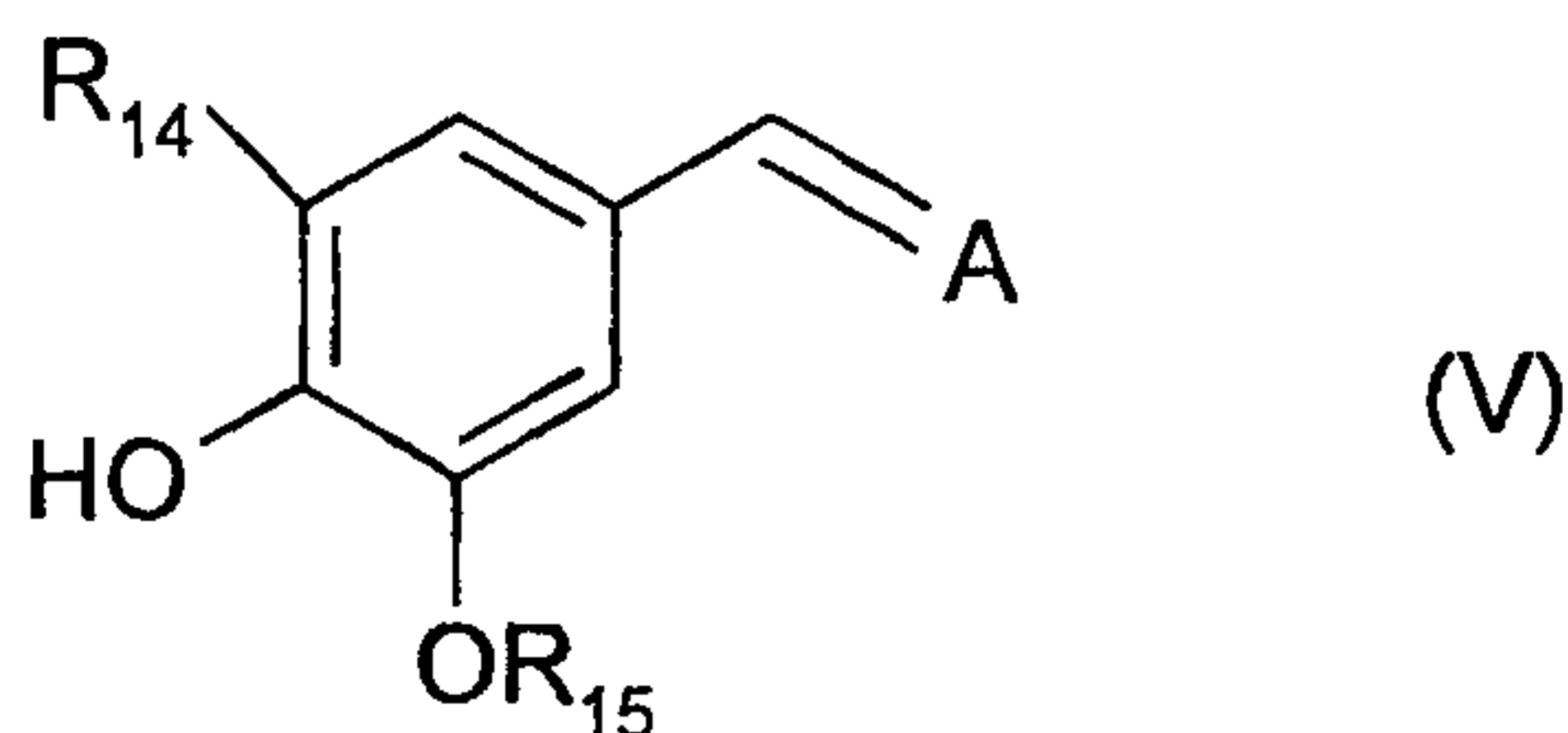
- (i) les dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO03/007906 ;
- (ii) les dérivés de fluorène tels que décrits dans les demandes de brevet US200400579912, US200400579914, US200400579916, US2004062726 ;
- (iii) les sels de pipéridinol tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO03/103622.
- (iv) leurs mélanges.

Selon une forme préférentielle, les composés susceptibles d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane ont une énergie de niveau excité triplet allant de 40 kcal/mol à 70 kcal/mol .

Les énergies de niveau excité triplet peuvent être déterminées par les techniques de perturbation par l'oxygène ou de phosphorescence telles que décrites dans l'article de J. Gonzenbach, T. J. Hill, T.G Truscott « The Triplet Energy Levels in UVA and UVB Sunscreens », J. Photochem. Photobiol. B: Biol, vol 16, pages 337-379 (1992). La technique de perturbation par l'oxygène consiste à mesurer le spectre d'absorption UV d'un composé lorsque celui-ci est placé dans un environnement sous forte pression d'oxygène : ie 2000 psi. Sous ces conditions, les règles de sélection du spin sont perturbées et l'exposition du composé aux UV conduit au niveau excité triplet le plus bas par excitation directe de l'état fondamental. La longueur d'onde λ (en μm) à laquelle la transition s'effectue est utilisée pour calculer l'énergie du niveau triplet en kcal/mol par la formule $E = 28,635/\lambda$ qui est dérivée de l'équation $E = h\nu$ où E est l'énergie, h la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde électromagnétique.

La technique de phosphorescence se base sur le fait que de nombreux composés émettent une phosphorescence lors de la désactivation de leur niveau excité triplet. En mesurant la longueur d'onde à laquelle la phosphorescence intervient les énergies de niveau excité triplet peuvent être calculées comme précédemment. Les énergies de niveau excité triplet peuvent être déterminées en mesurant les spectres de phosphorescence d'échantillons avec un spectrophotomètre équipé d'un accessoire de phosphorescence. De tels niveaux excités triplets ont été largement reportés par exemple dans l'article de A. J. Gordon, R. A. Ford, « The Chemist Companion », John Wiley & Sons, pages 351-355 (1992).

Parmi les dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate, on utilisera préférentiellement ceux de formule (V) :

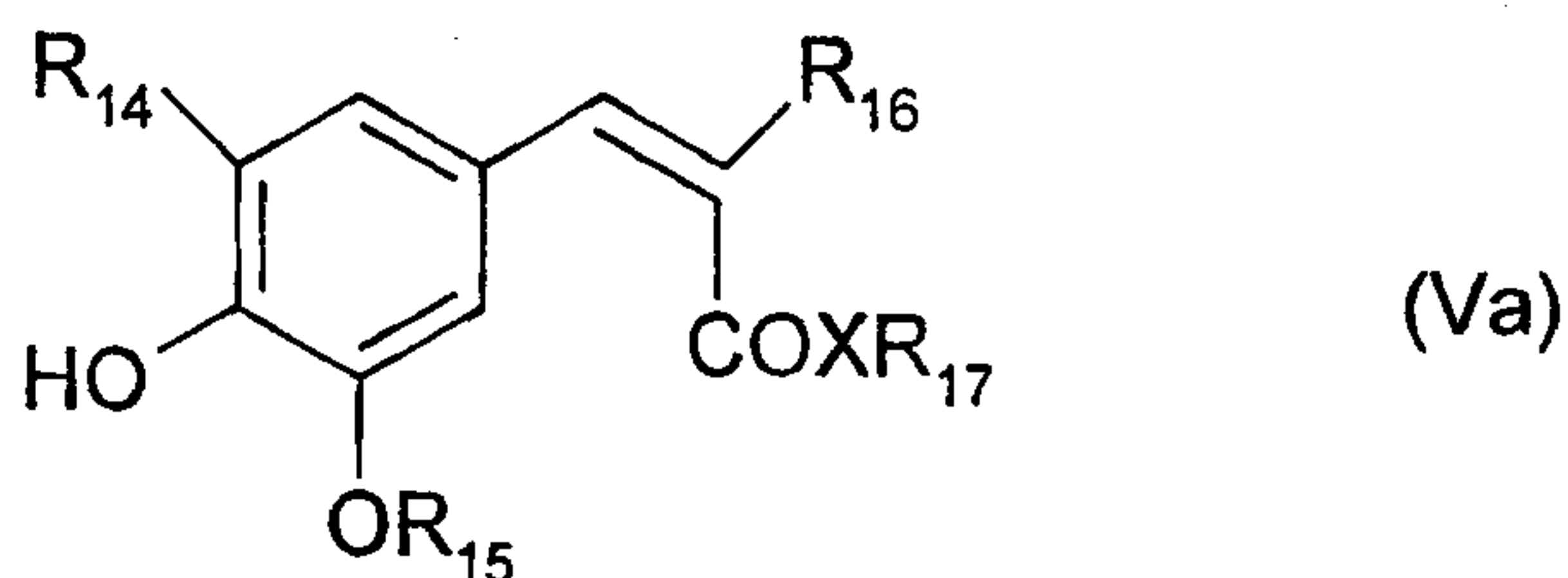


dans laquelle A est un groupe chromophore absorbant les radiations UV comprenant deux groupes monovalents ayant une fonction carbonyle ;

R_{14} désigne hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié ou un radical alkoxy en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié.

R_{15} désigne un radical alkyle en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié ;

Parmi ces composés, on utilisera plus préférentiellement ceux de formule (Va) suivante :



dans laquelle

R_{14} désigne hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié ; un radical alkoxy en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié.

R_{15} désigne hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié ;

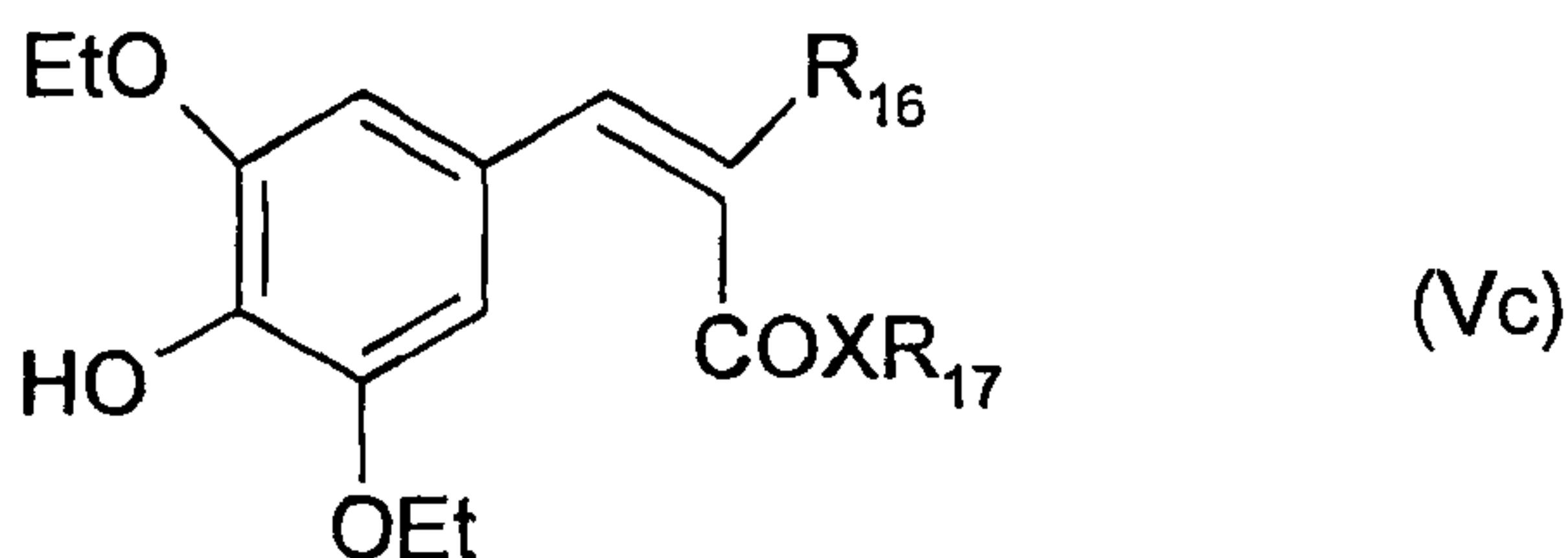
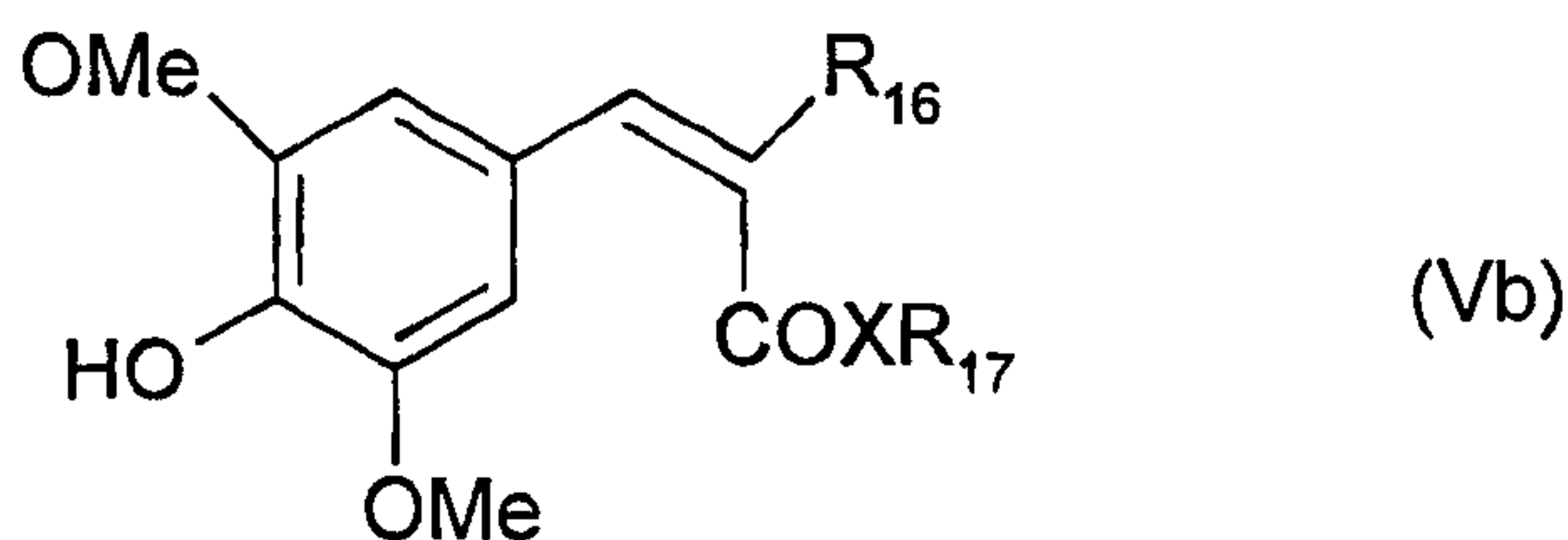
R_{16} est choisi parmi $-C(O)CH_3$, $-CO_2R_{18}$, $-C(O)NH_2$ et $-C(O)N(R_{19})_2$;

X désigne O ou NH ;

8

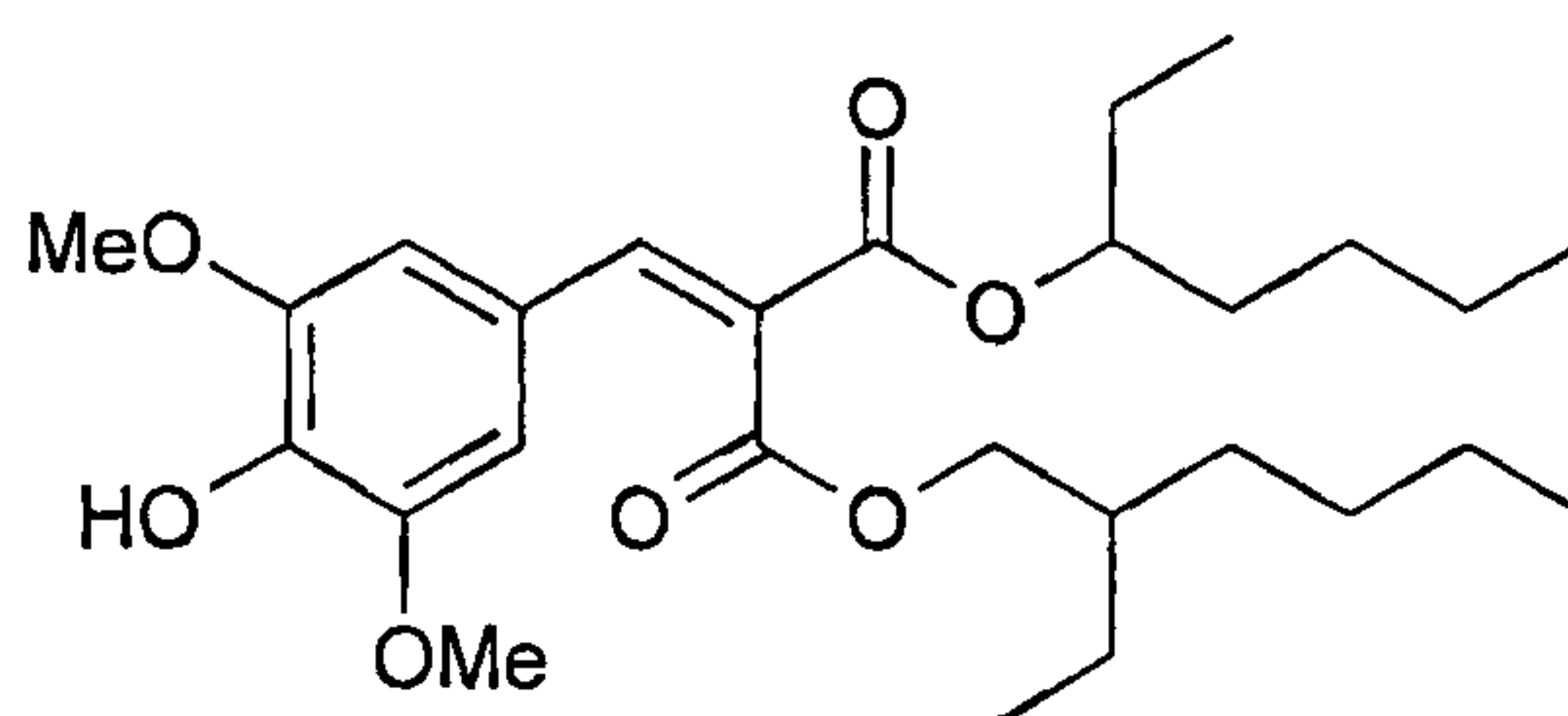
R_{17} désigne un radical alkyle en C_1-C_{30} , linéaire ou ramifié ;
 R_{18} représente un radical alkyle en C_1-C_{20} , linéaire ou ramifié ;
chaque R_{19} représente indépendamment un radical alkyle en C_1-C_8 , linéaire ou ramifié ;

5 Parmi ces composés, on utilisera plus préférentiellement ceux de formule (Vb) ou (Vc) suivante :



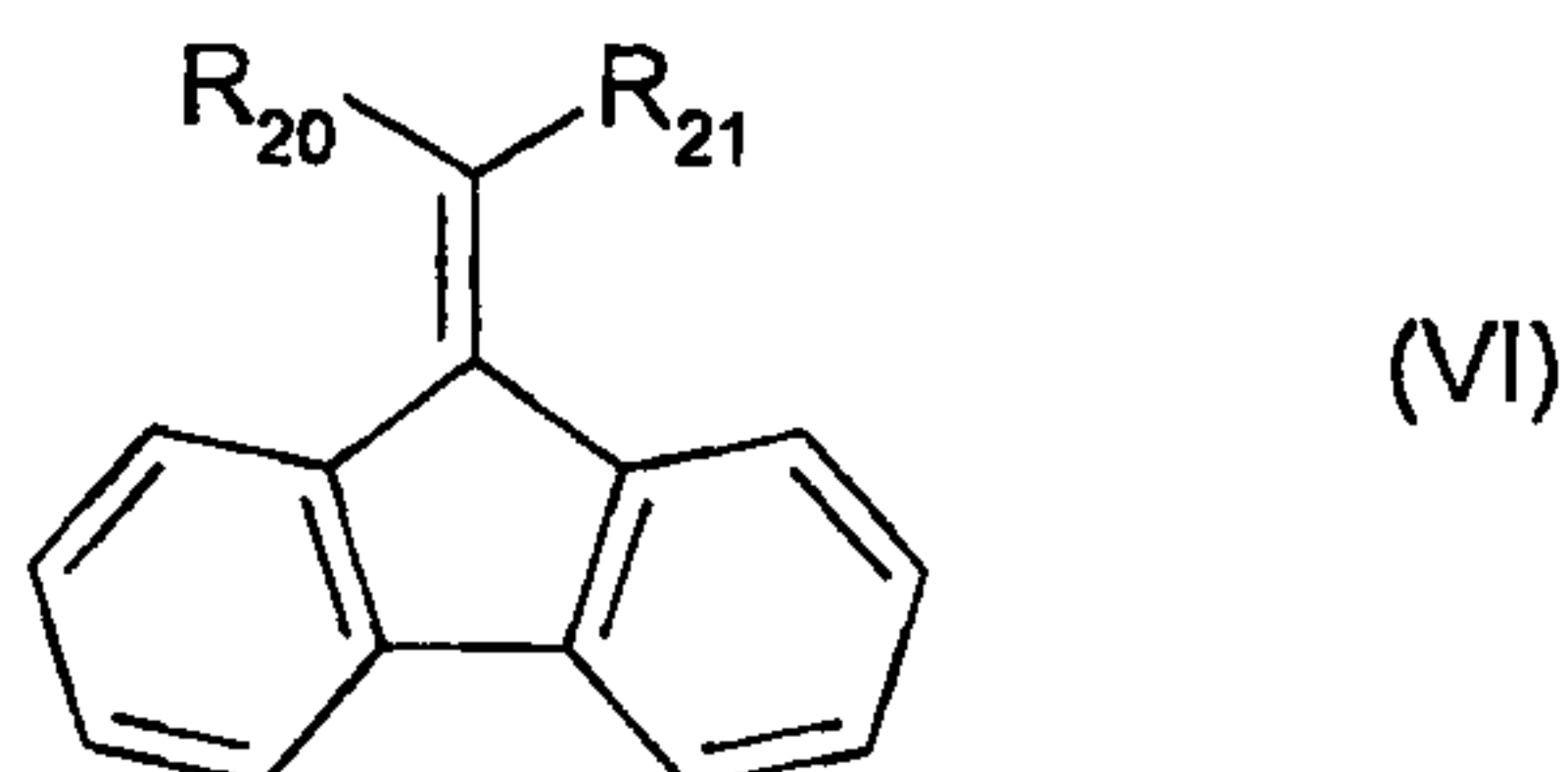
10 dans lesquelles
 R_{16} désigne $-CO_2R_{18}$
 R_{17} désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_8
 R_{18} désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_8
X désigne O.

15 On utilisera en particulier le composé Diethylhexyl Syringylidenemalonate (nom INCI) de formule suivante :

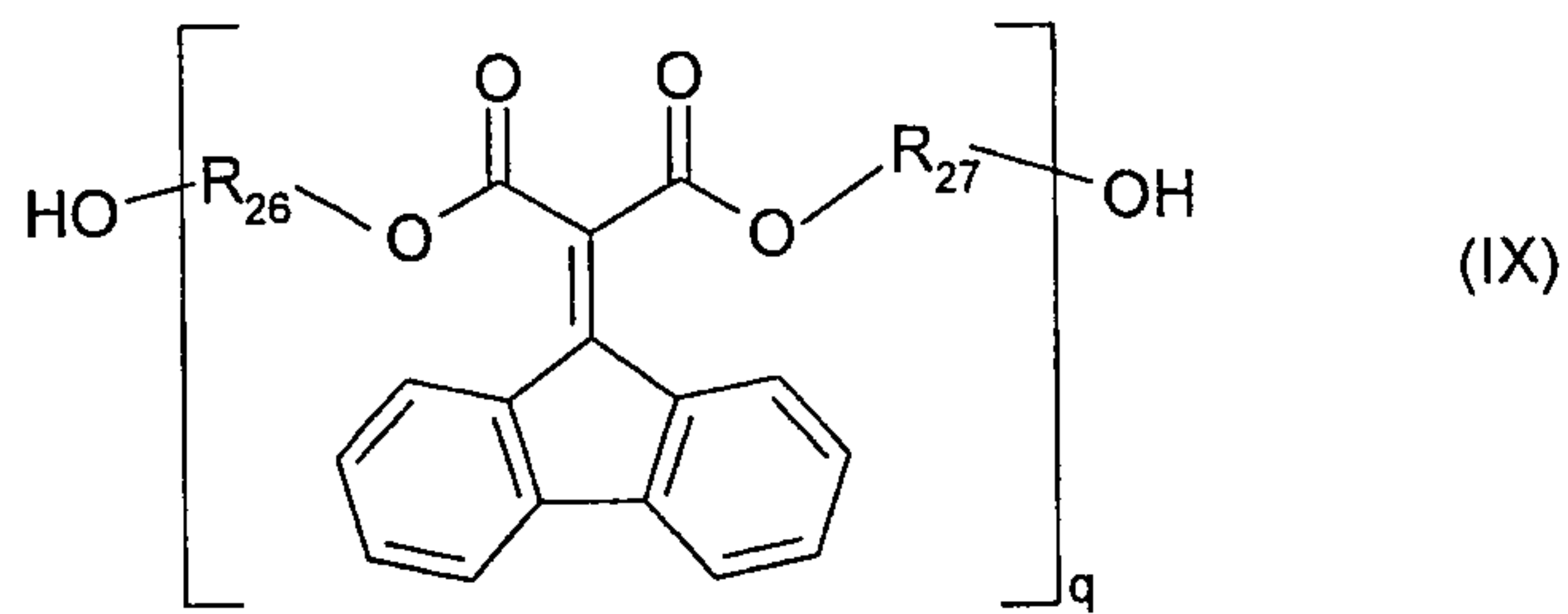
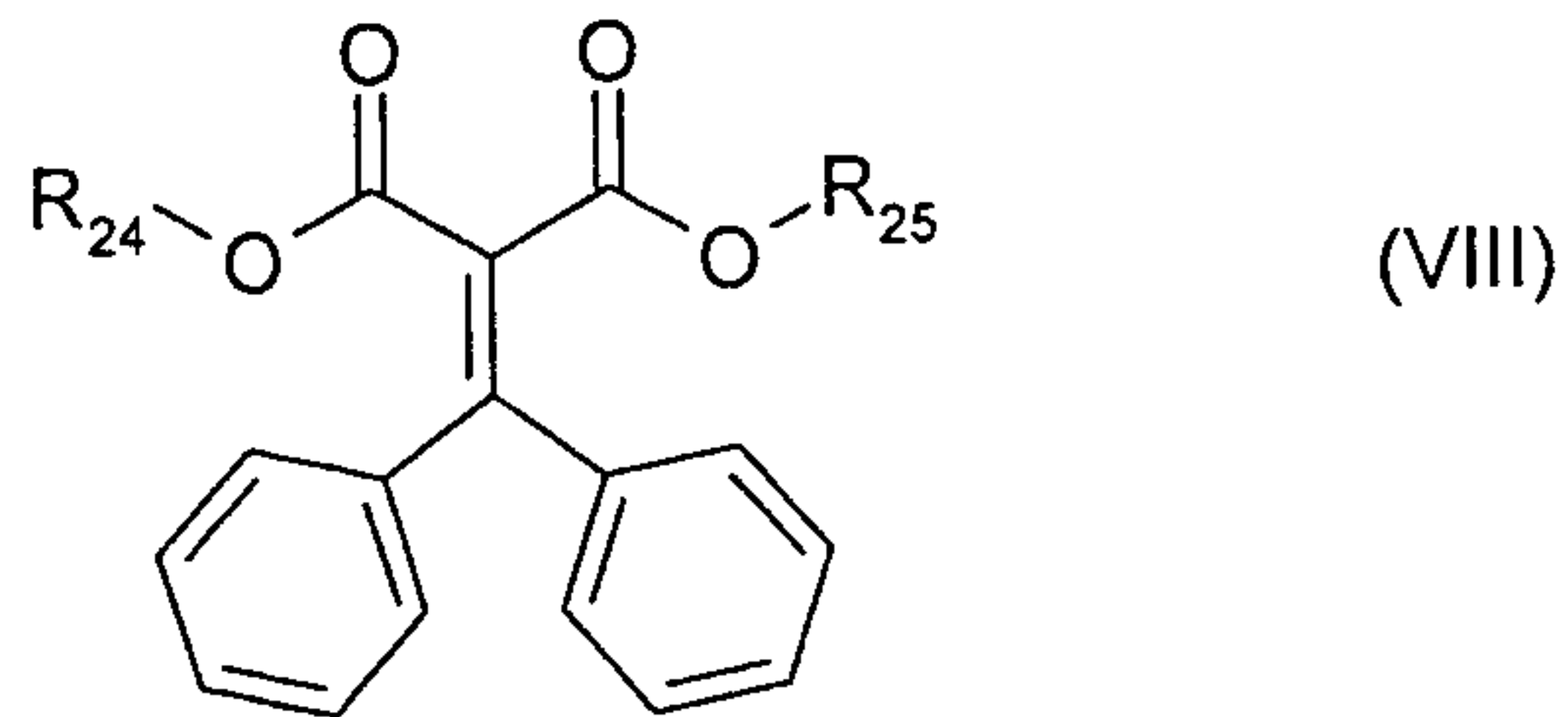
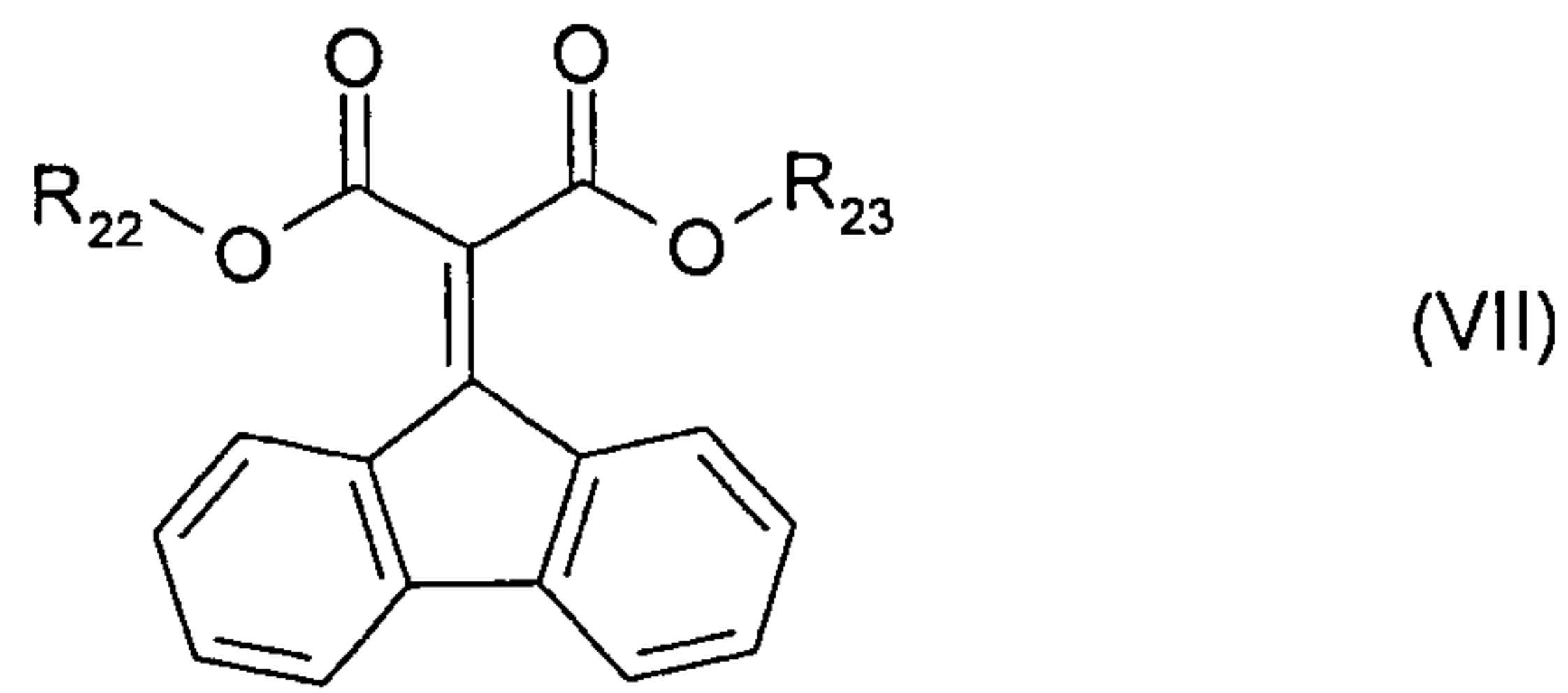


20 tel que le produit commercial vendu sous la dénomination commerciale de OxyneX ST par la société Merck .

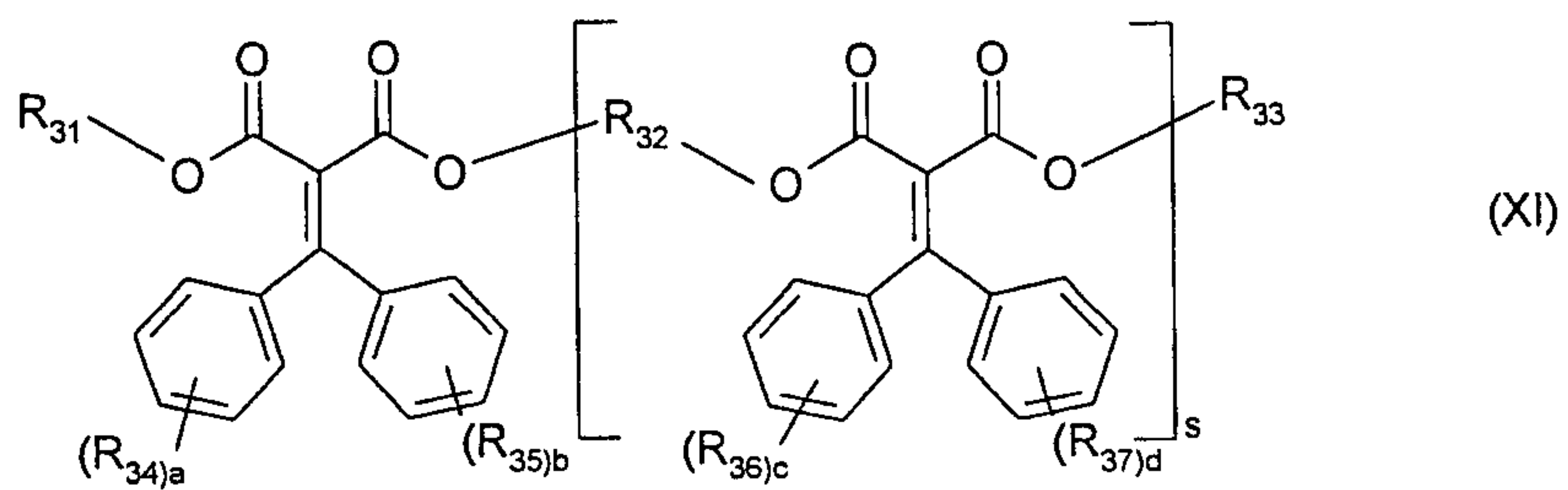
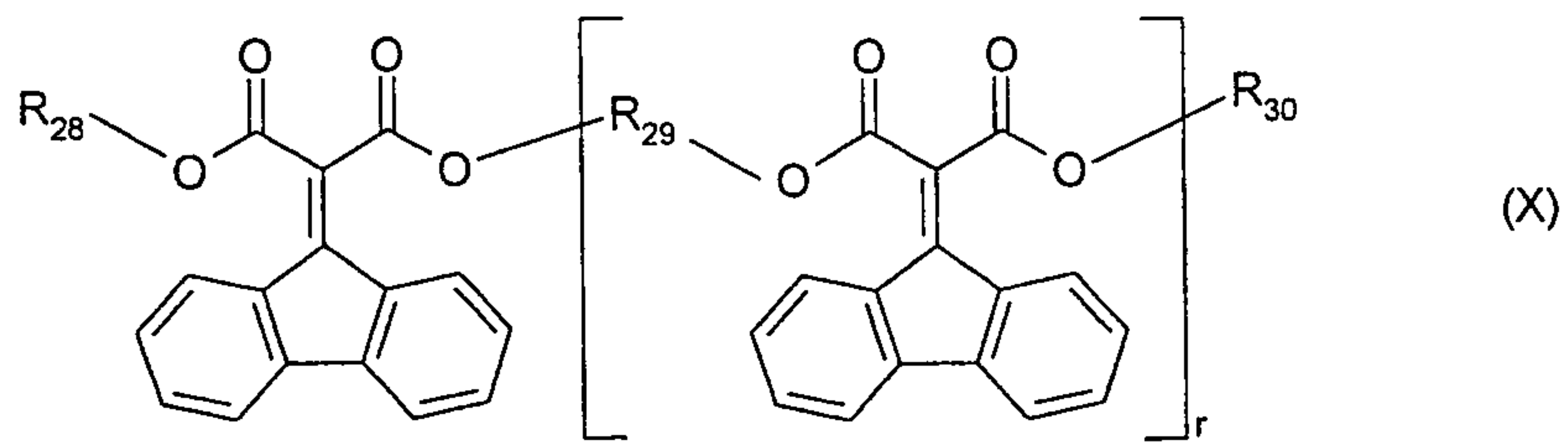
Parmi les dérivés de fluorène conformes à l'invention, on utilisera de préférence ceux répondant à l'une des formule (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) (XI) (XII) et (XIII) suivantes tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US200400579912, US200400579914,
25 US200400579916, US2004062726 :



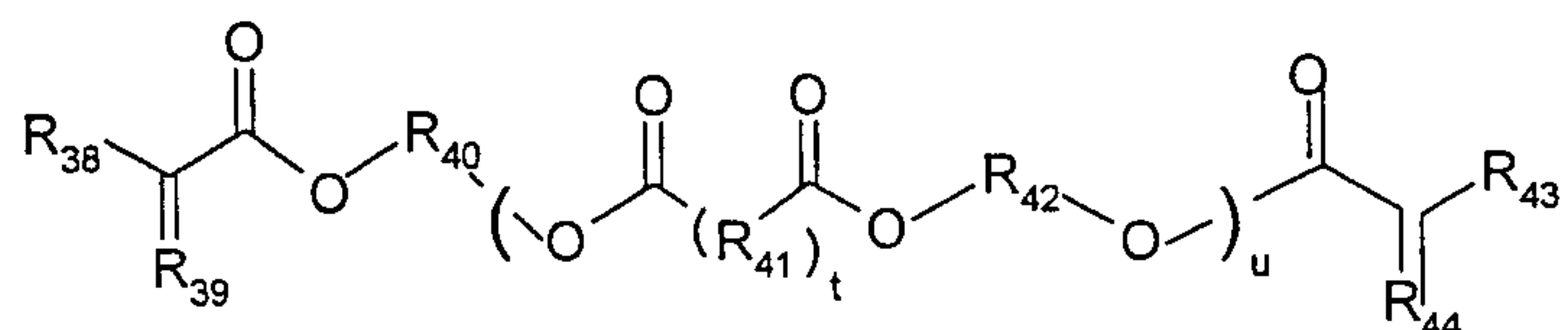
9



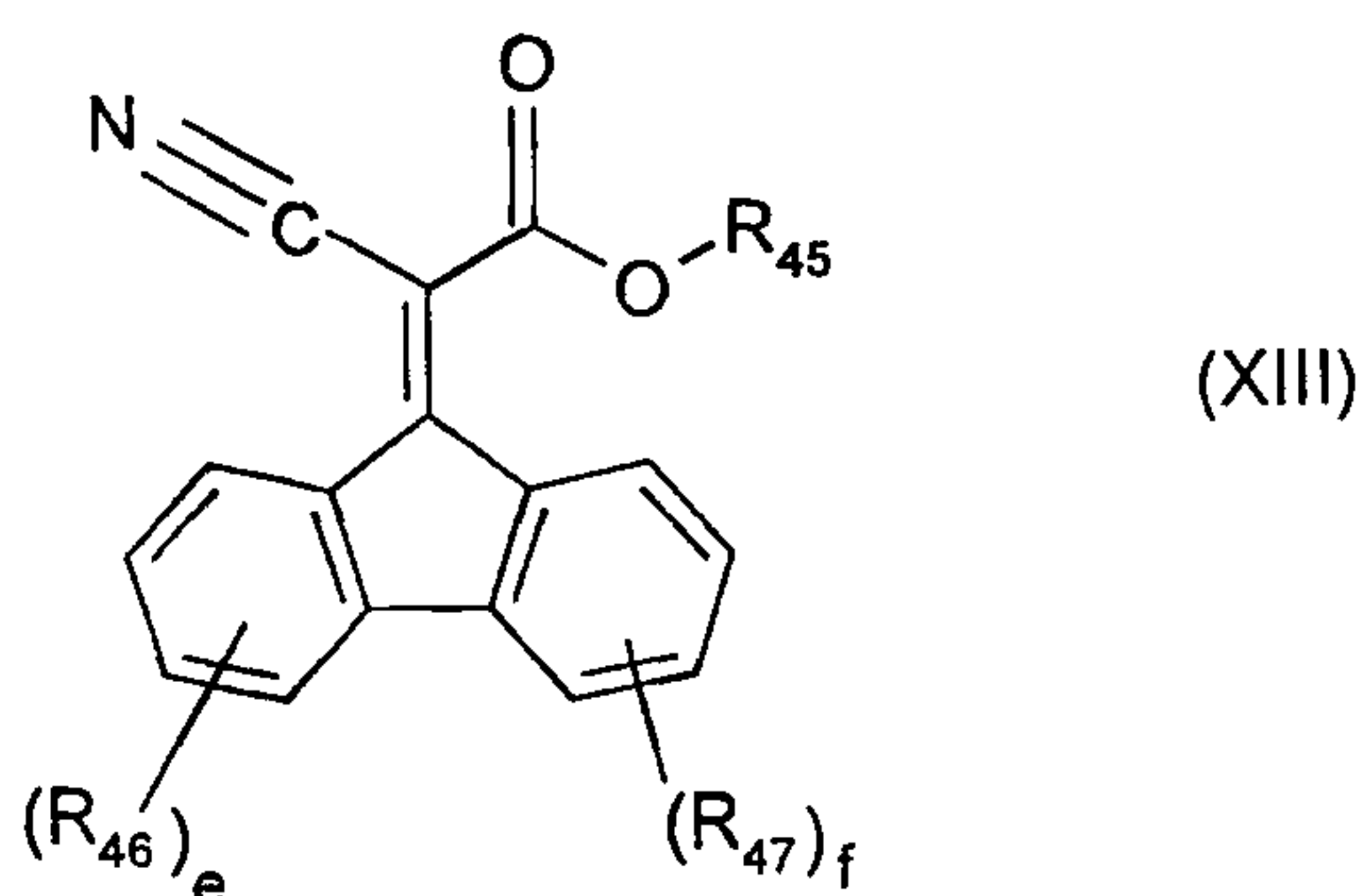
5



10



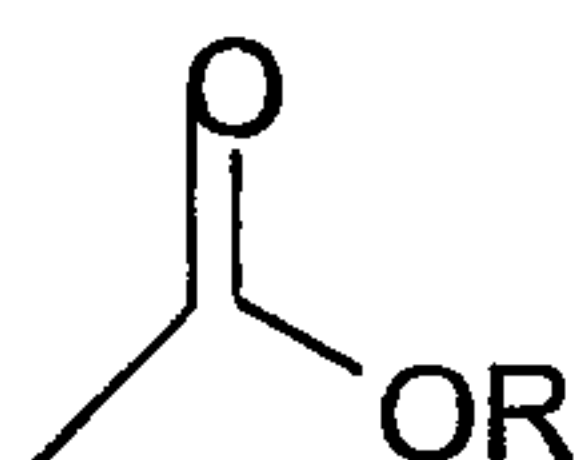
10



dans lesquelles :

- 5 - les radicaux R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_{30} linéaire ou ramifié éventuellement substitué ; un cycloalkyle en C_3 - C_8 éventuellement substitué ; un radical aryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué ; un hétéroaryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué ; un hétérocycloalkyle en C_3 - C_{14} éventuellement substitué ; un groupe amino ou cyano ; un groupe ester de formule :

10



dans lequel R désigne un groupe alkyle en C_1 - C_{30} linéaire ou ramifié éventuellement substitué, un groupe cycloalkyle C_3 - C_8 éventuellement substitué ;

- 15 - les radicaux R_{39} et R_{44} , identiques ou différents désignent diphénylméthylène substitué ou non-substitué ; 9-H-fluorène substitué ou non-substitué ;
- le radical R_{45} désigne un radical alkyle en C_1 - C_{30} linéaire ou ramifié éventuellement substitué ; un hydroxyalkyle en C_1 - C_{30} linéaire ou ramifié éventuellement substitué ; un cycloalkyle en C_3 - C_8 éventuellement substitué ; un radical aryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué ; un hétéroaryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué ; un hétérocycloalkyle en C_3 - C_{14} éventuellement substitué ; un éther éventuellement substitué ; un groupe amino
- 20 - les radicaux R_{46} et R_{47} désignent indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_{30} linéaire ou ramifié éventuellement substitué ; un hydroxyalkyle en C_1 - C_{30} linéaire ou ramifié éventuellement substitué ; un cycloalkyle en C_3 - C_8 éventuellement substitué ; un radical aryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué ; un hétéroaryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué ; un hétérocycloalkyle en C_3 - C_{14} éventuellement substitué ; un groupe amino, un cyano, hydroxyle, amide, imide, un halogène, un éther éventuellement substitué, un ester ou un uréthane ;
- 30 q, r, s, t sont des nombres de 1 à 100 ;
a, b, c, d, e et f sont des nombres de 0 à 4 ,
u est un nombre de 0 à 100 ;
ainsi que les mélanges de ces composés.

35 Parmi les composés de formule (VI), on utilisera plus particulièrement les composés pour lesquels les radicaux R_{20} et R_{21} désignent des radicaux alkyles ramifiés en C_1 - C_{15} et plus particulièrement désignent simultanément 2-éthylhexyle (ie : le composé 2-éthylhexyl-(9H-fluorene-9-ylidene)-acétate).

40 Parmi les composés de formule (VII), on utilisera plus particulièrement les composés pour lesquels les radicaux R_{22} et R_{23} désignent des radicaux alkyles ramifiés en C_1 - C_{15} et plus particulièrement désignent pour lesquels les radicaux R_{22} et R_{23} simultanément isopropyle ou 2-éthylhexyle.

On peut citer en particulier les composés di-isopropyl fluorenmalonate (ou di-isopropyl 9H-fluoren-9-ylidenmalonate) et di-(2-éthylhexyl) fluorenmalonate (ou di-(2-éthylhexyl) 9H-fluoren-9-ylidenmalonate).

5

Parmi les composés de formule (VIII), on utilisera plus particulièrement les composés pour lesquels les radicaux R_{24} et R_{25} désignent des radicaux alkyles ramifiés en C_3 - C_{20} et plus particulièrement désignent simultanément 2-éthylhexyle.

10

Parmi les composés de formule (X), on utilisera plus particulièrement les composés pour lesquels les radicaux R_{28} , R_{29} et R_{30} désignent des radicaux alkyles ramifiés en C_1 - C_{15} et plus particulièrement désignent pour lesquels R_{28} et R_{30} simultanément 2-éthylhexyle.

15

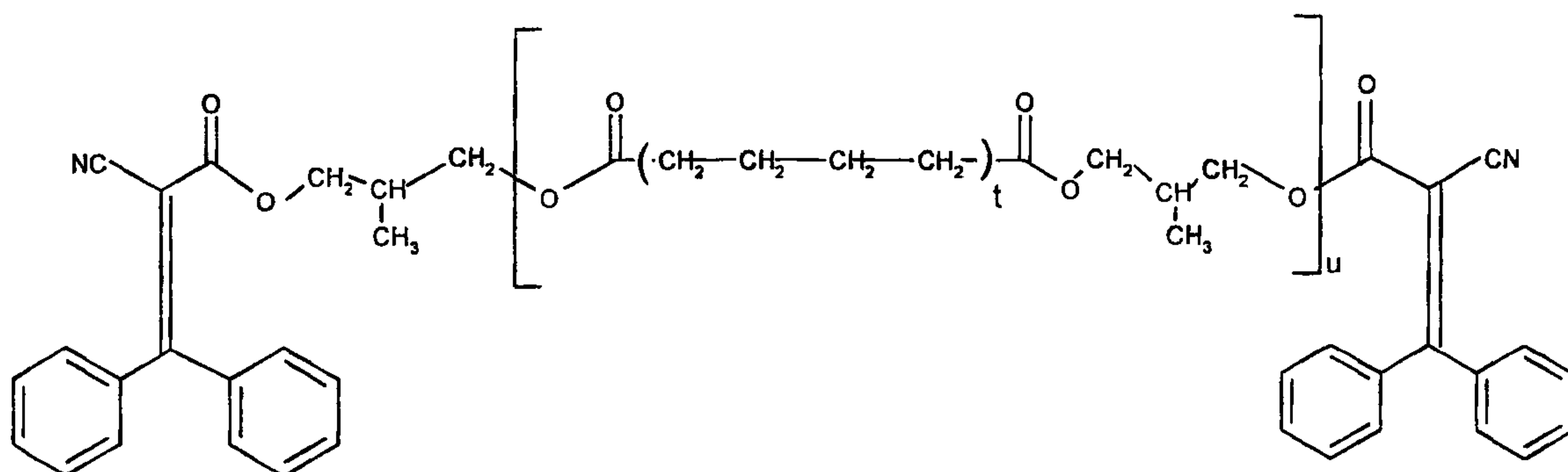
Parmi les composés de formule (XI), on utilisera plus particulièrement les composés pour lesquels les radicaux R_{31} , R_{32} et R_{33} désignent des radicaux alkyles ramifiés en C_1 - C_{15} et plus particulièrement désignent pour lesquels R_{31} et R_{33} simultanément 2-éthylhexyle.

20

Parmi les composés de formule (XII), on utilisera plus particulièrement les composés pour lesquels les radicaux R_{40} et R_{42} désignent des radicaux alkyles en C_1 - C_{15} en particulier 2-méthyl propyle, R_{41} désigne un alkyle linéaire en C_1 - C_{15} et notamment n-butyle ; les radicaux R_{38} et R_{43} désignent simultanément cyano et les radicaux R_{39} et R_{44} désignent diphénylméthylène.

On utilisera plus particulièrement le polymère de structure suivant :

25



avec $t = 1$ et u est un nombre de 2 à 10.

30

Parmi les composés de formule (XIII), on utilisera de préférence les composés pour lesquels e et f sont égaux à 0 le radical R_{45} désigne un radical alkyle ramifié en C_3 - C_{20} ou un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_{15} .

35

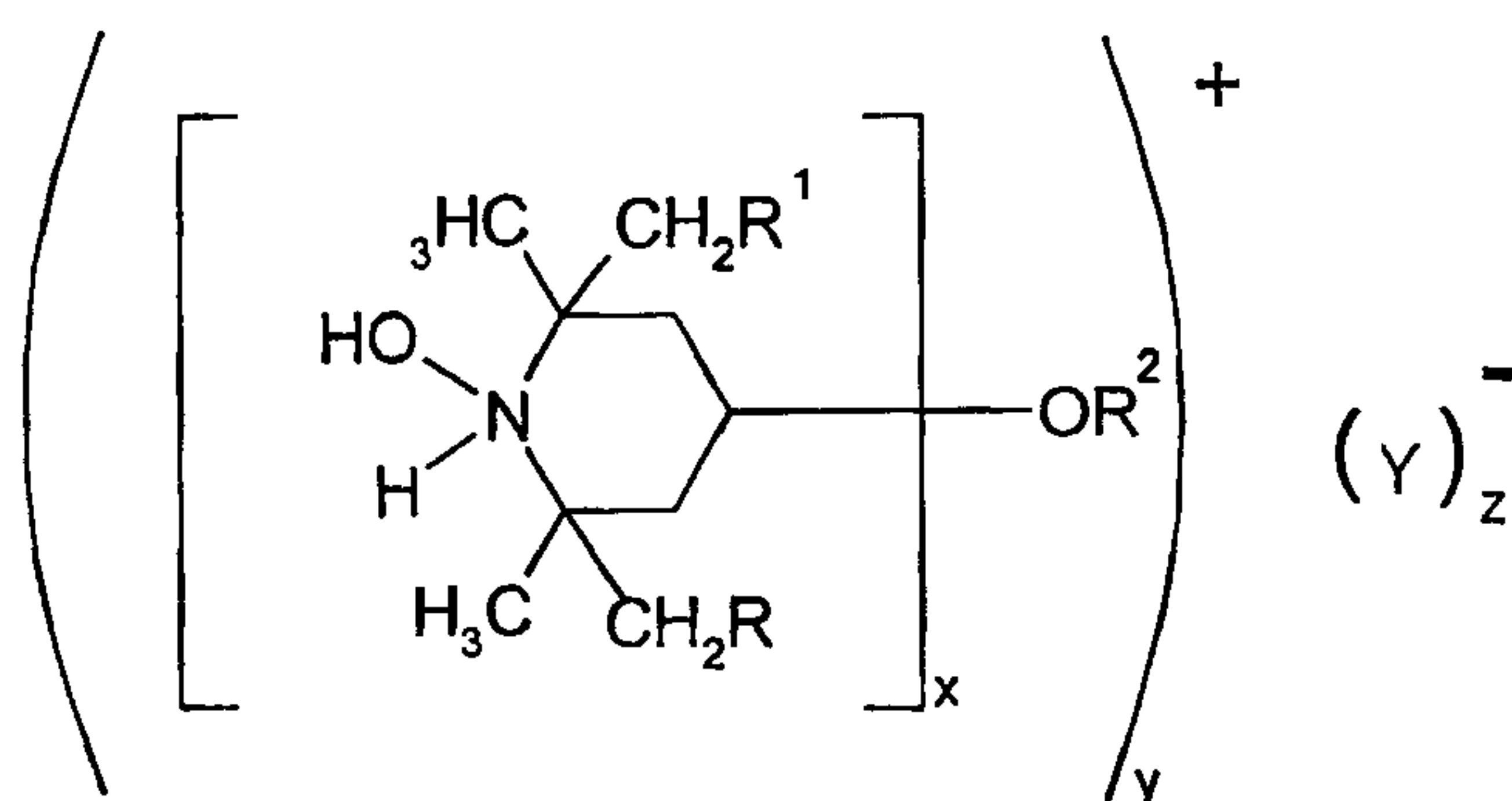
On utilisera en particulier, les composés de formule (XIII) pour lesquels le radical R_{45} désigne un hydroxyalkyle choisi parmi hydroxyéthyle, 1-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle, 1-hydroxy n-butyle ; 1-hydroxy 1-méthylpropyle, 1-hydroxy 2,2-diméthylpropyle, 2-hydroxy 2-méthylpropyle.

40

On utilisera plus particulièrement le composé de formule (XIV) pour lequel e et f sont égaux à 0 le radical R_{39} désigne 2-éthylhexyle à savoir le composé 2-éthylhexyl cyano(9H-fluoren-9-ylidene)-acétate ou octofluorène.

Parmi les sels de pipéridinol conformes à l'invention, on peut utilisera de préférence ceux de formule (XIV) suivante :

12



(XIV)

dans laquelle

 R^1 désigne hydrogène ou méthyle

x vaut 1 ou 2

5 1) lorsque x est égal à 1 :

R^2 désigne un hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{18} ; un radical alcényle en C_2-C_{18} ; un radical propargyle ; un groupe glycidyle ; un radical alkyle en C_2-C_{50} interrompu par 1 à 20 atomes d'oxygène ledit alkyle étant substitué par 1 à 10 groupes hydroxyles ou bien à la fois interrompu par lesdits atomes d'oxygène et substitué par lesdits groupes hydroxyles ; un radical alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupe carboxy ou un groupe $-COOZ$ où Z est hydrogène, un alkyle en C_1-C_4 , phényle, un alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupe $(COO^-)_p M^{p+}$ où p est un entier de 1 à 3 et M un ion métallique des groupes 1, 2 et 3 du tableau périodique ou Zn, Cu, Ni ou Co ou bien M est un groupe $N^{p+}(R'')_4$ où R'' est un alkyle en C_1-C_8 ou un benzyle ;

15

2) lorsque x vaut 2 ,

R^1 est un radical alkylène en C_1-C_{12} ; un radical alcénylène en C_4-C_{12} ; un groupe xylène ; un radical alkylène en C_1-C_{50} interrompu par 1 à 20 atomes d'oxygène ledit alkyle étant substitué par 1 à 10 groupes hydroxyles ou bien à la fois interrompu par lesdits atomes d'oxygène et substitué par lesdits groupes hydroxyles ;

20

Y désigne un anion organique ou minéral ;

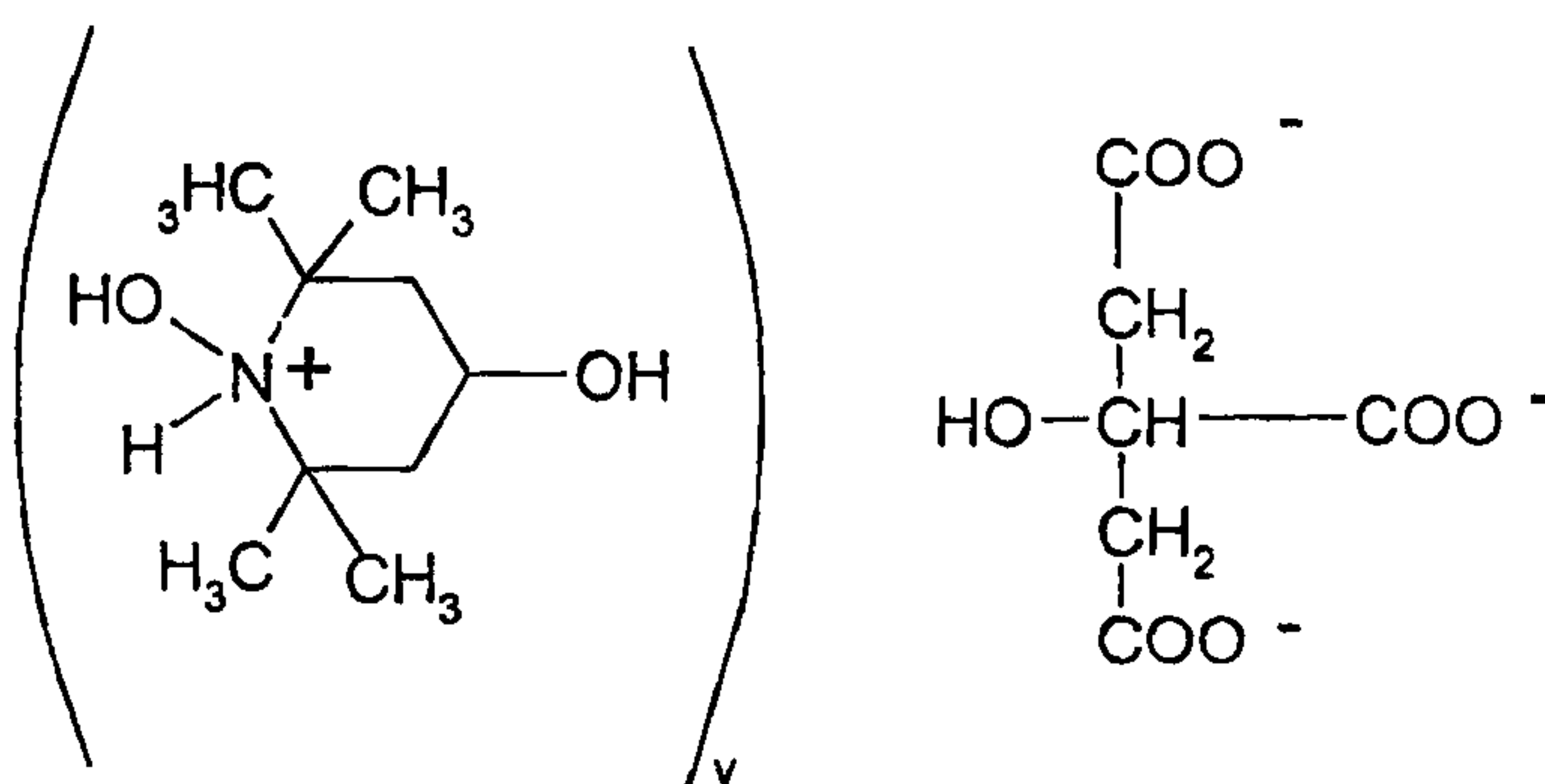
la charge totale en cations y étant égal à la charge totale en anions z.

Parmi les anions Y, on peut citer phosphate, phosphonate, carbonate, bicarbonate, nitrate, chlorure, bromure, bisulfite, sulfite, bisulfate, sulfate, borate, formate, acétate, benzoate, citrate, oxalate, tartrate, acrylate, polyacrylate, fumarate, maléate, itaconate, glycolate, gluconate, malate, mandélate, tiglite, ascorbate, polyméthacrylate, un carboxylate de l'acide nitrilotriacétique, l'acide hydroxyéthylènediaminetriacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique, l'acide diéthylènediaminepentaacétique, le diéthylènetriaminepentaméthylèneposphonate, un alkylsulfonate ou un arylsulfonate.

30

On utilisera en particulier les composés de formule (XV) pour lesquels R^1 et R^2 désignent l'hydrogène, $x = 1$ et Y désigne l'anion citrate et encore plus particulièrement le composé Tris(tétraméthylhydroxypéridinol) citrate de structure :

35



avec $y = 3$ tel que le produit commercial vendu le nom TINOGUARD Q ou TINOGUARD S-FX par la société CIBA- GEIGY.

- 5 Les composés susceptibles d'accepter l'énergie de l'état triplet des dérivés du dibenzoylméthane conformes à l'invention peuvent être présents dans les compositions conformes à l'invention à des teneurs allant de 0,1 à 25% en poids et plus préférentiellement de 0,2 à 10 % en poids en encore plus préférentiellement de 0,2 à 7% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 Selon la présente invention, le mélange photostabilisant composé susceptible d'accepter l'énergie de l'état triplet des dérivés du dibenzoylméthane / bis-résorcinyll triazine sera utilisé dans une quantité suffisante permettant d'obtenir une amélioration notable et significative de la photostabilité du dérivé du dibenzoylméthane dans une composition donnée. Cette quantité minimale en agent photostabilisant à mettre en œuvre peut varier
- 15 selon la quantité de dibenzoylméthane présent au départ dans la composition et selon la nature du support cosmétiquement acceptable retenu pour la composition. Elle peut être déterminée sans aucune difficulté au moyen d'un test classique de mesure de photostabilité.
- 20 Les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus d'autres agents photoprotecteurs organiques ou inorganiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB hydrosolubles ou liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.
- 25 Les agents photoprotecteurs organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β -diphénylacrylate ; les dérivés de triazine autres que ceux du type bis-résorcinyll triazine ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US5,237,071, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les dérivés de benzoxazole tels que décrits
- 30 dans les demandes de brevet EP0832642, EP1027883, EP1300137 et DE10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 et leurs mélanges.
- 40 Comme exemples d'agents photoprotecteurs organiques complémentaires, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI :

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

PABA,

Ethyl PABA,

5 Ethyl Dihydroxypropyl PABA,

Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,

Glyceryl PABA,

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

10 Dérivés salicyliques :

Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries,

Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par Haarmann et REIMER,

Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,

15 TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par Haarmann et REIMER,

Dérivés de β,β -diphénylacrylate :

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

20 Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,

Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF

25 Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,

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

Benzophenone-5

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

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

Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,

Benzophenone-12

2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.

35 Dérivés du benzylidène camphre :

3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,

4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK ,

Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,

40 Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,

Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,

45 Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés du phenyl benzimidazole :

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,

50 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN AP » par Haarmann et REIMER,

Dérivés du phenyl benzotriazole :

Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « Silatrizole » par RHODIA CHIMIE ,

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

5

Dérivés de triazine :

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

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

- la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmonate de diisobutyle)-s- triazine.

Dérivés anthraniliques :

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

Dérivés d'imidazolines :

Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

20 Dérivés du benzalmonate :

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

Dérivés de 4,4-diarylbutadiène :

25 -1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène

Dérivés de benzoxazole :

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

30 et leurs mélanges.

Les agents photoprotecteurs organiques complémentaires préférentiels sont choisis parmi

Homosalate

35 Ethylhexyl Salicylate,

Octocrylene,

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,

Benzophenone-3,

Benzophenone-4,

40 Benzophenone-5,

2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.

4-Methylbenzylidene camphor,

Terephthalyidene Dicumphor Sulfonic Acid,

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,

45 Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol

Ethylhexyl triazone,

Diethylhexyl Butamido Triazone,

Drometrizole Trisiloxane

Polysilicone-15

50 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène

2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazine

et leurs mélanges.

5 Les agents photoprotecteurs complémentaires inorganiques sont choisis parmi des pigments et plus préférentiellement encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques traités ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium .

10 Les nanopigments traités sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que décrits par exemple dans *Cosmetics & Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p 53-64, tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer, ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine) des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques, de l'hexamétaphosphate de sodium, de l'alumine ou de la glycérine.

Les nanopigments traités peuvent être plus particulièrement des oxydes de titane traités par :

- 20 - la silice et l'alumine tels que les produits « Microtitanium Dioxide MT 500 SA » et « Microtitanium Dioxide MT 100 SA » de la société TAYCA, et les produits « Tioveil Fin », « Tioveil OP », « Tioveil MOTG » et « Tioveil IPM » de la société TIOXIDE,
- l'alumine et le stéarate d'aluminium tels que le produit « Microtitanium Dioxide MT 100 T » de la société TAYCA,
- 25 - l'alumine et le laurate d'aluminium tels que le produit « Microtitanium Dioxide MT 100 S » de la société TAYCA,
- des oxydes de fer et le stéarate de fer tels que le produit « Microtitanium Dioxide MT 100 F » de la société TAYCA,
- 30 - la silice, l'alumine et la silicone tels que les produits « Microtitanium Dioxide MT 100 SAS », « Microtitanium Dioxide MT 600 SAS » et « Microtitanium Dioxide MT 500 SAS » de la société TAYCA,
- l'hexamétaphosphate de sodium tels que le produit « Microtitanium Dioxide MT 150 W » de la société TAYCA,
- 35 - l'octyltriméthoxysilane tels que le produit « T-805 » de la société DEGUSSA,
- l'alumine et l'acide stéarique tels que le produit « UVT-M160 » de la société KEMIRA,
- l'alumine et la glycérine tels que le produit « UVT-M212 » de la société KEMIRA,
- l'alumine et la silicone tels que le produit « UVT-M262 » de la société KEMIRA.

40 D'autres nanopigments d'oxyde de titane traités avec une silicone sont de préférence le TiO_2 traité par l'octyl triméthyl silane et dont la taille moyenne des particules élémentaires est comprise entre 25 et 40 nm tel que celui vendu sous la dénomination commerciale "T 805" par la société DEGUSSA SILICES, le TiO_2 traité par un polydiméthylsiloxane et dont la taille moyenne des particules élémentaires est de 21 nm tel que celui vendu sous la dénomination commerciale "70250 CARDRE UF TiO_2Si_3 " par la société CARDRE, le

45 TiO_2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane et dont la taille moyenne des particules élémentaires est de 25 nm tel que celui vendu sous la dénomination commerciale "MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC" par la société COLOR TECHNIQUES.

50 Les nanopigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B", par la société DEGUSSA sous la dénomination "P 25", par la société WACKHER sous la dénomination "Oxyde de titane transparent PW", par la société MIYOSHI KASEI sous la dénomination "UFTR", par la

société TOMEN sous la dénomination "ITS" et par la société TIOXIDE sous la dénomination "TIOVEIL AQ".

Les nanopigments d'oxyde de zinc non enrobés, sont par exemple

- 5 - ceux commercialisés sous la dénomination "Z-COTE" par la société SUNSMART ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "NANOX" par la société ELEMENTIS ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "NANOGARD WCD 2025" par la société NANOPHASE TECHNOLOGIES ;

10 Les nanopigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple

- ceux commercialisés sous la dénomination "OXIDE ZINC CS-5" par la société Toshiba (ZnO enrobé par polyméthylhydrogènesiloxane) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "NANOGARD ZINC OXIDE FN" par la société NANOPHASE TECHNOLOGIES (en dispersion à 40% dans le Finsolv TN, benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅) ;
 15 - ceux commercialisés sous la dénomination "DAITOPERSION ZN-30" et "DAITOPERSION ZN-50" par la société Daito (dispersions dans cyclopolyméthylsiloxane /polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30% ou 50% de nano-oxydes de zinc enrobés par la silice et le polyméthylhydrogènesiloxane) ;
 20 - ceux commercialisés sous la dénomination "NFD ULTRAFINE ZNO" par la société Daikin (ZnO enrobé par phosphate de perfluoroalkyle et copolymère à base de perfluoroalkyléthyle en dispersion dans du cyclopentasiloxane) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "SPD-Z1" par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclopolyméthylsiloxane) ;
 25 - ceux commercialisés sous la dénomination "ESCALOL Z100" par la société ISP (ZnO traité alumine et dispersé dans le mélange methoxycinnamate d'ethylhexyle / copolymère PVP-hexadecene / methicone) ;
 - ceux commercialisés sous la dénomination "FUJI ZNO-SMS-10" par la société Fuji Pigment (ZnO enrobé silice et polyméthylsilsesquioxane) ;
 30 - ceux commercialisés sous la dénomination "NANOX GEL TN" par la société Elementis (ZnO dispersé à 55% dans du benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ avec polycondensat d'acide hydroxystéarique).

35 Les nanopigments d'oxyde de cérium non enrobé est vendu sous la dénomination "COLLOIDAL CERIUM OXIDE" par la société RHONE POULENC.

Les nanopigments d'oxyde de fer non enrobés sont par exemple vendus par la société ARNAUD sous les dénominations "NANOGARD WCD 2002 (FE 45B)", "NANOGARD IRON FE 45 BL AQ", "NANOGARD FE 45R AQ", "NANOGARD WCD 2006 (FE 45R)", ou par la société MITSUBISHI sous la dénomination "TY-220".

40 Les nanopigments d'oxyde de fer enrobés sont par exemple vendus par la société ARNAUD sous les dénominations "NANOGARD WCD 2008 (FE 45B FN)", "NANOGARD WCD 2009 (FE 45B 556)", "NANOGARD FE 45 BL 345", "NANOGARD FE 45 BL", ou par la société BASF sous la dénomination "OXYDE DE FER TRANSPARENT".

50 On peut également citer les mélanges d'oxydes métalliques, notamment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium, dont le mélange équipondéral de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice, vendu par la société IKEDA sous la dénomination "SUNVEIL A", ainsi que le mélange de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone tel que le produit "M 261" vendu par la société KEMIRA ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit "M 211" vendu par la société KEMIRA.

Les nanopigments peuvent être introduits dans les compositions selon l'invention tels quels ou sous forme de pâte pigmentaire, c'est-à-dire en mélange avec un dispersant, comme décrit par exemple dans le document GB-A-2206339.

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

tels que l'hydroxyéthylcellulose ; les polysaccharides et notamment les gommes telles que la gomme de xanthane ; et leurs mélanges.

5 Comme épaississants lipophiles, on peut citer les argiles modifiées telles que le l'hectorite et ses dérivés, comme les produits commercialisés sous les noms de Bentone.

Parmi les actifs, on peut citer :

- les agents anti-pollution et/ou agent anti-radicalaire ;
- les agents dépigmentants et/ou des agents pro-pigmentants ;
- 10 - les agents anti-glycation ;
- les inhibiteurs de NO-synthase ;
- les agents stimulant la synthèse de macromolécules dermiques ou épidermiques et/ou empêchant leur dégradation ;
- les agents stimulant la prolifération des fibroblastes ;
- 15 - les agents stimulant la prolifération des kératinocytes ;
- les agents myorelaxants ;
- les agents tenseurs.
- les agents desquamants ;
- les agents hydratants ;
- 20 - les agents anti-inflammatoires ;
- les agents agissant sur le métabolisme énergétique des cellules.
- les agents répulsifs contre les insectes
- les antagonistes de substances P ou de CRGP.

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

30 Les compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile. Elles peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, ou sous la forme d'un gel ou d'un gel crème, sous la forme d'une lotion, de poudre, 35 de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

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

Les émulsions contiennent généralement au moins un émulsionnant choisi parmi les émulsionnants amphotères, anioniques, cationiques ou non ioniques, utilisés seuls ou en mélange. Les émulsionnants sont choisis de manière appropriée suivant l'émulsion à obtenir (E/H ou H/E).

45 Comme tensioactifs émulsionnants utilisables pour la préparation des émulsions E/H, on peut citer par exemple les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol ou de sucres ; les tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination « DC 5225 C » 50 par la société Dow Corning, et les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Laurylméthicone copolyol vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning ; le Cetyl diméthicone copolyol tel que le produit vendu sous la dénomination Abil EM 90R par la société Goldschmidt et le mélange de cetyl diméthicone copolyol, d'isostearate de polyglycérole (4 moles) et de laurate d'hexyle

- 5 vendu sous la dénomination ABIL WE O9 par la société Goldschmidt. On peut y ajouter aussi un ou plusieurs co-émulsionnants, qui, de manière avantageuse, peuvent être choisis dans le groupe comprenant les esters alkylés de polyol. Comme esters alkylés de polyol, on peut citer notamment les esters de glycérol et/ou de sorbitan et par exemple
- 10 l'isostéarate de polyglycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GI 34 par la société Goldschmidt, l'isostéarate de sorbitan, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 987 par la société ICI, l'isostéarate de sorbitan et le glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986 par la société ICI, et leurs mélanges.
- 15 Pour les émulsions H/E, on peut citer par exemple comme émulsionnants, les émulsionnants non ioniques tels que les esters d'acides gras et de glycérol oxyalkylénés (plus particulièrement polyoxyéthylénés); les esters d'acides gras et de sorbitan oxyalkylénés; les esters d'acides gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés);
- 20 les éthers d'alcools gras oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés); les esters de sucres comme le stéarate de sucrose; les éthers d'alcool gras et de sucre, notamment les alkylpolyglucosides (APG) tels que le décylglucoside et le laurylglucoside commercialisés par exemple par la société Henkel sous les dénominations respectives Plantaren 2000 et Plantaren 1200, le cétostéarylglucoside éventuellement en mélange
- 25 avec l'alcool cétostéarylique, commercialisé par exemple sous la dénomination Montanov 68 par la société Seppic, sous la dénomination Tegocare CG90 par la société Goldschmidt et sous la dénomination Emulgade KE3302 par la société Henkel, ainsi que l'arachidyl glucoside, par exemple sous la forme du mélange d'alcools arachidique et béhénique et d'arachidylglucoside commercialisé sous la dénomination Montanov 202 par la société Seppic. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le mélange de l'alkylpolyglucoside tel que défini ci-dessus avec l'alcool gras correspondant peut être sous forme d'une composition autoémulsionnante, comme décrit par exemple dans le document WO-A-92/06778.
- 30 Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 et FR 2 416 008).
- 35 Les compositions selon l'invention trouvent leur application dans un grand nombre de traitements, notamment cosmétiques, de la peau, des lèvres et des cheveux, y compris le cuir chevelu, notamment pour la protection et/ou le soin de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.
- 40 Un autre objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des compositions selon l'invention telles que ci-dessus définies pour la fabrication de produits pour le traitement cosmétique de la peau, des lèvres, des ongles, des cheveux, des cils, sourcils et/ou du cuir chevelu, notamment des produits de soin et des produits de maquillage.
- 45 Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produit de soin et/ou de protection solaire pour le visage et/ou le corps de consistance liquide à semi-liquide, telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses, gel-crèmes, des pâtes. Elles peuvent éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.
- 50 Les compositions selon l'invention sous forme de lotions fluides vaporisables conformes à l'invention sont appliquées sur la peau ou les cheveux sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou "atomiseurs", les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols utilisant l'air

comprimé comme propulseur. Ces derniers sont décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

- 5 Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple les composés hydrofluorés le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane, le trichlorofluorométhane. Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 Les exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

Exemples 1 et 2 de composition

On a réalisé les compositions suivantes ; les quantités étant exprimées en % en poids.

5

COMPOSITION	FORMULE 1	FORMULE 2
Phase A		
Poly Dimethylsiloxane	0,5	0,5
Conservateurs	1	1
Acide Stéarique	1,5	1,5
Mélange mono-stéarate de glycéryle / stéarate de PEG (100 OE)	1	1
Mélange de cétylstéaryl glucoside et d'alcools cétylique, stéarylique	2	2
Alcool cétylique	0,5	0,5
4-Tertiobutyl-4'-Methoxy- Dibenzoylmethane	2	2
Benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₃	10	5
Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (TINOSORB S de CIBA-GEIGY)	3	3
N-lauroyl isopropyl sarcosinate	20	20
Diethylhexyl Syringylidenemalonate (OXYNEX ST de MERCK)	1	-
Tris(tétraméthylhydroxypipéridinol) citrate (TINO GUARD Q de CIBA- GEYGY)	-	2 (MA)*
Phase B		
Eau désionisée	QSP 100	QSP 100
Complexant	0,1	0,1
Glycérol	5	5
Gomme dexanthane	0,2	0,2
Phosphate de mono cétyle	1	1
Phase C		
Iso-Hexadecane	1	1
Copolymère acide acrylique/méthacrylate de stéaryle	0,2	0,2
Triethanolamine	QSP pH	QSP pH

*MA = en matière active

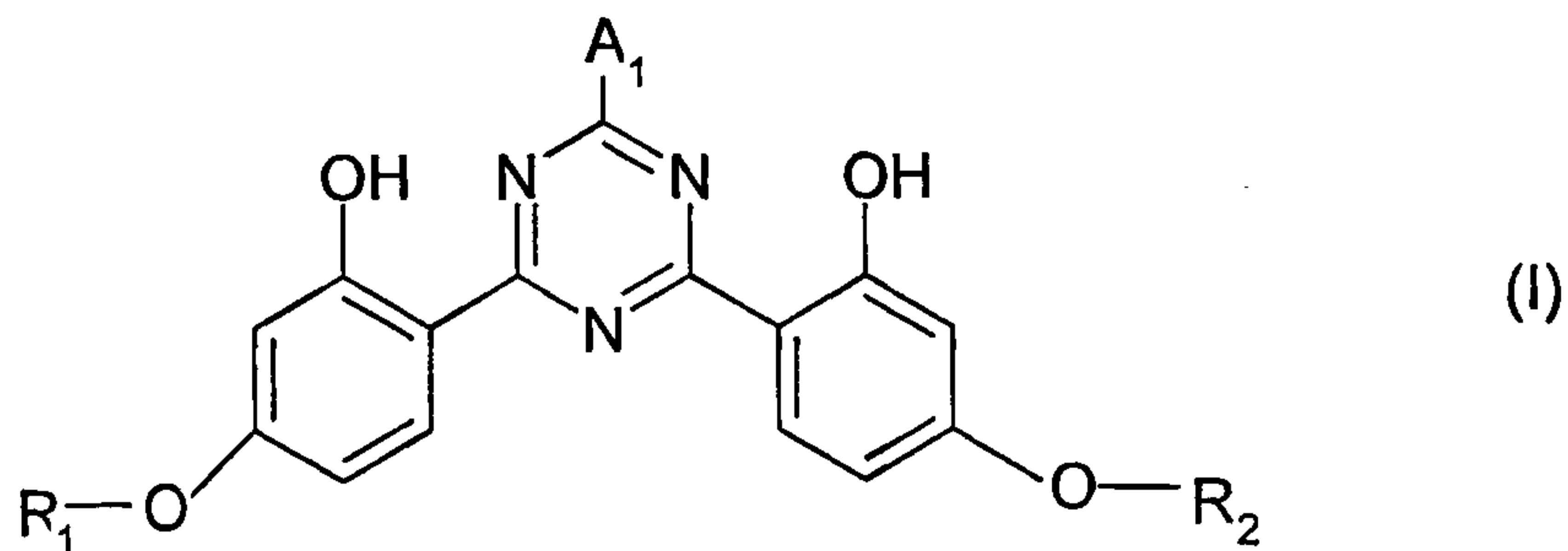
MODE OPÉRATOIRE :

5 On chauffe la phase aqueuse (Phase B) contenant l'ensemble de ses ingrédients à 80°C au bain marie. On chauffe la phase grasse (Phase A) contenant l'ensemble de ses ingrédients à 80°C au bain marie. On émulsionne A dans B sous agitation de type rotor-stator (appareil de la société Moritz). On incorpore la Phase C et on laisse revenir à température ambiante sous agitation modérée. On introduit la triéthanolamine de façon à ajuster le pH à la valeur désirée en fin de fabrication.

REVENDICATIONS

1. Composition photoprotectrice, à usage topique, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un support cosmétiquement acceptable:
- (a) au moins un filtre UV du type dérivé du dibenzoylméthane;
 - (b) au moins un composé bis-resorcinyli triazine; et
 - (c) au moins un composé capable d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane, choisi parmi:
 - (i) les dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate;
 - (ii) les dérivés de fluorène;
 - (iii) les sels de pipéridinol; et
 - (iv) leurs mélanges.
- 10
2. Composition selon la revendication 1, où le ou les dérivés du dibenzoylméthane sont choisis parmi:
- le 2-méthylidibenzoylméthane,
 - le 4-méthylidibenzoylméthane,
 - le 4-isopropylidibenzoylméthane,
 - le 4-tert.-butylidibenzoylméthane,
 - 20 - le 2,4-diméthylidibenzoylméthane,
 - le 2,5-diméthylidibenzoylméthane,
 - le 4,4'-diisopropylidibenzoylméthane,
 - le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
 - le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 - le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 - le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
 - le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane, et
 - le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

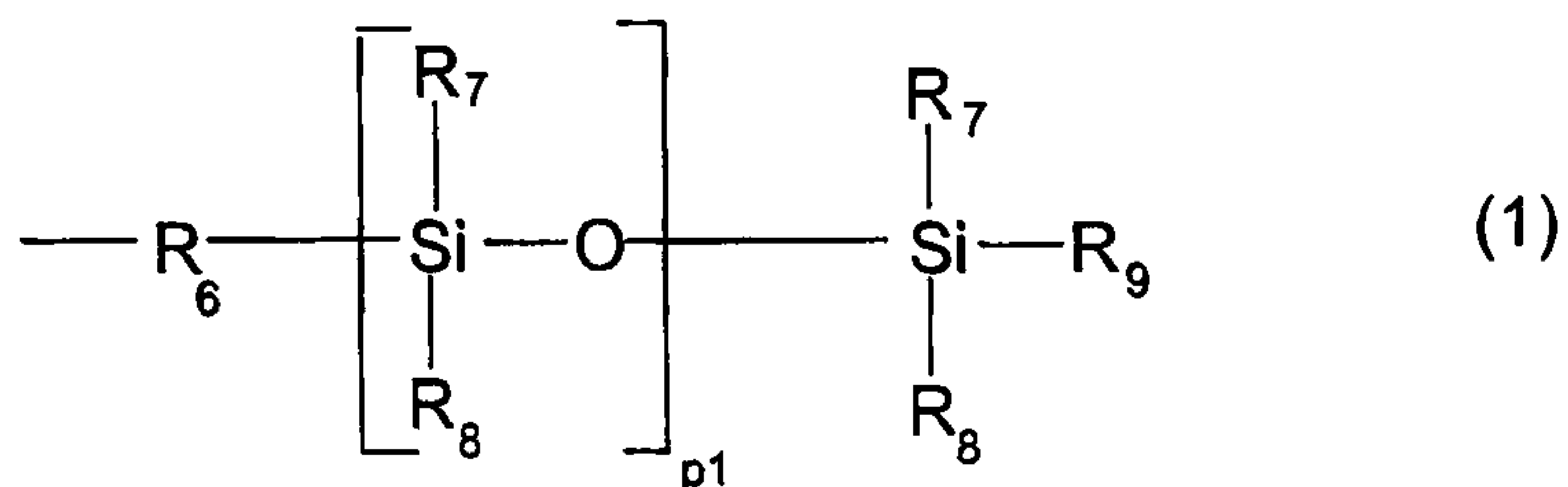
3. Composition selon la revendication 2, où le dérivé du dibenzoylméthane est le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où le ou les dérivés du dibenzoylméthane sont présents à une teneur allant de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
5. Composition selon la revendication 4, où le ou les dérivés du dibenzoylméthane sont présents à une teneur allant de 0,1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où le ou où
10 les composés bis-résorcinyl triazine répondent à la formule (I) suivante:



dans laquelle:

- (i) les radicaux R_1 et R_2 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_3-C_{18} ; un radical alcényle en C_2-C_{18} ou un reste de formule $-CH_2-CH(OH)-CH_2-OT_1$ où T_1 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_8 ;
- (ii) les radicaux R_1 et R_2 , identiques ou différents, peuvent encore désigner un reste de formule (1) suivante:

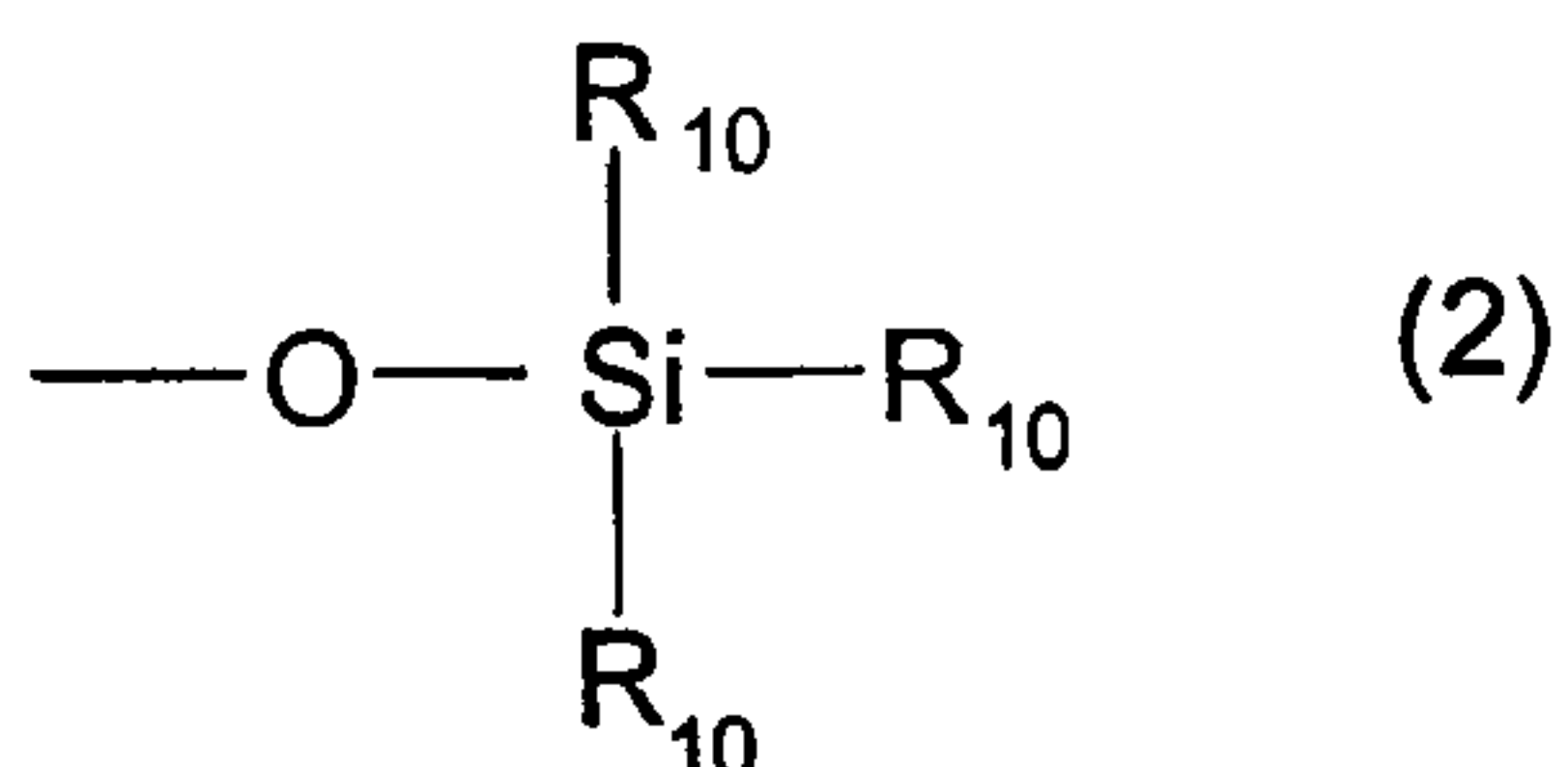
26



dans laquelle:

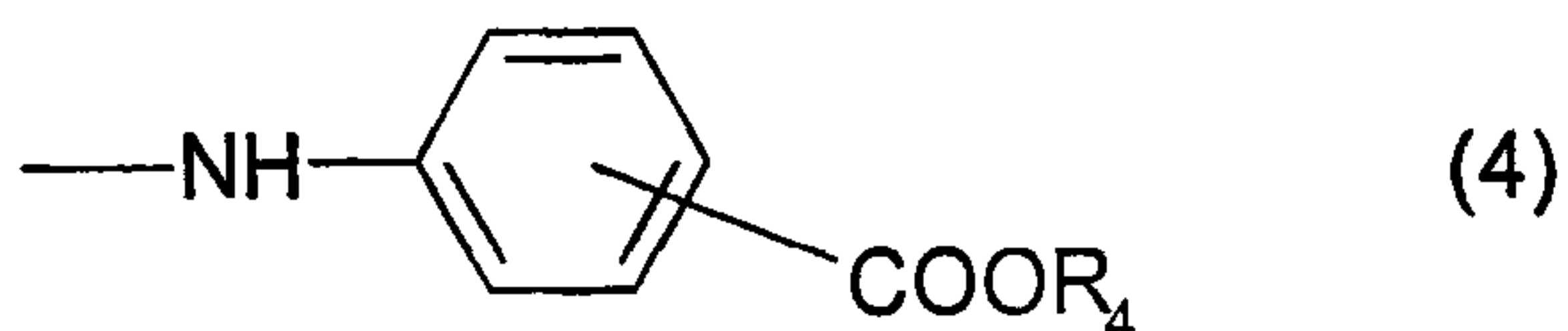
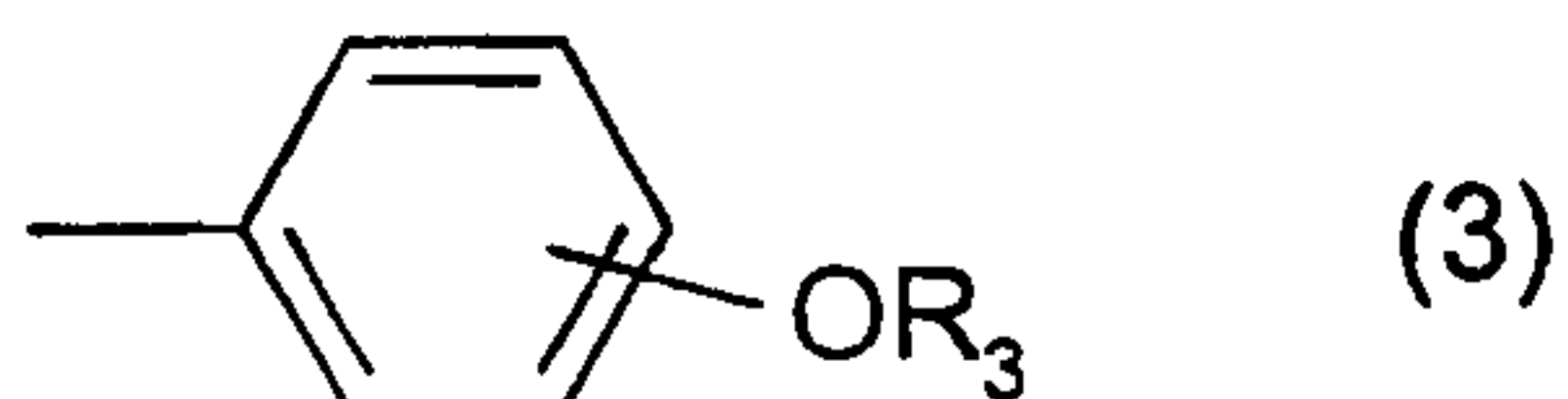
- R₆ désigne une liaison covalente; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un reste de formule -C_{m1}H_{2m1}-O- où m₁ est un nombre de 1 à 4;
- p₁ est un nombre de 0 à 5;
- les radicaux R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₁₈; un radical alcoxy en C₁-C₁₈ ou un reste de formule:

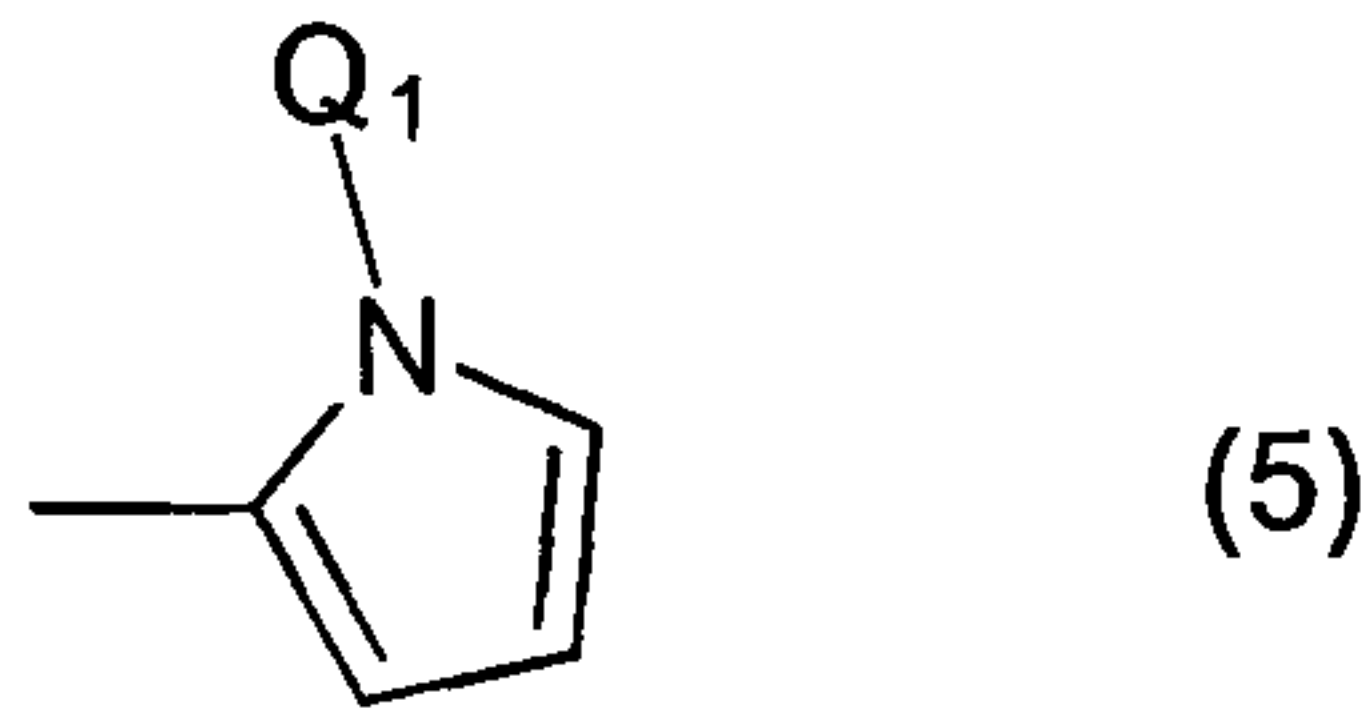
10



où R₁₀ est un radical alkyle en C₁-C₅;

- A₁ désigne un reste répondant à l'une des formules suivantes:





et

dans lesquelles:

- R_3 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10} , un radical de formule:
 $-(CH_2CHR_5-O)_{n_1}R_4$ où n_1 est un nombre de 1 à 16, ou un reste de structure
 $-CH_2-CH-(OH)-CH_2OT_1$ avec T_1 ayant la même signification indiquée ci-dessus;
 - 10 - R_4 désigne hydrogène, un cation métallique M, un radical alkyle en C_1-C_5 ou un reste de formule $-(CH_2)_{m_2}-OT_1$ où m_2 est un nombre de 1 à 4 et T_1 a la même signification indiquée ci-dessus; et
 - Q_1 est un radical alkyle en C_1-C_{18} .
7. Composition selon la revendication 6, où le ou les composés bis-résorcinyli triazine de formule (I) sont choisis parmi:
- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine;
 - la 2,4-bis{[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine;
 - 20 - la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-[4-(2-méthoxyéthyl-carboxyl)-phénylamino]-1,3,5-triazine;
 - la 2,4-bis {[4-tris(triméthylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine;
 - la 2,4-bis {[4-(2''-méthylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine;

- la 2,4-bis {[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptaméthyltrisiloxy-2''-méthylpropyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxyphényl)-1,3,5-triazine;
- la 2,4-bis{[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-[(4-éthylcarboxyl)-phénylamino]-1,3,5-triazine; et
- la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(1-méthylpyrrol-2-yl)-1,3,5-triazine.

8. Composition selon la revendication 7 où le composé bis-résorcinyli triazine de formule (II) est la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine.

10 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où le ou les composés bis-résorcinyli triazines sont présents à une teneur allant de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

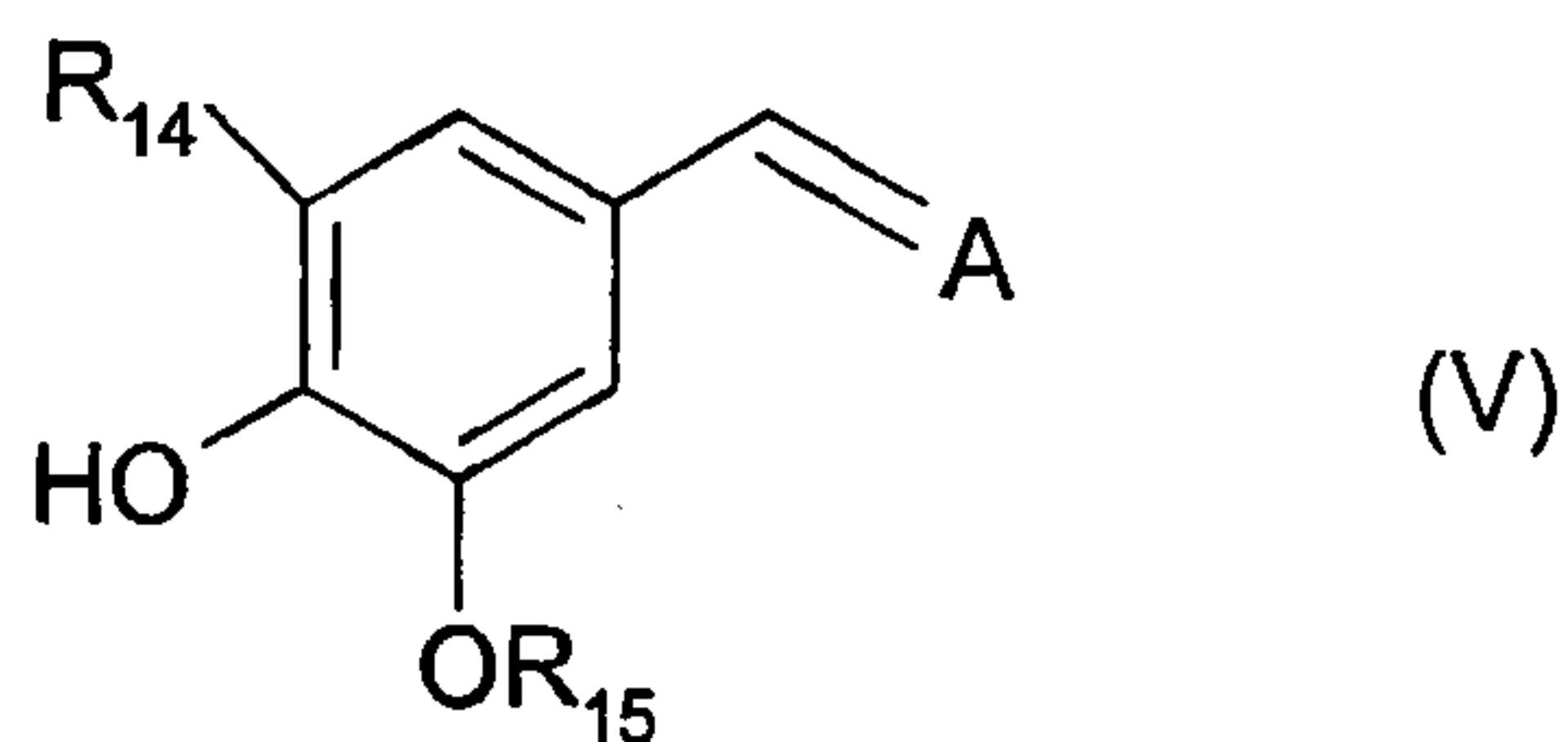
10. Composition selon la revendication 9, où le ou les composés bis-résorcinyli triazines sont présents à une teneur allant de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon la revendication 10, où le ou les composés bis-résorcinyli triazines sont présents à une teneur allant de 2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, où le ou les composés capables d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane ont une énergie de niveau excité triplet allant de 40 kcal/mol à 70 kcal/mol.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, où les dérivés de 4-hydroxy-benzylidene malonate ou les dérivés de 4-hydroxy-cinnamate sont choisis parmi ceux de formule (V):

29

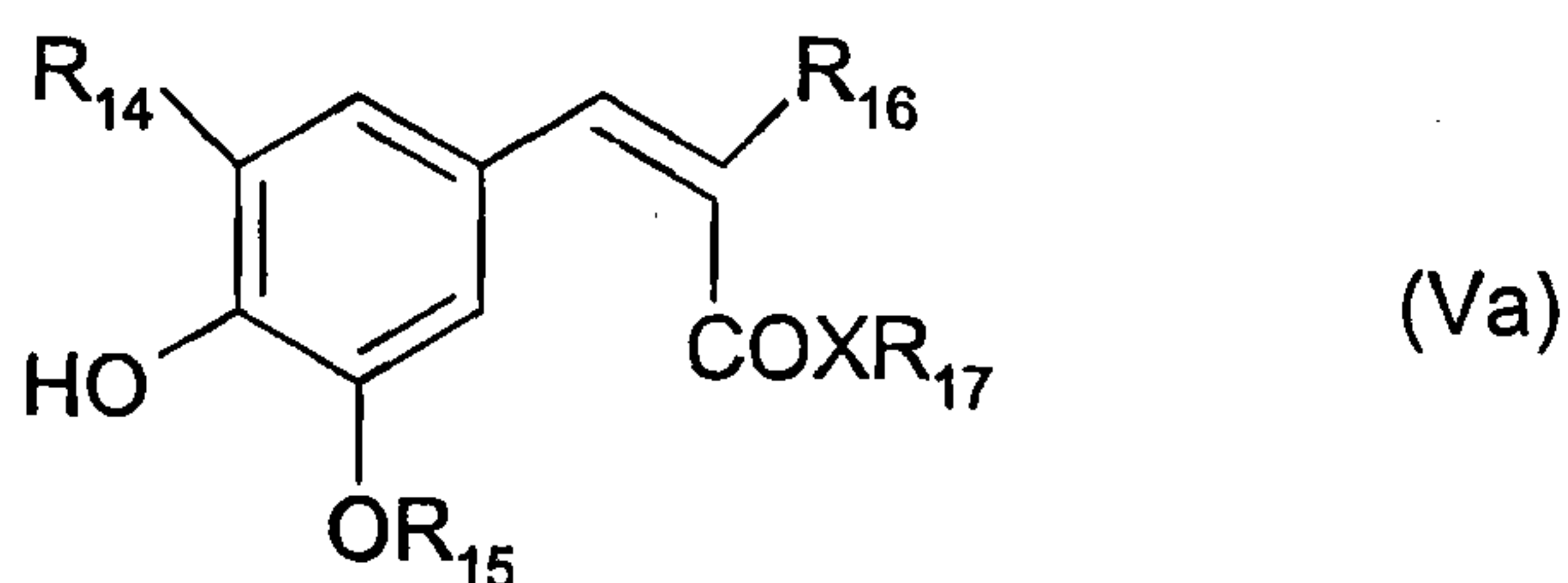


dans laquelle A est un groupe chromophore absorbant les radiations UV comprenant deux groupes monovalents ayant une fonction carbonyle;

R₁₄ désigne hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié ou un radical alkoxy en C₁-C₈, linéaire ou ramifié; et

R₁₅ désigne un radical alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié.

14. Composition selon la revendication 13, où les composés de formule (V) sont choisis parmi ceux de formule (Va) suivante:



10

dans laquelle:

R₁₄ désigne hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié; un radical alkoxy en C₁-C₈, linéaire ou ramifié;

R₁₅ désigne hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié;

R₁₆ est choisi parmi -C(O)CH₃, -CO₂R₁₈, -C(O)NH₂ et -C(O)N(R₁₉)₂;

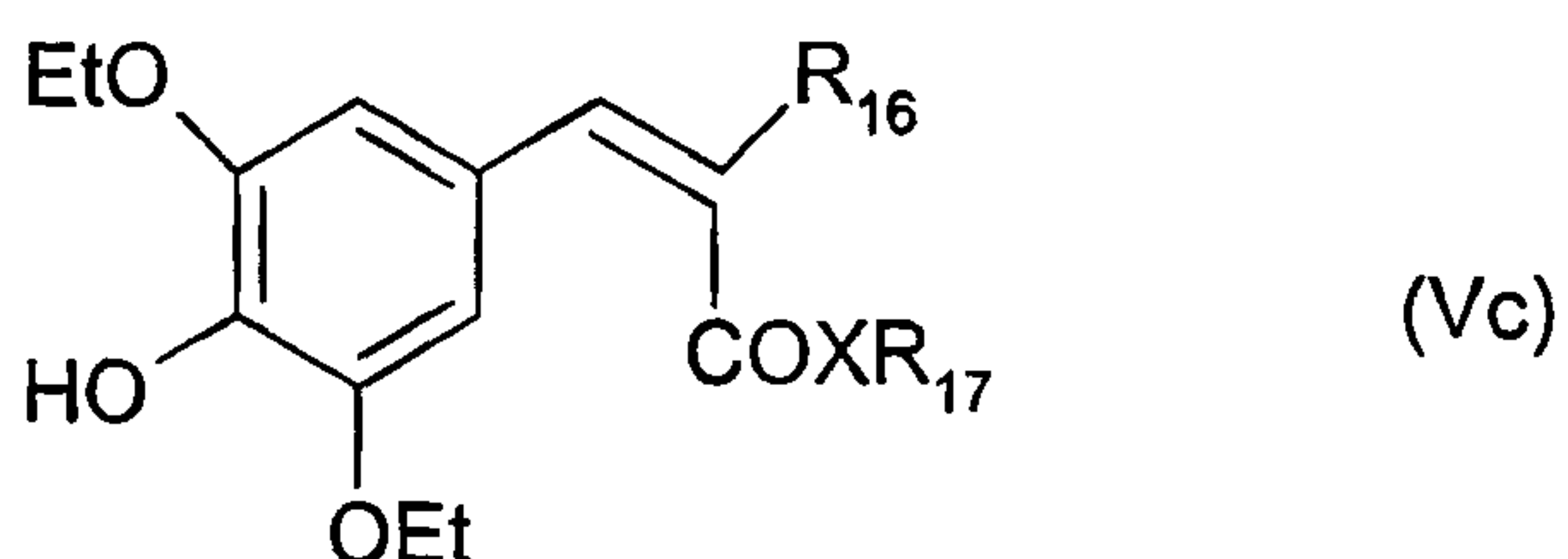
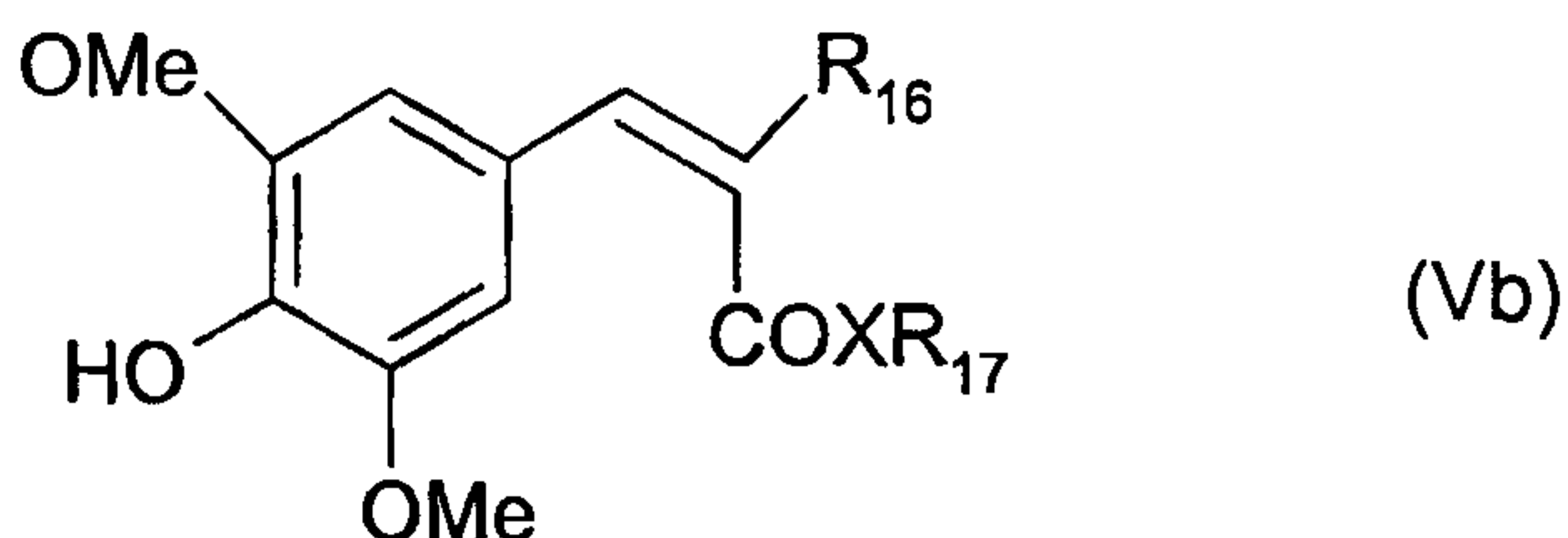
X désigne O ou NH;

R₁₇ désigne un radical alkyle en C₁-C₃₀, linéaire ou ramifié;

R₁₈ représente un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié; et

20 R₁₉ représente chacun indépendamment un radical alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié.

15. Composition selon la revendication 13, où les composés de formule (V) sont choisis parmi ceux de formules (Vb) et (Vc) suivantes:



et

dans lesquelles:

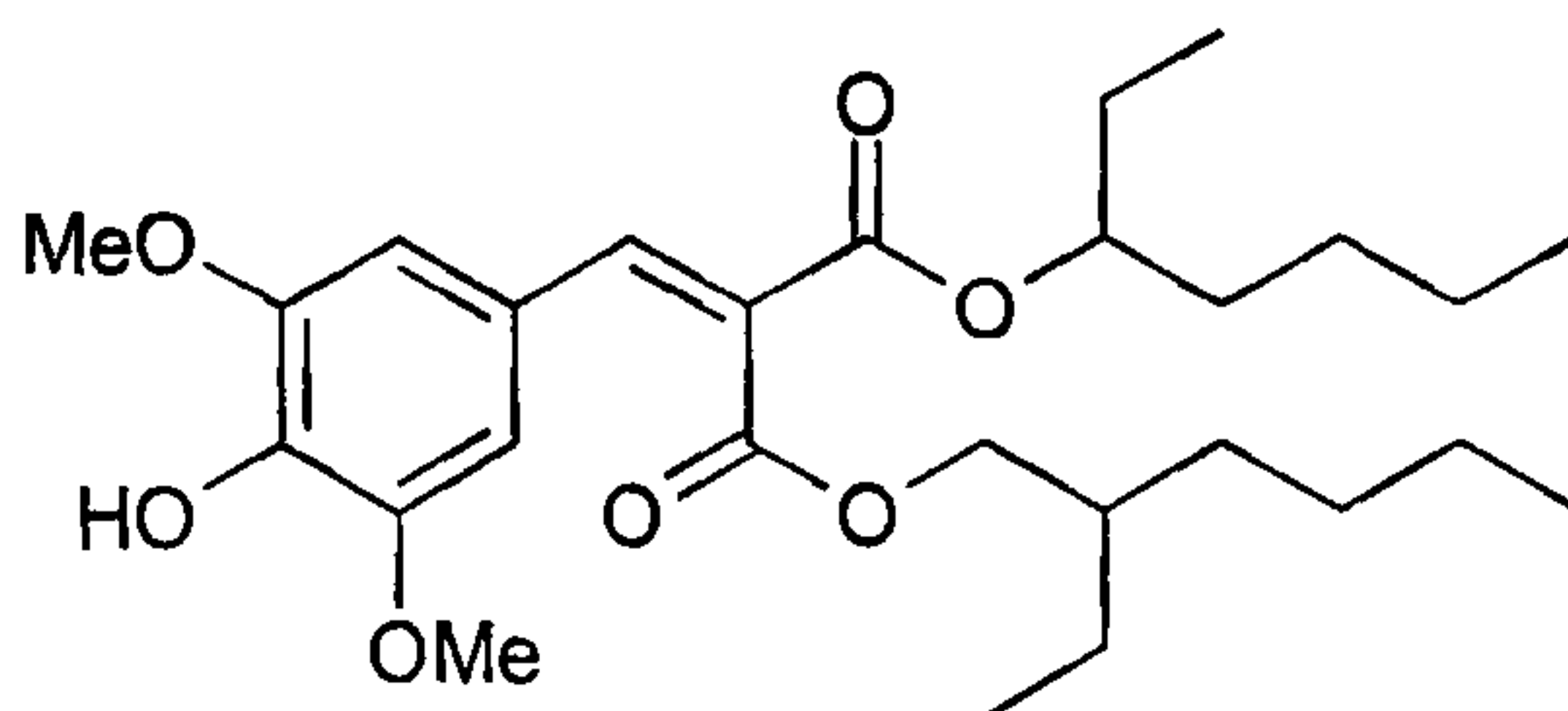
R₁₆ désigne -CO₂R₁₈;

R₁₇ désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₈;

10 R₁₈ désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₈;

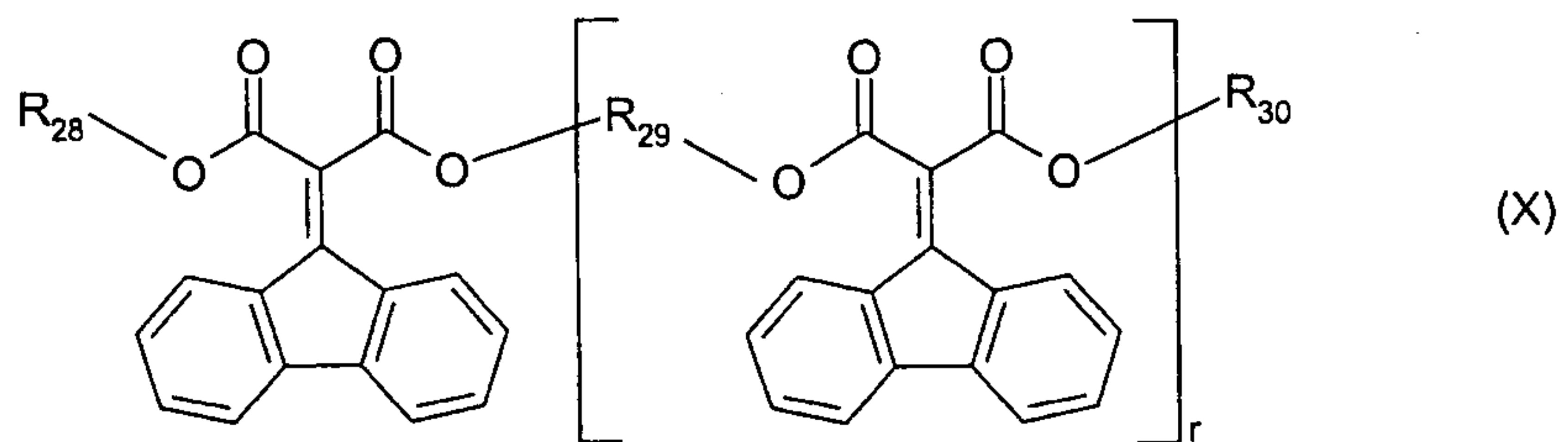
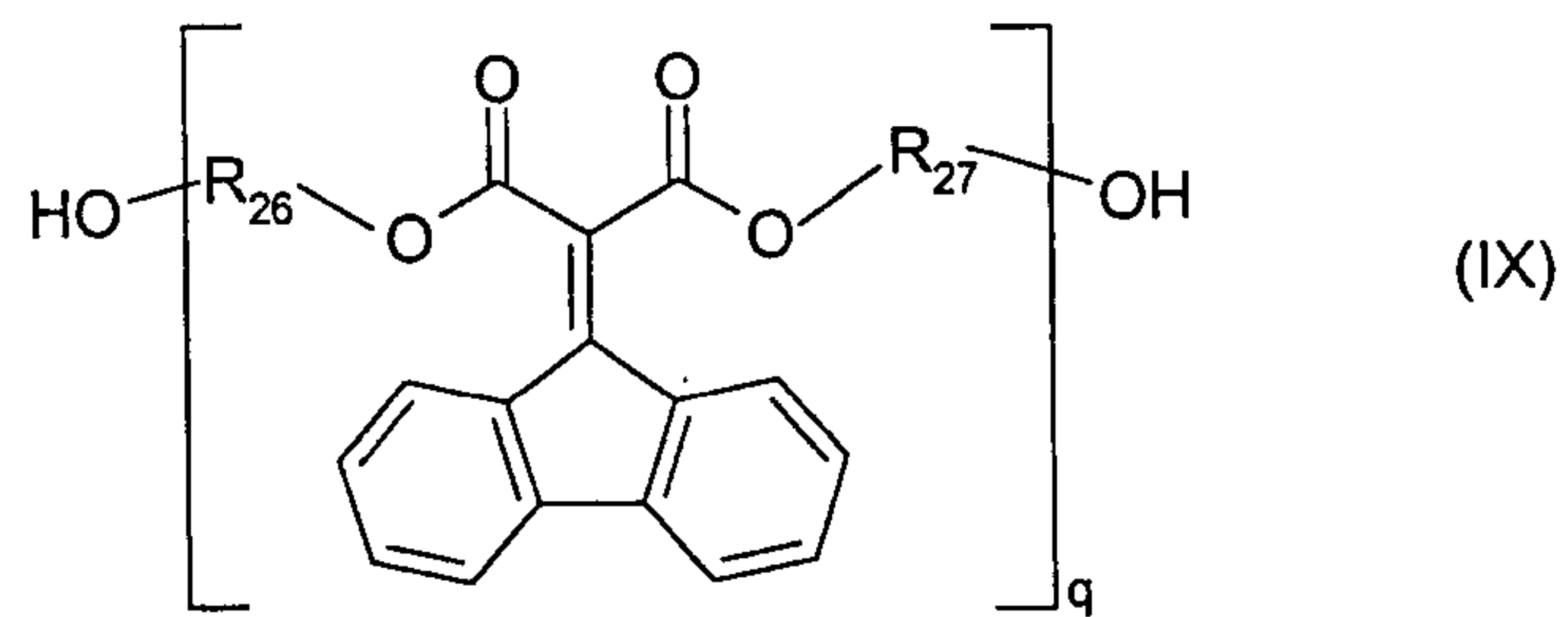
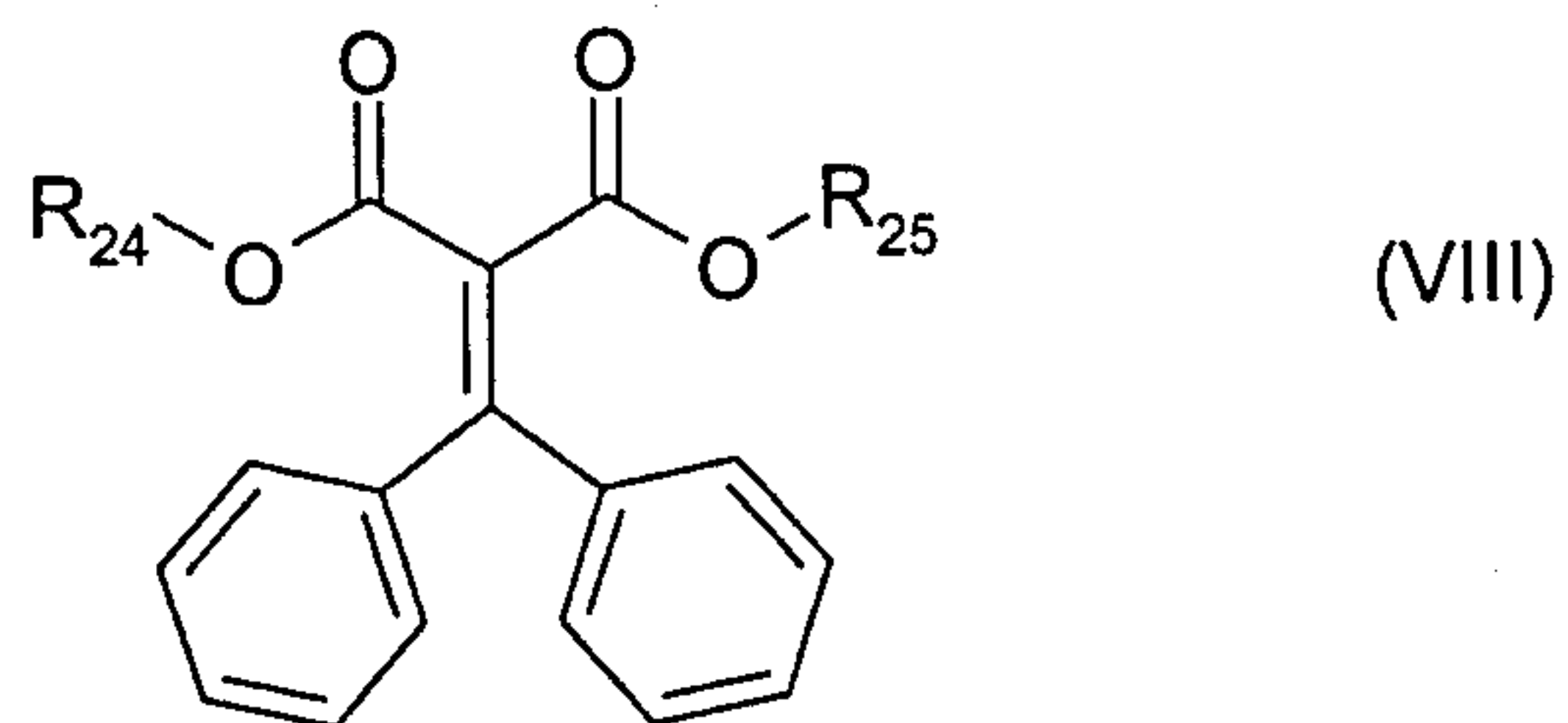
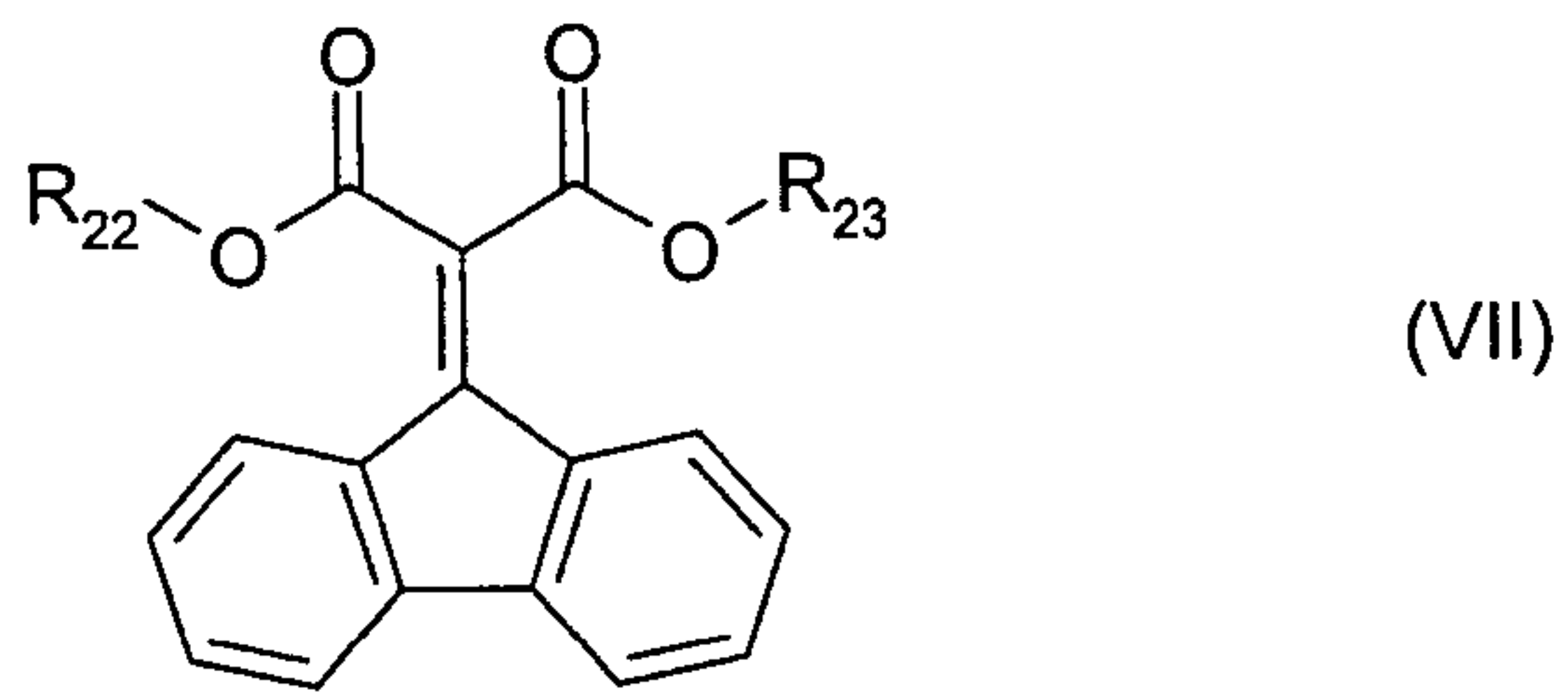
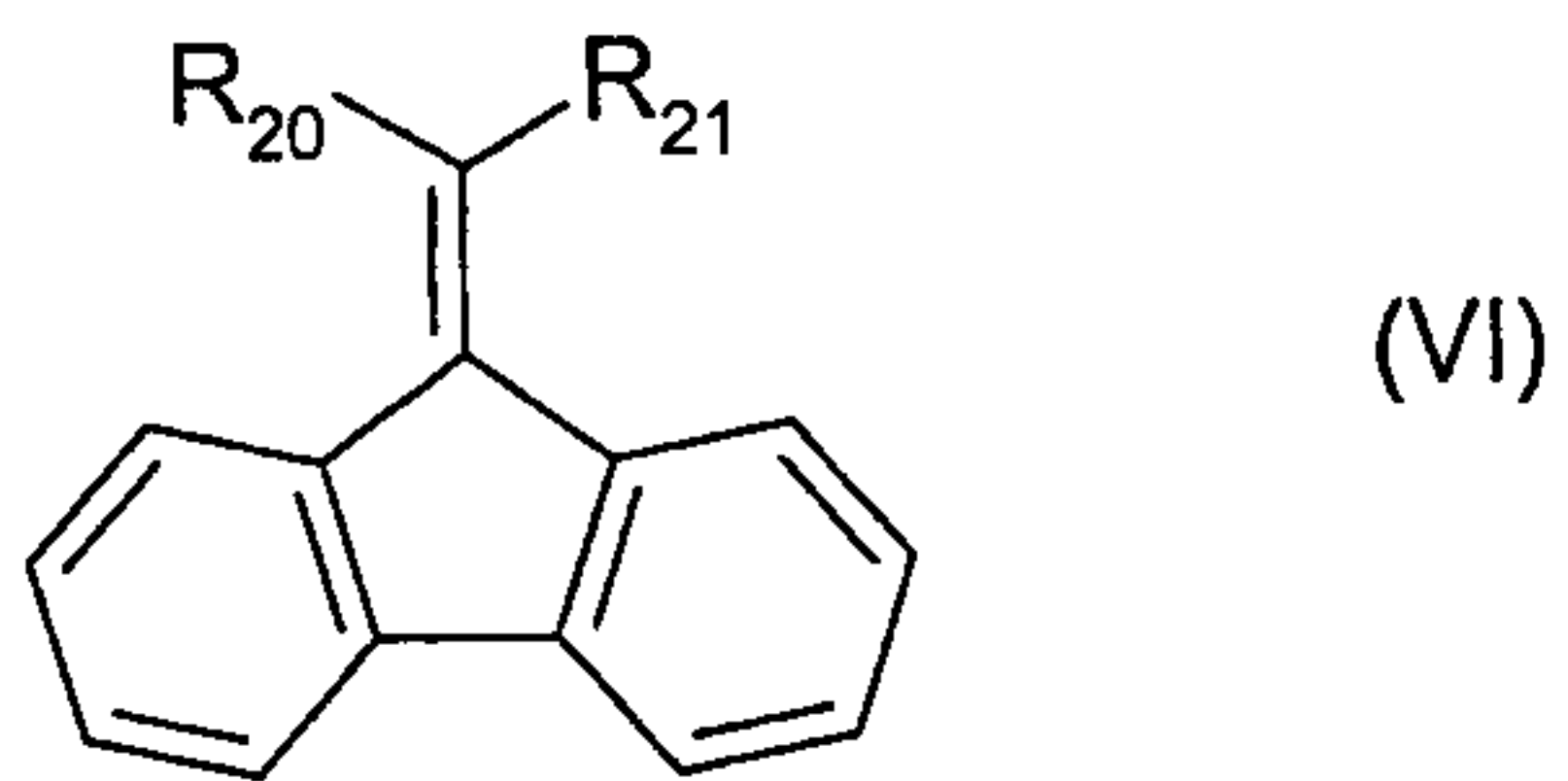
X désigne O.

16. Composition selon la revendication 15, où le composé de formule (Vb) est le diethylhexyl syringylidenemalonate de formule suivante:

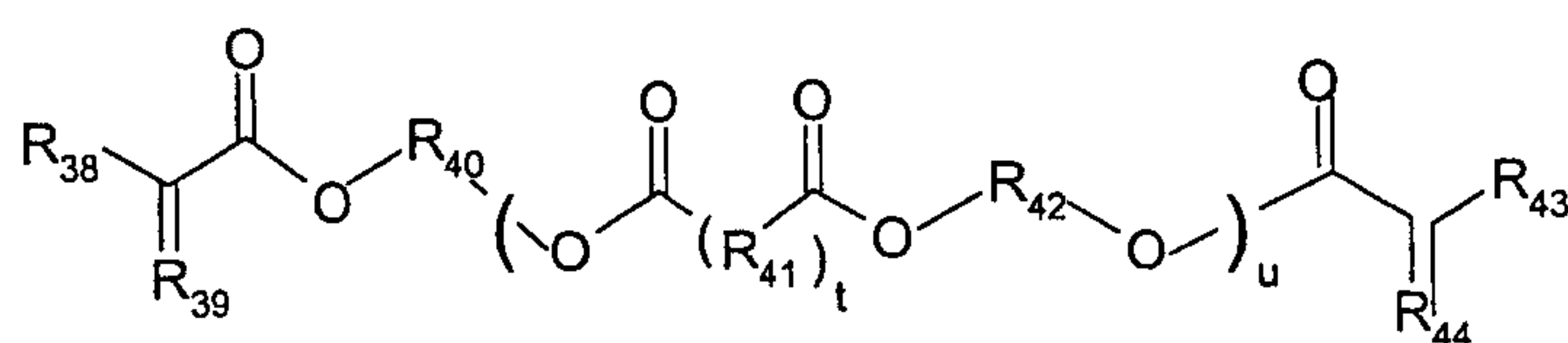
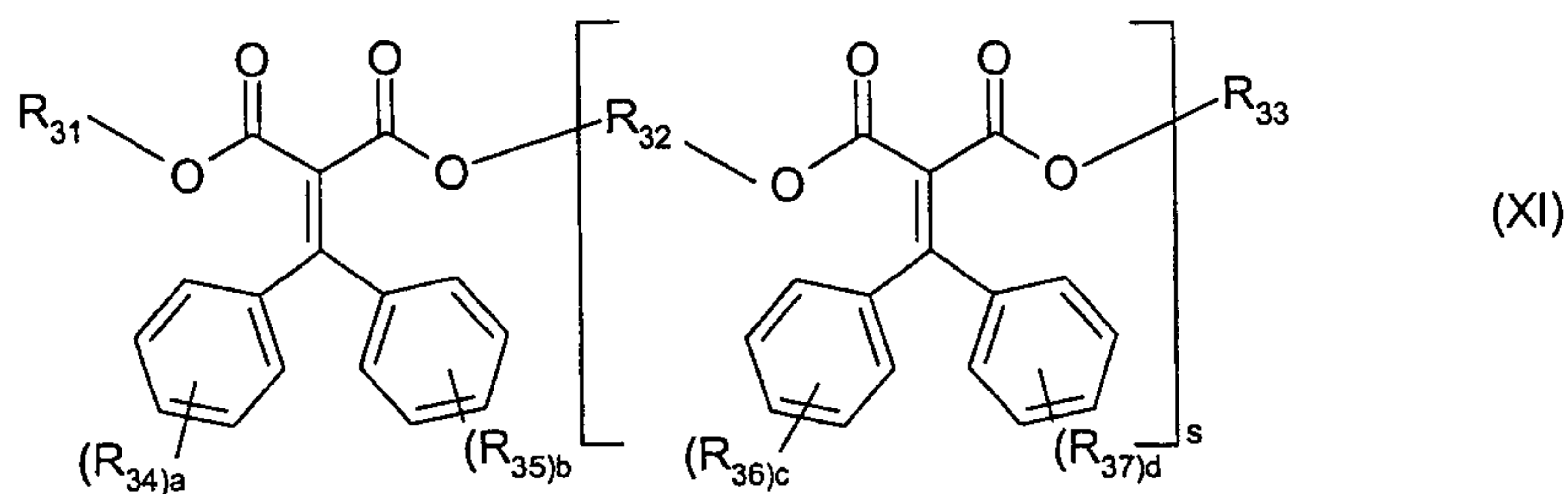


17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, où les dérivés fluorènes sont choisis parmi ceux répondant à l'une des formules (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) (XI), (XII) et (XIII) suivantes:

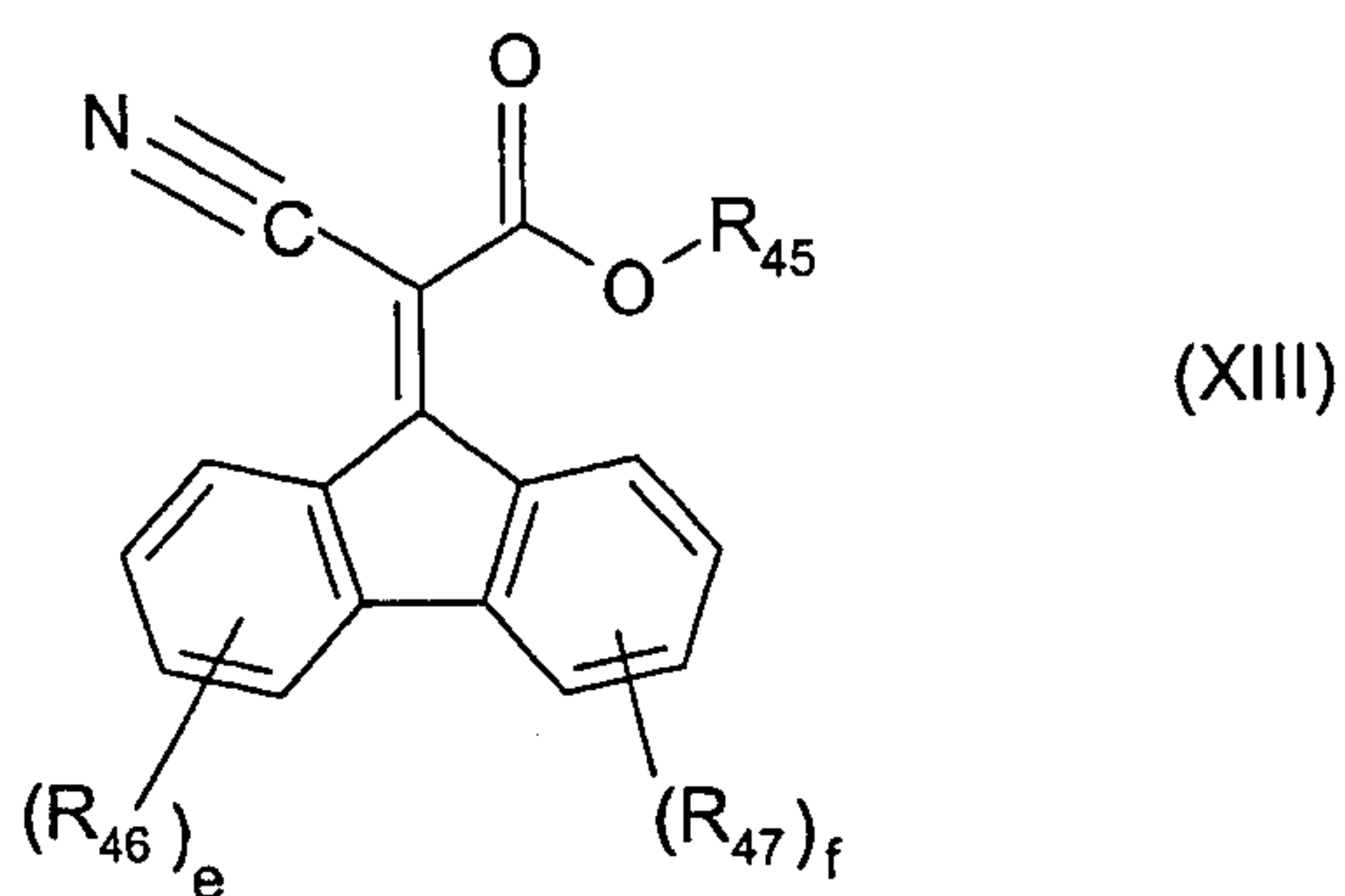
31



32



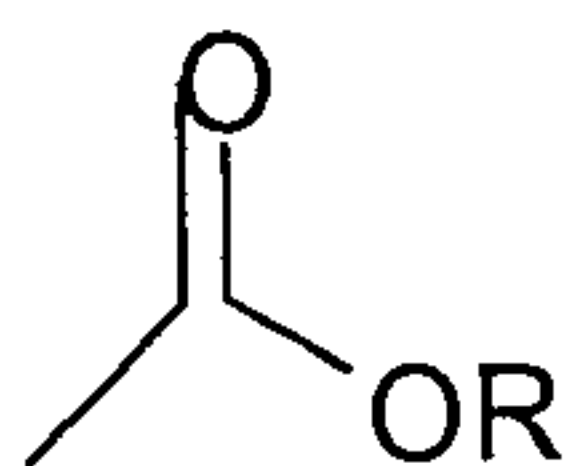
(XII)



et

dans lesquelles:

- les radicaux R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇, R₃₈, identiques ou différents, désignent
- 10 un radical alkyle en C₁-C₃₀ linéaire ou ramifié éventuellement substitué; un cycloalkyle en C₃-C₈ éventuellement substitué; un radical aryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué; un hétéroaryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué; un hétérocycloalkyle en C₃-C₁₄ éventuellement substitué; un groupe amino ou cyano; un groupe ester de formule:



dans lequel R désigne un groupe alkyle en C₁-C₃₀ linéaire ou ramifié éventuellement substitué ou un groupe cycloalkyle C₃-C₈ éventuellement substitué;

- les radicaux R₃₉ et R₄₄, identiques ou différents désignent un diphénylméthylène substitué ou non-substitué ou 9-H-fluorène substitué ou non-substitué;

- le radical R₄₅ désigne un radical alkyle en C₁-C₃₀ linéaire ou ramifié éventuellement substitué; un hydroxyalkyle en C₁-C₃₀ linéaire ou ramifié éventuellement substitué; un cycloalkyle en C₃-C₈ éventuellement substitué; un

10 radical aryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué; un hétéroaryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué; un hétérocycloalkyle en C₃-C₁₄ éventuellement substitué; un éther éventuellement substitué ou un groupe amino;

- les radicaux R₄₆ et R₄₇ désignent indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₃₀ linéaire ou ramifié éventuellement substitué; un hydroxyalkyle en C₁-C₃₀ linéaire ou ramifié éventuellement substitué; un cycloalkyle en C₃-C₈ éventuellement substitué; un radical aryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué; un hétéroaryle mono-, bi ou tricyclique éventuellement substitué; un hétérocycloalkyle en C₃-C₁₄

20 éventuellement substitué; un groupe amino, un cyano, hydroxyle, amide, imide, un halogène, un éther éventuellement substitué, un ester ou un uréthane;

q, r, s, t sont des nombres de 1 à 100;

a, b, c, d, e et f sont des nombres de 0 à 4;

u est un nombre de 0 à 100;

ainsi que les mélanges de ces composés.

18. Composition selon la revendication 17 où les composés de formule (VI) sont ceux pour lesquels les radicaux R₂₀ et R₂₁ désignent des radicaux alkyles ramifiés en C₁-C₁₅.

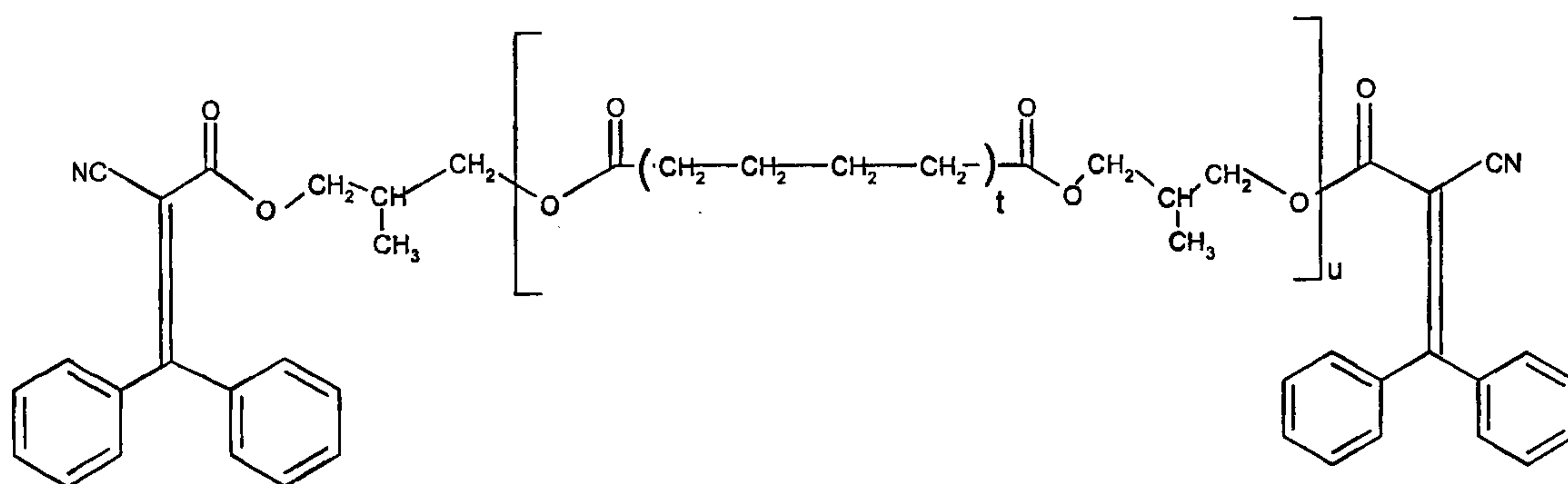
19. Composition selon la revendication 18, où le composé de formule (VI) est le composé 2-éthylhexyl-(9H-fluoren-9-ylidene)-acétate.
20. Composition selon la revendication 17, où les composés de formule (VII) sont ceux pour lesquels les radicaux R_{22} et R_{23} désignent des radicaux alkyles ramifiés en C_1-C_{15}
21. Composition selon la revendication 20, où le composé de formule (VII) est choisi parmi composés di-isopropyl fluorenmalonate et di-(2-éthylhexyl) fluorenmalonate.
22. Composition selon la revendication 17, où les composés de formule (VIII)
10 sont ceux pour lesquels les radicaux R_{24} et R_{25} désignent des radicaux alkyles ramifiés en C_3-C_{20} .
23. Composition selon la revendication 22, où R_{22} et R_{25} désignent simultanément 2-éthylhexyle.
24. Composition selon la revendication 17, où les composés de formule (X) sont ceux pour lesquels les radicaux R_{28} , R_{29} et R_{30} désignent des radicaux alkyles ramifiés en C_1-C_{15} .
25. Composition selon la revendication 24, où R_{28} et R_{30} désignent simultanément 2-éthylhexyle.
26. Composition selon la revendication 17, où les composés de formule (XI)
20 sont ceux pour lesquels les R_{31} , R_{32} et R_{33} désignent des radicaux alkyles ramifiés en C_1-C_{15} .
27. Composition selon la revendication 26, où R_{31} et R_{33} désignent simultanément 2-éthylhexyle.

28. Composition selon la revendication 17, où les composés de formule (XII) sont ceux pour lesquels les radicaux R₄₀ et R₄₂ désignent des radicaux alkyles en C₁-C₁₅, R₄₁ désigne un alkyle linéaire en C₁-C₁₅, les radicaux R₃₈ et R₄₃ désignent simultanément un cyano et les radicaux R₃₉ et R₄₄ désignent le diphénylméthylène.

29. Composition selon la revendication 28, où R₄₀ et R₄₂ désignent le 2-méthyl propyle et R₄₁ désigne le n-butyle.

30. Composition selon la revendication 28, où le dérivé de fluorène de formule (XII) est le polymère de formule suivante:

10



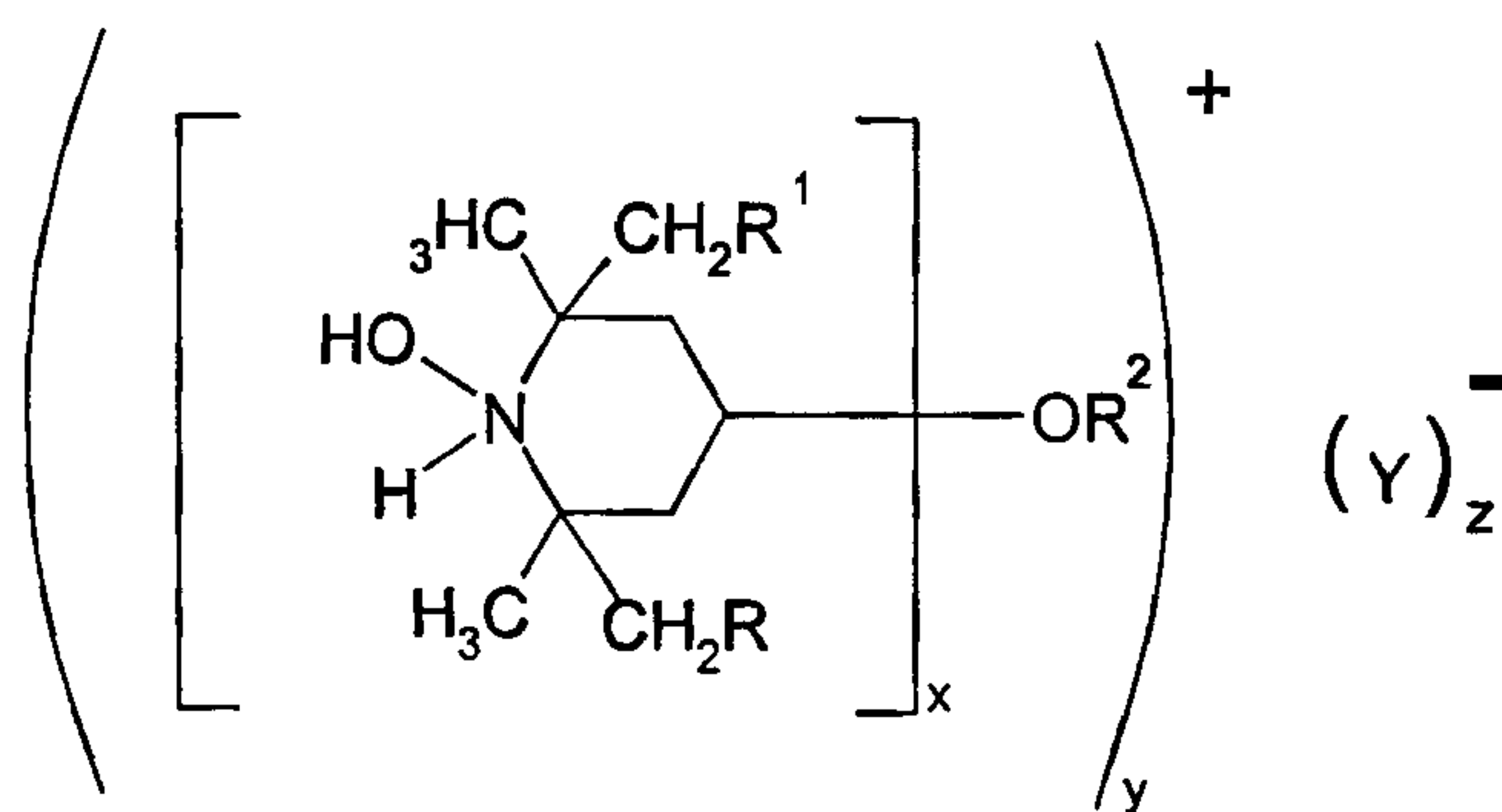
dans laquelle t est égal à 1 et u est un nombre de 2 à 10.

31. Composition selon la revendication 17, où les composés de formule (XIII) sont ceux pour lesquels e et f sont égaux à 0 et le radical R₄₅ désigne un radical alkyle ramifié en C₃-C₂₀ ou un radical hydroxyalkyle en C₁-C₁₅.

32. Composition selon la revendication 31, où le radical R₄₅ désigne un hydroxyalkyle choisi parmi les radicaux hydroxyéthyle, 1-hydroxypropyle, 2-hydroxypropyle, 1-hydroxy n-butyle, 1-hydroxy 1-méthylpropyle, 1-hydroxy 2,2-diméthyl-propyle et 2-hydroxy 2-méthylpropyle.

33. Composition selon la revendication 31, où le composé de formule (XIII) est le 2-éthylhexyl cyano(9H-fluoren-9-ylidene)-acétate.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, où les sels de pipéridinol sont choisis parmi ceux de formule (XIV) suivante:



dans laquelle:

R¹ désigne hydrogène ou méthyle;

x vaut 1 ou 2;

10 1) lorsque x est égal à 1:

R² désigne un hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₁₈; un radical alcényle en C₂-C₁₈; un radical propargyle; un groupe glycidyle; un radical alkyle en C₂-C₅₀ interrompu par 1 à 20 atomes d'oxygène ledit alkyle étant substitué par 1 à 10 groupes hydroxyles ou bien à la fois interrompu par lesdits atomes d'oxygène et substitué par lesdits groupes hydroxyles; un radical alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupe carboxy ou un groupe -COOZ où Z est hydrogène, un alkyle en C₁-C₄, phényle, un alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupe (COO⁻)_p M^{p+} où p est un entier de 1 à 3 et M un ion métallique des groupes 1, 2 et 3 du tableau périodique ou Zn, Cu, Ni ou Co ou bien M est un groupe NP⁺(R'')₄ où R'' est un

20 alkyle en C₁-C₈ ou un benzyle; et

2) lorsque x vaut 2,

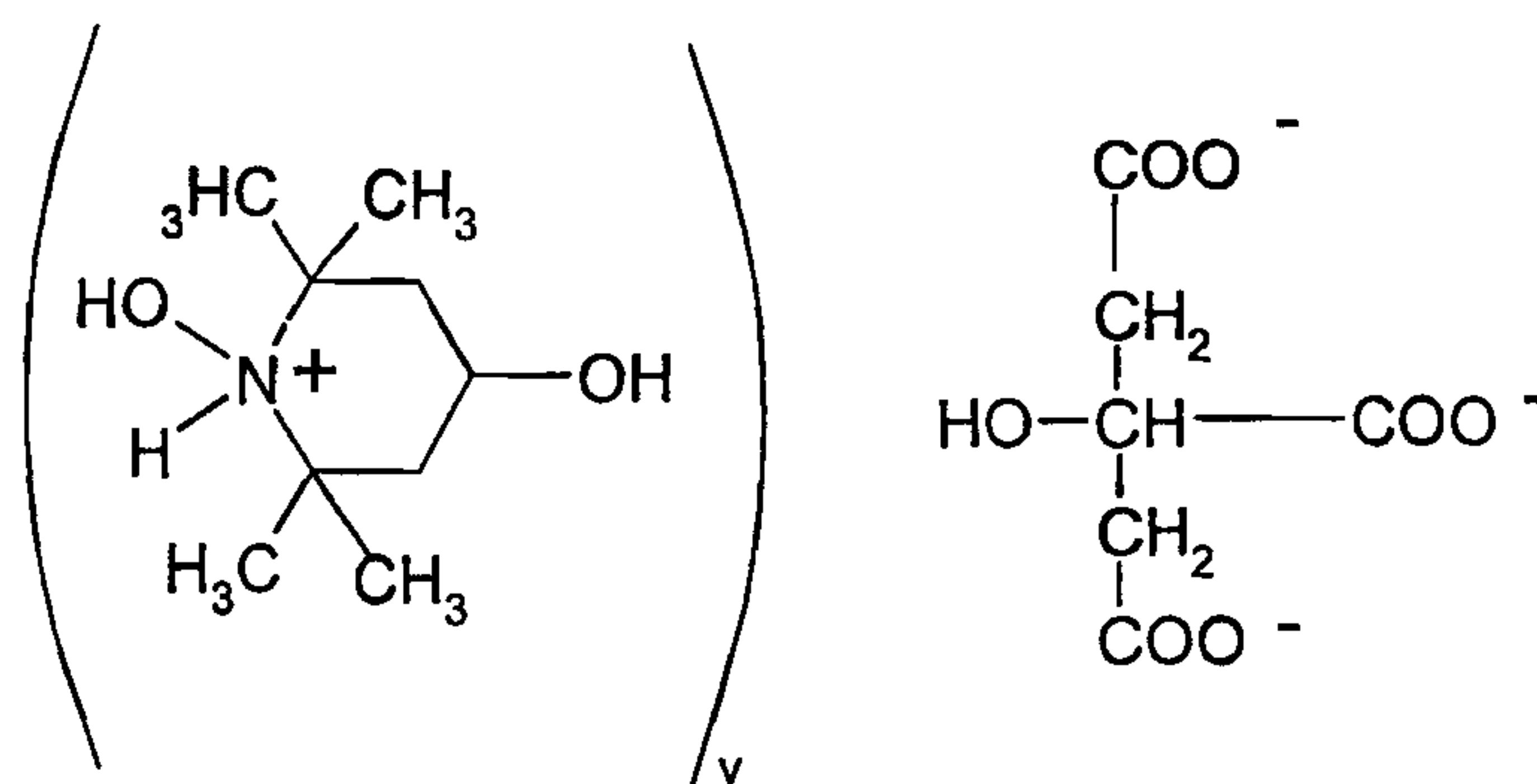
R' est un radical alkylène en C₁-C₁₂; un radical alcénylène en C₄-C₁₂; un groupe xylylène; un radical alkylène en C₁-C₅₀ interrompu par 1 à 20 atomes d'oxygène ledit alkyle étant substitué par 1 à 10 groupes hydroxyles ou bien à la fois interrompu par lesdits atomes d'oxygène et substitué par lesdits groupes hydroxyles;

Y désigne un anion organique ou minéral;

la charge totale en cations y étant égale à la charge totale en anions z.

35. Composition selon la revendication 34 où les composés de formule (XIV) sont choisis parmi ceux pour lesquels R¹ et R² désignent l'hydrogène, x est égal à 1 et Y désigne l'anion citrate.

36. Composition selon la revendication 35 où le composé de formule (XIV) est le tris(tétraméthylhydroxypipéridinol) citrate de structure:



où y est égal à 3.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, où les composés capables d'accepter l'énergie de l'état triplet des dérivés du dibenzoylméthane sont présents à une teneur allant de 0,1 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 38. Composition selon la revendication 37, où les composés capables d'accepter l'énergie de l'état triplet des dérivés du dibenzoylméthane sont

présents à une teneur allant de 0,2 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

39. Composition selon la revendication 38, où les composés capables d'accepter l'énergie de l'état triplet des dérivés du dibenzoylméthane sont présents à une teneur allant de 0,2 à 7% en poids par rapport au poids total de la composition.

40. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre d'autres agents photoprotecteurs organiques ou inorganiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B hydrosolubles, liposolubles ou insolubles dans les solvants cosmétiques.

41. Composition selon la revendication 40, où les agents photoprotecteurs organiques complémentaires sont choisis parmi les anthranilates; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre; les dérivés de la benzophénone; les dérivés de β,β -diphénylacrylate; les dérivés de triazine autres que ceux du type bis-résorcinyl triazine; les dérivés de benzotriazole; les dérivés de benzalmonate; les dérivés de 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' α -alkylstyrène; les 4,4-diarylbutadiènes et leurs mélanges.

42. Composition selon la revendication 41, caractérisée par où les agents photoprotecteurs organiques sont choisis parmi les composés suivants:

Ethylhexyl Salicylate,

Octocrylene,

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,

Benzophenone-3,

Benzophenone-4,

Benzophenone-5,

- 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle,
 4-Methylbenzylidene camphor,
 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
 Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol,
 Ethylhexyl triazone,
 Diethylhexyl Butamido Triazone,
 Drometrisole Trisiloxane,
 Polysilicone-15,
 10 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène,
 2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phényl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-
 imino-1,3,5-triazine,
 et leurs mélanges.

43. Composition selon la revendication 40, caractérisée par le fait que les agents photoprotecteurs inorganiques complémentaires sont des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, traités ou non.
44. Composition selon la revendication 43, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, traités ou non.
- 20 45. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.
46. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 45, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, hydrophiles ou lipophiles, les adoucissants, les humectants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les agents anti-mousse, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs anioniques, cationiques, non-

ioniques, zwitterioniques ou amphotères, des actifs, les charges, les polymères, les propulseurs et les agents alcalinisants ou acidifiants.

47. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 46 pour la fabrication de produits pour le traitement cosmétique de la peau, des lèvres, des ongles, des cheveux, des cils, sourcils et/ou du cuir chevelu.

48. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 46 pour la fabrication de produits de soin de la peau, des lèvres, des ongles, des cheveux et/ou du cuir chevelu.

10 49. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 46 pour la fabrication de produits de maquillage.

50. Procédé de photostabilisation vis-à-vis du rayonnement UV d'un dérivé du dibenzoylméthane tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 par l'association d'un composé de bis-résorcinyli triazine et d'un composé capable d'accepter l'énergie de niveau excité triplet dudit dérivé de dibenzoylméthane telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 et 6 à 36.

20 51. Utilisation de l'association d'un composé de bis-résorcinyli triazine et d'un composé capable d'accepter l'énergie de niveau excité triplet telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 et 6 à 36 dans une composition cosmétique ou dermatologique comprenant au moins un dérivé du dibenzoylméthane tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans le but de d'améliorer la stabilité vis-à-vis des rayons UV dudit dérivé de dibenzoylméthane.