(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 681 329**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 11514**

(51) Int Cl[5] : C 08 J 3/11; A 61 K 7/021, 7/13, 7/42, C 08 L 79:04

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 18.09.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 19.03.93 Bulletin 93/11.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

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

(72) **Inventeur(s) :** Andrean Hervé, Candau Didier, Mellul Myriam, Papantoniou Christos et Piot Bertrand.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Bureau D.A. Casalonga-Josse.

(54) Dispersion fine de pigments mélaniques, sa préparation et son utilisation en cosmétique.

(57) L'invention est relative à une dispersion de pigments mélaniques contenant dans un milieu choisi parmi:

- les mono-alcools linéaires ou ramifiés comportant au moins 3 atomes de carbone:
- les polyols linéaires ou ramifiés comportant au moins 2 atomes de carbone;
- les alcools cycloaliphatiques saturés ou insaturés comportant au moins 6 atomes de carbone;
- les alcools aromatiques comportant au moins 6 atomes de carbone;
- les esters d'acides gras en C_8-C_{22} et d'alcools en C_1-C_6 ou de polyols en C_2-C_6; les esters d'acides aliphatiques en C_1-C_6 ou d'acides aromatiques et d'alcools gras en C_8-C_{22}; les esters d'acides gras en C_8-C_{22} et d'alcools gras en C_8-C_{22}, les esters de polyacides et d'alcools en C_6-C_{22}, les diesters d'acides gras hydroxylés,
- les paraffines linéaires ou ramifiées comportant au moins 8 atomes de carbone;
- les huiles de silicones;

et le mélange de ces différents composés organiques, un pigment mélanique sous forme de particules dont au moins 75 % des particules ont une granulométrie inférieure à 10 microns;
à son procédé de préparation et à son utilisation en cosmétique.

FR 2 681 329 - A1

Dispersion fine de pigments mélaniques, sa préparation et son utilisation en cosmétique.

La présente invention a pour objet une dispersion fine de pigments mélaniques, son procédé de préparation et son utilisation en cosmétique.

Les pigments mélaniques sont des pigments connus en eux-mêmes. Il s'agit plus particulièrement des pigments qui sont à l'origine de la coloration des cheveux, de la peau ou des poils d'origine humaine ou animale. Ils peuvent également être préparés par synthèse, en particulier par oxydation de dérivés indoliques tels que plus particulièrement le 5,6-dihydroxyindole.

Les pigments mélaniques ayant une faible granulométrie sont particulièrement intéressants dans la mesure où ils présentent un bon pouvoir couvrant, ce qui permet de les utiliser dans des concentrations moindres comparativement aux pigments ayant une granulométrie plus élevée en vue d'obtenir la même coloration.

L'intérêt des pigments ayant une faible granulométrie réside également dans leurs caractéristiques cosmétiques, notamment en ce qui concerne le toucher. Les compositions à base de pigments de faible granulométrie ont en effet un toucher plus doux.

Les pigments mélaniques connus ont une granulométrie généralement comprise entre 100 et 150 microns et doivent être broyés par exemple au mortier, par un broyeur, par micronisation ou par d'autres techniques de broyage, afin d'obtenir des particules ayant une granulométrie comprise entre 15 et 20 microns.

Pour obtenir une granulométrie plus faible, il est encore nécessaire de broyer ces pigments, ce qui s'effectue généralement en milieu aqueux. On constate cependant à la suite de ce broyage et même après séchage du pigment, une réagglomération des différentes particules.

Les compositions cosmétiques contenant des pigments présentés de cette façon ont souvent des caractéristiques peu cosmétiques, dans la mesure où les particules sont relativement grosses et irrégulières. Du fait de l'agglomération, les compositions sont inesthétiques,

souvent peu stables et peu couvrantes.

La demanderesse a constaté qu'en effectuant le broyage du pigment mélanique dans un milieu particulier, il était possible d'obtenir une dispersion fine d'un pigment mélanique, stable dans le temps, ne se réagglomérant pas. La dispersion ainsi obtenue présente par ailleurs l'avantage de pouvoir être utilisée telle quelle dans des compositions cosmétiques sans qu'il soit nécessaire d'isoler, de sécher et de remettre en suspension le pigment.

L'invention a donc pour objet une dispersion stable de pigments mélaniques, ayant une granulométrie très fine, de faible dispersité dans un milieu tel que défini ci-après.

Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de préparation d'une telle dispersion.

L'invention a également pour objet l'utilisation de cette dispersion dans la préparation de compositions cosmétiques et aux compositions cosmétiques mettant en oeuvre cette dispersion.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le procédé de préparation des dispersions de pigments mélaniques conforme à l'invention, consiste à broyer un pigment mélanique dans une phase liquide comprenant :

- un mono-alcool linéaire ou ramifié comportant au moins 3 atomes de carbone;
- un polyol linéaire ou ramifié comportant au moins 2 atomes de carbone;
- un alcool cyclo-aliphatique saturé ou insaturé comportant au moins 6 atomes de carbone;
- un alcool aromatique comportant au moins 6 atomes de carbone;
- un ester d'acide gras en C_8-C_{22} et d'alcool en C_1-C_6 ou de polyol en C_2-C_6, un ester d'acide aliphatique en C_1-C_6 ou d'acide aromatique et d'alcool gras en C_8-C_{22}, un ester d'acide gras en C_8-C_{22} et d'alcool gras en C_8-C_{22}, un ester de polyacide et d'alcool en C_6-C_{22}, un diester d'acide gras hydroxylé;
- une paraffine linéaire ou ramifiée comportant au moins 8 atomes de carbone;

- une huile de silicone;
- ou un mélange d'un ou plusieurs des composés définis ci-dessus.

Le pigment mélanique est présent dans la phase liquide utilisée lors de l'étape de broyage à une concentration généralement comprise entre 5 et 50% et de préférence entre 15 et 35%.

Le procédé est mis en oeuvre à une température comprise entre la température ambiante et 110°C. Les moyens de broyage sont constitués de préférence par un broyeur à billes. On utilise plus particulièrement des billes d'oxyde de zirconium, des billes de verre ou du sable.

La durée du broyage dépend de la nature du pigment, de la grosseur des particules de pigments mélaniques, de la nature de la phase liquide, et des paramètres de broyage. La durée est généralement comprise entre 15 minutes et 24 heures et plus préférentiellement entre 30 minutes et 9 heures.

On utilise de préférence un broyeur à billes vendu sous la dénomination DYNOMILL, type KDL Spécial, dont les billes sont en oxyde de zirconium, ayant un diamètre compris entre 1 et 1,25 mm.

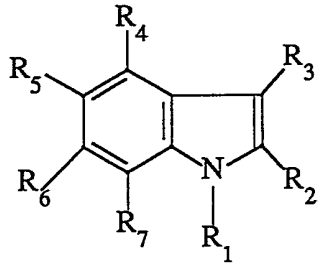
Selon une mise en oeuvre préférée du procédé, on effectue la préparation des dispersions de pigments mélaniques conformes à l'invention, en dispersant dans un premier temps des pigments mélaniques ayant de préférence une granulométrie comprise entre 15 et 20 microns dans la phase liquide de broyage telle que définie ci-dessus en présence de billes telles que plus particulièrement des billes d'oxyde de zirconium et on procède au broyage jusqu'à ce qu'au moins 75% des particules aient une granulométrie inférieure à 10 microns et de préférence au moins 85% des particules aient une granulométrie inférieure à 5 microns.

Selon un mode préféré, on disperse environ 1 partie de pigment mélanique ayant une granulométrie de 15 à 20 microns dans environ 2 parties de phase liquide définie ci-dessus. L'on procède au broyage en présence d'environ 3 parties de billes.

Le milieu de broyage défini est constitué par une phase liquide. Si on utilise des composés solides à température ambiante, il sera nécessaire de chauffer le milieu à une température légèrement

supérieure au point de fusion de ces composés avant de disperser le pigment mélanique dans ce milieu et d'effectuer le broyage.

Le pigment mélanique utilisé conformément à l'invention peut être d'origine naturelle ou synthétique. Les pigments synthétiques sont en particulier des pigments résultant de la polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant à la formule :



(I)

dans laquelle :

R_1 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy(C_1-C_4)carbonyle;

R_4 et R_7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe acyl(C_2-C_4)oxy ou un groupe acyl(C_2-C_4)amino;

R_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe alkyle en C_1-C_4, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl(C_2-C_{14})oxy, un groupe acyl(C_2-C_4)amino ou un groupe triméthylsilyloxy;

R_6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe acyl(C_2-C_4)oxy, un groupe acyl(C_2-C_4)amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl(C_2-C_4)amino;

R_5 et R_6 pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyldioxy;

au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR_8, l'un au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant NHR_8 et deux

au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6; et au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, alors un seul radical parmi R_4 à R_7 représente NHR_8 ou OZ, les autres radicaux représentant un groupe alkyle en C_1-C_4;

le radical R_8 du groupement NHR_8 désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4, et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14}, un groupe alkyle en C_1-C_4, ou un groupe triméthylsilyle,

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

Les composés indoliques de formule (I) ci-dessus, sont choisis parmi le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy-indole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthyl indole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N,ß-hydroxyéthyl aminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6-ß-hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino

2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxy-indole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés.

Les composés indoliques particulièrement préférés sont : le 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le bromhydrate de 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 7-aminoindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 2,3-diméthyl 5-méthoxy 6-hydroxyindole.

La polymérisation oxydante des composés de formule (I) peut s'effectuer en milieu aqueux, eau/solvant(s), ou solvant(s) à l'air, en présence ou non d'un agent alcalin et/ou d'un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène, de préférence en présence d'un agent alcalin tel que l'ammoniaque ou en présence d'ions iodure, l'iodure étant de préférence un iodure de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

L'oxydation du composé de formule (I) peut également être effectuée en utilisant l'acide periodique et ses sels hydrosolubles et dérivés, les permanganates et bichromates, tels que de sodium ou de potassium, l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium, le nitrite de sodium et des oxydants organiques choisis parmi les ortho- et parabenzoquinones, les ortho- et parabenzoquinones mono- ou diimines, les 1,2- et 1,4-naphtoquinones, les 1,2- et 1,4-naphtoquinones mono- ou diimines telles que décrites dans la demande EP-A-0376 776. Le sel d'acide periodique préféré est le periodate de sodium.

Il est possible d'activer les agents oxydants par un modificateur de pH.

Le procédé de polymérisation oxydante préféré met en oeuvre le peroxyde d'hydrogène en présence d'ammoniaque. Cette réaction d'oxydation s'effectue généralement à une température de l'ordre de 20°C à 100°C, et de préférence 60°C à 90°C.

La réalisation de la polymérisation oxydante s'effectue de préférence en introduisant le composé indolique de formule (I) dans un milieu aqueux, ou dans un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants

pouvant contenir jusqu'à 95% de solvant ou encore dans un ou plusieurs solvants anhydre(s), c'est-à-dire contenant moins de 1% d'eau.

Parmi les solvants utilisables, on peut citer les alcools inférieurs en C_1-C_4 tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tert.-butylique, les alkylèneglycols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les alkyléthers d'alkylèneglycols tels que les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, et des esters tels que le lactate de méthyle. Le milieu solvant préféré est un milieu hydroalcoolique contenant de 1 à 10% d'alcool éthylique.

Suivant les procédés, on laisse l'oxydant et le composé indolique de formule (I) en contact pendant quelques minutes à quelques jours.

Les agents alcalinisants sont de préférence choisis parmi l'hydroxyde de sodium, les carbonates alcalins ou l'ammoniaque, dans des proportions comprises entre 5×10^{-4} % à 10% en poids par rapport au poids de la composition soumise à l'oxydation.

Lorsqu'on utilise un iodure en présence de peroxyde d'hydrogène, on utilise de préférence l'iodure de sodium ou de potassium à une concentration comprise entre 1 et 6%.

Le pigment coloré résultant de la polymérisation oxydante est obtenu sous forme insoluble. Il est isolé par filtration ou centrifugation. Afin d'éliminer les traces de composé de formule (I) n'ayant pas réagi, on peut rincer le pigment à l'eau avant ou après filtration ou centrifugation.

Dans le cas où l'on met en oeuvre un procédé de polymérisation oxydante à l'air, il est également possible d'isoler le pigment par lyophilisation.

On obtient ainsi un pigment ayant une granulométrie de 100-150 µm qui est alors broyé par voie classique comme indiqué ci-dessus jusqu'à ce que sa granulométrie soit de l'ordre de 15 à 20 µm.

Selon l'invention, les composés utilisés dans le milieu de broyage en temps que phase liquide constituent également le milieu dans lequel est dispersé le pigment mélanique finement broyé. Ils sont choisis

parmi les composés cités ci-dessus, et de préférence :

- pour les mono-alcools linéaires ou ramifiés, parmi le dodécanol ou l'alcool oléique;

- pour les polyols linéaires ou ramifiés, parmi le propylèneglycol ou la glycérine;

- pour les alcools cyclo-aliphatiques, on choisira le cyclohexanol;

- pour les alcools aromatiques, parmi l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique;

- pour les esters, parmi les myristate et palmitate d'isopropyle, les triglycérides d'acides gras en C_8-C_{12} tels que le produit dénommé MIGLYOL, la trioléine, le stéarate d'octyle, les benzoates d'alcools gras tels que le produit dénommé FINSOLV, vendu par la Société FINETEX, le tétracaprylate/caprate de pentaérythritol, le tétraisostéarate de pentaérythritol;

- pour les silicones, parmi les polyorganosiloxanes se présentant sous forme d'huile. Ce sont plus particulièrement des polyalkylsiloxanes, des polyarylsiloxanes, des polyalkylarylsiloxanes, des gommes et résines de silicone en mélange avec des silicones volatiles, des polyorganosiloxanes modifiés par des groupements oxyéthylénés et/ou oxypropylénés.

Le pigment mélanique est généralement présent dans la dispersion finale obtenue dans des concentrations comprises entre 5 et 50% en poids et de préférence entre 15 et 35% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition qui constitue un objet de l'invention se présente sous forme d'une dispersion, comportant au moins 75% de particules ayant une granulométrie inférieure à 10 µm et de préférence au moins 85% de ces particules ont une granulométrie inférieure à 5 µm, dans le milieu défini ci-dessus.

Cette dispersion est particulièrement stable dans le temps, en particulier sa granulométrie reste constante. On n'observe pas de phénomène de réagglomération.

La composition présente par ailleurs l'avantage de pouvoir être utilisée directement et telle quelle dans des compositions cosmétiques, sans qu'il soit nécessaire de rajouter des conservateurs.

Cette dispersion peut constituer le pigment noir prépondérant dans les compositions cosmétiques.

Elle peut plus particulièrement être utilisée dans les compositions de maquillage (mascaras, eye-liners, fards à paupières ou fards à joues, fonds de teint, rouges à lèvres, vernis à ongles, poudres), dans des compositions solaires ou dans des compositions de coloration des cheveux.

Ces compositions peuvent se présenter sous forme de lotions plus ou moins épaissies, d'émulsions (lait ou crème), de stick ou de poudre. Dans ces compositions, la concentration en pigments mélaniques, dont au moins 75% des particules ont une granulométrie inférieure à 10 microns et de préférence 85% ont une granulométrie inférieure à 5 microns, est comprise entre 0,001 et 20% en poids.

La dilution de la dispersion de pigment mélanique définie ci-dessus, même dans un milieu aqueux, n'en modifie pas sa qualité en ce sens que la granulométrie reste sensiblement constante sans qu'il y ait de réagglomération et/ou de sédimentation.

Lorsque les compositions sont utilisées pour le maquillage de la peau, des cils et des sourcils, elles peuvent se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse et en particulier sous forme de dispersions lipophile, hydrophile ou hydrophile/lipophile, contenant dans l'une ou l'autre des phases ou dans les deux, les particules définies ci-dessus.

Ces compositions présentent l'avantage d'être particulièrement stables et de présenter une bonne innocuité.

Lorsque les compositions sont utilisées pour la protection de l'épiderme humain contre le rayonnement UV, elles constituent des compositions dites "solaires" et elles se présentent généralement sous forme de dispersions dans des solvants ou des corps gras, ou encore sous forme d'émulsions telles que crèmes et laits, de pommades, de gels, de bâtonnets solides ou de mousses aérosols.

Lorsqu'elles sont utilisées sous forme d'émulsions, elles peuvent contenir en outre des agents tensio-actifs bien connus dans l'état de la technique, tels que des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, cationiques ou amphotères.

Les compositions de maquillage et les compositions solaires peuvent également contenir des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des filtres solaires, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des agents anti-oxydants, des charges, des séquestrants, des agents de traitement tels que des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants, en plus du milieu utilisé pour le broyage et qui constitue le milieu de la dispersion.

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

Les huiles sont en particulier 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 cires sont choisies notamment parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse et on peut citer les cires d'abeilles, les cires de Carnauba, de Candellila, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines, les cires de silicone.

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir en plus des pigments mélaniques, d'autres pigments généralement utilisés en cosmétique, notamment des pigments nacrés et/ou nacrants permettant de varier les colorations susceptibles d'être obtenues ou d'augmenter la protection vis-à-vis du rayonnement ultraviolet. Dans ce dernier cas, on utilise des pigments métalliques tels que les oxydes de titane, de zinc, de cérium ou de zirconium.

On utilise préférentiellement des "nanopigments", de granulométrie inférieure à 100 nm et de préférence comprise entre 5 et 50 nm. Les nanopigments peuvent être enrobés ou non enrobés.

L'invention a également pour objet un procédé de maquillage de la peau, de protection de l'épiderme humain contre les effets néfastes des rayonnements UV ou de coloration des cheveux, mettant en oeuvre les compositions comportant au moins en partie la dispersion de pigments

mélaniques telle que définie ci-dessus.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE PREPARATION DE LA DISPERSION

EXEMPLE DE PREPARATION 1

A) PREPARATION DU PIGMENT MELANIQUE SYNTHETIQUE

On dissout, dans 5 litres d'eau, 500 g de 5,6-dihydroxyindole. On ajoute 5 ml d'ammoniaque en solution à 20% et on porte le tout à 80°C. On additionne à cette température le mélange constitué de 390 ml d'eau et de 470 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 50%, en deux heures. Le chauffage est maintenu deux heures supplémentaires après la fin de l'addition.

Le précipité noir est essoré puis lavé à l'eau. Le produit est séché sous vide. On isole 498 g de pigment.

B) PRE-BROYAGE

Le pigment préparé plus haut A) se présente sous forme de particules grossières allant jusqu'à un diamètre de 600 microns.

Ce pigment dans un premier temps est broyé tel quel dans un broyeur à broche de type ALPINE, type 63 C.

A la sortie du broyeur, le pigment présente une courbe de distribution de taille des particules centrée aux environs de 20 microns, suivant des mesures faites sur un appareil MALVERN Mastersizer SB-OB.

Le pigment est alors prêt au broyage.

C) PREPARATION DE LA DISPERSION

Le pigment pré-broyé, suivant l'étape B), est broyé dans un broyeur de type DYNOMILL-KDL-Spécial, dont les billes sont en oxyde de zirconium de diamètre 1 à 1,25 mm.

La charge pour le broyage est composée de :

- Pigment 300 g
- Phase liquide 700 g
- Billes d'oxyde de zirconium 1 kg

Le broyage est conduit à la température ambiante, pendant 7 heures, dans les différents milieux indiqués ci-après.

EXEMPLES DE PREPARATIONS	1	2
PIGMENT OBTENU A L'ETAPE B	30	30
PROPYLENEGLYCOL	70	
TRIGLYCERIDE D'ACIDE CAPRIQUE-CAPRYLIQUE VENDU PAR HULS SOUS LA DENOMINATION MIGLYOL 812		70

EXEMPLE DE PREPARATION 3

On opère comme pour les exemples 1 et 2 ci-dessus en utilisant comme liquide de dispersion de l'huile de vaseline. On obtient une dispersion fine et stable de couleur noire.

EXEMPLE D'APPLICATION 1

PREPARATION D'UN MASCARA

La composition du mascara est :

- Stéarate de triéthanolamine		7	g
- Cire d'abeilles		4	g
- Cire de carnauba		1	g
- Paraffine		6,5	g
- Colophane		0,7	g
- Dispersion de pigment mélanique dans une phase liquide obtenue selon l'étape C) de l'exemple de préparation 1		4,7	g
- Hydrolysat de kératine, vendu par CRODA sous la dénomination KERASOL		2,0	g
- Gomme arabique		0,5	g
- Conservateur	qs		
- Eau purifiée	qsp	100	g

Le stéarate de triéthanolamine, les cires, la paraffine et la colophane sont chauffés à 85°C, puis on y introduit la dispersion du pigment mélanique.

La phase aqueuse contenant le reste de la formule est chauffée séparément à 85°C, puis les deux phases sont mélangées.

Pour ces préparations, on utilise les dispersions de pigment préparées selon les exemples 1 à 3 ci-dessus.

L'exemple 1a) contient la dispersion mélanique dans le propylène glycol de l'exemple de préparation 1.

L'exemple 1b) contient la dispersion de pigment mélanique dans le Miglyol 812 de l'exemple de préparation 2.

Les mascaras des exemples 1a) et 1b) sont de couleur noire. L'examen au microscope met en évidence une dispersion fine et régulière. Le maquillage des cils est facile. Les cils sont épaissis et bien séparés. Le maquillage présente une bonne tenue.

EXEMPLE D'APPLICATION 2

PREPARATION D'UN MASCARA

On prépare la composition suivante :

- Cire de Carnauba		5	g
- Cire de Candelilla		5	g
- Alcool éthylique		3	g
- Montmorillonite		6	g
- Dispersion à 25% d'un pigment mélanique dispersé dans l'huile de vaseline selon l'exemple de préparation 3		3,5	g
- Talc		10	g
- Isoparaffine	qsp	100	g

Le mode opératoire est le suivant :

On chauffe les cires à 80°C. On ajoute le talc et la dispersion de pigments mélaniques. On incorpore ensuite la Montmorillonite et une partie de l'isoparaffine. A environ 40°C, on introduit l'alcool éthylique et le reste de l'isoparaffine. On passe le tout à la broyeuse. Dans ce cas, on obtient un mascara dit "waterproof" (résistant à l'eau).

REVENDICATIONS

1. Dispersion de pigments mélaniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu choisi parmi :

- les mono-alcools linéaires ou ramifiés comportant au moins 3 atomes de carbone :
- les polyols linéaires ou ramifiés comportant au moins 2 atomes de carbone;
- les alcools cycloaliphatiques saturés ou insaturés comportant au moins 6 atomes de carbone;
- les alcools aromatiques comportant au moins 6 atomes de carbone;
- les esters d'acides gras en C_8-C_{22} et d'alcools en C_1-C_6 ou de polyols en C_2-C_6; les esters d'acides aliphatiques en C_1-C_6 ou d'acides aromatiques et d'alcools gras en C_8-C_{22}; les esters d'acides gras en C_8-C_{22} et d'alcools gras en C_8-C_{22}, les esters de polyacides et d'alcools en C_6-C_{22}, les diesters d'acides gras hydroxylés;
- les paraffines linéaires ou ramifiées comportant au moins 8 atomes de carbone;
- les huiles de silicones;

et le mélange de ces différents composés organiques, un pigment mélanique sous forme de particules dont au moins 75% des particules ont une granulométrie inférieure à 10 microns.

2. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'au moins 85% des particules ont une granulométrie inférieure à 5 microns.

3. Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la concentration en pigments mélaniques dans la dispersion est comprise entre 5 et 50% en poids et de préférence entre 15 et 35% en poids par rapport au poids total de la composition.

4. Procédé de préparation d'une dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on introduit dans une phase liquide comprenant un composé choisi parmi :

- un mono-alcool linéaire ou ramifié, comportant au moins 3 atomes de carbone;
- un polyol linéaire ou ramifié, comportant au moins 2 atomes de

carbone;

- un alcool cycloaliphatique saturé ou insaturé, comportant au moins 6 atomes de carbone;

- un alcool aromatique, comportant au moins 6 atomes de carbone;

- un ester d'acide gras en C_8-C_{22} et d'alcool en C_1-C_6 ou de polyol en C_2-C_6; un ester d'acide aliphatique en C_1-C_6 ou d'acide aromatique et d'alcool gras en C_8-C_{22}; un ester d'acide gras en C_8-C_{22} et d'alcool gras en C_8-C_{22}, un ester de polyacide et d'alcool en C_6-C_{22}, un diester d'acide gras hydroxylé;

- une paraffine linéaire ou ramifiée comportant au moins 8 atomes de carbone;

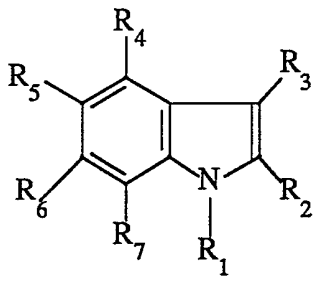
- une huile de silicone;

et le mélange de ces différents composés, un pigment mélanique d'origine naturelle ou synthétique et que l'on procède au broyage en milieu liquide jusqu'à ce qu'au moins 75% des particules aient une granulométrie inférieure à 10 microns et de préférence 85% des particules aient une granulométrie inférieure à 5 microns.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le pigment mélanique introduit dans le milieu de broyage a une granulométrie comprise entre 15 et 20 microns.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé par le fait que l'on utilise un pigment mélanique d'origine naturelle ou synthétique.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on utilise comme pigment mélanique un pigment préparé par polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant à la formule (I) :



(I)

dans laquelle :

R_1 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy(C_1-C_4)carbonyle;

R_4 et R_7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe acyl(C_2-C_4)oxy ou un groupe acyl(C_2-C_4)amino;

R_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe alkyle en C_1-C_4, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl(C_2-C_{14})oxy, un groupe acyl(C_2-C_4)amino ou un groupe triméthylsilyloxy;

R_6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe acyl(C_2-C_4)oxy, un groupe acyl(C_2-C_4)amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl(C_2-C_4)amino;

R_5 et R_6 pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyldioxy;

au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR_8, l'un au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant NHR_8 et deux au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6; et au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, alors un seul radical parmi R_4 à R_7

représente NHR_8 ou OZ, les autres radicaux représentant un groupe alkyle en C_1-C_4;

le radical R_8 du groupement NHR_8 désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4, et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14}, un groupe alkyle en C_1-C_4, ou un groupe triméthylsilyle,

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que les composés indoliques de formule (I) sont choisis parmi :
le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy-indole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthyl indole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N,ß-hydroxyéthyl aminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6-ß-hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxy-indole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé par le fait que l'on introduit la dispersion contenant le pigment mélanique à broyer dans un broyeur à billes.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisé par le fait qu'on utilise un broyeur à billes utilisant des billes d'oxyde de zirconium, des billes de verre ou du sable.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisé par le fait que la composition soumise au broyage contient 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition de pigments mélaniques.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, caractérisé par le fait que la température de broyage est comprise entre la température ambiante et 110°C suivant que le milieu utilisé pour le broyage est solide ou non à température ambiante.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisé par le fait que les mono-alcools linéaires ou ramifiés sont choisis parmi le dodécanol, l'alcool oléique; les polyols linéaires ou ramifiés sont choisis parmi le propylèneglycol ou la glycérine; l'alcool cycloaliphatique est le cyclohexanol; les alcools aromatiques sont choisis parmi l'alcool benzylique ou l'alcool phényléthylique; les esters sont choisis parmi les myristate et palmitate d'isopropyle, les triglycérides d'acides gras en C_8-C_{12}, la trioléine, le stéarate d'octyle, les benzoates d'alcools gras, le tétracaprylate/caprate de pentaérythritol, le tétraisostéarate de pentaérythritol; les silicones sont des polyorganosiloxanes se présentant sous forme d'huile.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que les silicones sont des polyalkylsiloxanes, des polyarylsiloxanes, des polyalkylarylsiloxanes, des gommes et résines de silicone en mélange avec des silicones volatiles, des polyorganosiloxanes modifiés par des groupements oxyéthylénés et/ou oxypropylénés.

15. Dispersion obtenue par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 4 à 14.

16. Utilisation de la dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 15, pour la préparation de compositions de maquillage, de compositions solaires ou de compositions de coloration

des cheveux.

17. Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins en partie une dispersion telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou 15, dans un milieu cosmétiquement acceptable.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait qu'elle comprend des pigments mélaniques sous forme de particules dont au moins 75% des particules ont une granulomérie inférieure à 10 microns et de préférence 85% ont une granulométrie inférieure à 5 microns dans des proportions comprises entre 0,001 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 et 18, destinée à être utilisée pour le maquillage de la peau, des cils et des sourcils, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 et 18, destinée à la protection de l'épiderme humain contre le rayonnement UV, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de suspension dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsions, de pommades, de gels, de bâtonnets solides, de mousse aérosols.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 et 18, caractérisée par le fait qu'elle contient des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des tensio-actifs, des filtres solaires, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des agents anti-oxydants, des charges, des séquestrants, des agents de traitement, des propulseurs, des agents alcalinisants, acidifiants ou d'autres pigments.

22. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait qu'elle contient un nanopigment d'oxyde métallique choisi parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium ou de zirconium, ces nanopigments ayant un diamètre moyen inférieur à 100 nm et sont enrobés ou non-enrobés.

2681329

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

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

N° d'enregistrement national
FR 9111514
FA 463055

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
E	WO-A-9 252 761 (L'OREAL) * le document en entier * ---	1,7,16, 17,20
X	EP-A-0 467 767 (L'OREAL) * le document en entier * ---	1,7,16, 17,20,22
X	GB-A-2 207 153 (L'OREAL) * revendications * ---	1,7,16, 17,20,22
A	EP-A-0 441 689 (L'OREAL) * revendications; exemples 1,2 * ---	1,7,16, 17
A	EP-A-0 386 680 (L'OREAL) * le document en entier * ---	1,16,17
A	WO-A-9 001 919 (THE GILLETTE COMP.) * le document en entier * ---	1,7,16, 17
A	EP-A-0 313 380 (L'OREAL) * le document en entier * ---	1,7,16, 17
A	EP-A-0 042 816 (CIBA-GEIGY AG) * le document en entier * -----	7,9-11

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

A61K
C09B

Date d'achèvement de la recherche
24 JUIN 1992

Examinateur
COUCKUYT P.J.R.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)