

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 12.07.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.01.02 Bulletin 02/03.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : CANDAU DIDIER et FORESTIER
SERGE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COMPRENANT AU MOINS UN FILTRE UV ET UN SEL DE FLAVYLIUM NON SUBSTITUE EN
POSITION 3 POUR LA COLORATION DE LA PEAU ET UTILISATIONS.

⑤⑦ La présente invention se rapporte à des compositions
cosmétiques et/ou dermatologiques destinées à la colora-
tion artificielle de la peau, caractérisées par le fait qu'elles
comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable,
au moins un composé capable de filtrer le rayonnement ultra
violet et au moins un composé du type sel de flavylum, non
substitué en position 3, et substitué par au moins un radical
hydroxyle ou alcoxy, obtenu par voie de synthèse ou à partir
d'un extrait végétal le contenant ou bien encore à partir d'un
extrait végétal enrichi le contenant.

L'invention concerne également les applications de ces
compositions à la coloration de la peau.



COMPOSITIONS COMPRENANT AU MOINS UN FILTRE UV ET UN SEL DE FLAVYLIUM NON SUBSTITUE EN POSITION 3 POUR LA COLORATION DE LA PEAU ET UTILISATIONS

5

La présente invention se rapporte à des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques destinées à la coloration artificielle de la peau, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, un composé capable de
10 filtrer le rayonnement ultra violet et au moins un composé du type sel de flavylum, non substitué en position 3, et substitué par au moins un radical hydroxyle ou alcoxy, obtenu par voie de synthèse ou à partir d'un extrait végétal le contenant ou bien encore à partir d'un extrait végétal enrichi le contenant.

15 L'invention concerne également les applications de ces compositions à la coloration de la peau.

De nos jours, il est important d'avoir bonne mine et une peau bronzée est toujours signe de bonne santé. Cependant, le bronzage naturel n'est pas toujours souhaitable dans la
20 mesure où il nécessite des expositions prolongées aux rayonnements UV, en particulier aux rayonnements UV-A qui provoquent le brunissement de la peau mais en contrepartie 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. Il est donc souhaitable de trouver une alternative au bronzage naturel qui soit compatible avec les
25 exigences de telles peaux.

La plupart des produits cosmétiques destinés au bronzage artificiel de la peau sont à base composés mono ou polycarbonylés permettant, par interaction avec les acides aminés de la peau, la formation de produits colorés.

30

A cet effet, on sait que la dihydroxyacétone, ou DHA, est un produit particulièrement intéressant qui est couramment utilisé en cosmétique comme agent de bronzage artificiel de la peau ; appliqué sur cette dernière, notamment sur le visage, il permet d'obtenir un effet de bronzage ou de brunissage d'apparence semblable à celui qui peut résulter d'une
35 exposition prolongée au soleil (bronzage naturel) ou sous une lampe UV.

Un inconvénient de la DHA est la lenteur avec laquelle la coloration se développe : il faut en effet compter plusieurs heures (3 à 5 heures en général) pour que soit révélée la coloration..

40

De plus, la DHA présente une fâcheuse tendance, plus ou moins prononcée selon la nature du milieu dans lequel elle est formulée, à se dégrader au cours du temps, cette dégradation se traduisant généralement à terme par un jaunissement non souhaitable des compositions qui la contiennent. Un tel phénomène fait que l'activité de la DHA, et en
45 particulier son aptitude à colorer la peau, peut être diminuée au moment de l'application de ces compositions sur la peau. Ainsi, l'intensité de la coloration, la tenue de la coloration dans le temps obtenues sur la peau peuvent apparaître comme encore insuffisantes.

50 Ainsi, on est toujours à la recherche de nouveaux composés et de nouvelles compositions permettant de conférer artificiellement à la peau une coloration proche du bronzage naturel d'une manière simple, efficace, rapide et sans risque. On cherche également à obtenir une coloration plus homogène et plus tenace.

Les colorants anthocyaniques sont connus depuis longtemps comme colorants alimentaires et pharmaceutiques. Ces anthocyanes sont présents dans la nature sous forme d'hétérosides appelés anthocyanosides et de génines, appelées anthocyanidines. Ces anthocyanes sont des dérivés du phényl-2-benzopyrylium ou flavylum et sont notamment présents dans la plante sous forme de sels. Les anthocyanes sont des composés de teinte rouge, violette ou bleue qui colorent généralement les fleurs, les fruits et parfois les feuilles. La couleur observée dépend à la fois de la structure de la génine majoritaire et des conditions du milieu où se trouvent les colorants anthocyaniques.

Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la coloration artificielle de la peau, la Demanderesse a maintenant découvert que l'association au moins un agent filtrant les radiations UV, organique ou minéral et d'un ou plusieurs composés particuliers du type sel de flavylum non substitué en position 3 permettait de conférer immédiatement après l'application sur la peau du produit une coloration artificielle proche du bronzage naturel. De plus, ladite association permet d'obtenir par rapport à un autobronzant du type carbonylé tel que la DHA une nuance plus homogène et plus tenace.

La présente invention a donc pour objet une nouvelle composition cosmétique et/ou dermatologique, destinée à la coloration artificielle de la peau proche du bronzage naturel, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un agent filtrant les radiations UV, organique ou minéral et au moins un composé du type sel de flavylum, non substitué en position 3, et substitué par au moins un radical hydroxyle ou alcoxy, obtenu par voie de synthèse ou à partir d'un extrait végétal le contenant ou bien encore à partir d'un extrait végétal enrichi.

La présente invention a encore pour objet l'utilisation nouvelle de l'association d'au moins un agent filtrant les radiations UV, organique ou minéral et d'au moins un composé du type sel de flavylum, non substitué en position 3, et substitué par au moins un radical hydroxyle ou alcoxy, obtenu par voie de synthèse, ou à partir d'un extrait végétal, ou d'un extrait végétal enrichi, dans des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques dans le but de conférer à la peau une coloration artificielle proche du bronzage naturel.

La présente invention a également pour objet un procédé de coloration artificielle proche du bronzage naturel de la peau, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur celle-ci une quantité efficace de l'association d'au moins un agent filtrant les radiations UV, organique ou minéral et d'au moins un composé du type sel de flavylum, non substitué en position 3, et substitué par au moins un radical hydroxyle ou alcoxy, obtenu par voie de synthèse, ou à partir d'un extrait végétal, ou d'un extrait végétal enrichi ; à partir d'une composition cosmétique.

Les compositions et les utilisations conformes à l'invention permettent d'obtenir une coloration artificielle proche du bronzage naturel en un laps de temps court. Ainsi, on obtient une coloration immédiate qui permet une visualisation de l'application et par conséquent une meilleure homogénéité dans l'étalement de la composition sur la peau et donc de la coloration qui en résulte. De plus, la coloration artificielle obtenue sur la peau selon l'invention est proche du bronzage naturel.

Au sens de la présente invention, on entendra, par « composition destinée à la coloration artificielle de la peau », une formulation ayant une affinité particulière pour la peau lui permettant de conférer à cette dernière une coloration durable, non-couvrante (à savoir n'ayant pas tendance à opacifier la peau) et qui ne s'élimine ni à l'eau ni à l'aide d'un solvant, et qui résiste à la fois au frottement et au lavage par une solution contenant des

tensioactifs. Une telle coloration durable se distingue donc de la coloration superficielle et momentanée apportée par exemple par un produit de maquillage.

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

Les compositions conformes à la présente invention conduisent en général au bout de 30 minutes après application sur une peau claire à raison de $2\text{mg}/\text{cm}^2$ à un assombrissement caractérisé dans le système de mesure colorimétrique (L^* , a^* , b^*) par un ΔL^* allant de -0,5 à -20. De façon plus préférentielle, ΔL^* variera de -0,5 à -15.

15 Les compositions conformes à la présente invention apportent au bout de 30 minutes après application sur la peau à raison de $2\text{mg}/\text{cm}^2$ une coloration sur une peau claire qui est définie dans le système de mesure colorimétrique (L^* , a^* , b^*), par un rapport $\Delta a^*/\Delta b^*$ allant de 0,5 à 3 et encore plus particulièrement de 0,8 à 2.

20 Selon la présente invention, on entend « par peau claire », des peaux non bronzées dont on peut définir les caractéristiques colorimétriques par leur angle ITA tel que défini dans la publication de A. Chardon et al. « Skin Colour Typology and Suntanning Pathways » et présentée au 16th IFSCC congress oct 8-10 1990 de New-York, et in *Int. J. Cosm Sci* 13 191-208 (1991). Les peaux claires telles que définies dans cette classification ont un angle ITA compris entre 35 et 55.

25 Dans le système de mesure colorimétrique (L^* , a^* , b^*) :

L^* représente la luminance ou clarté, a^* représente l'axe rouge-vert ($-a^*$ = vert, $+a^*$ = rouge) et b^* représente l'axe jaune-bleu ($-b^*$ =bleu, $+b^*$ =jaune). Ainsi, a^* et b^* expriment la nuance de la peau.

30

ΔL^* traduit l'assombrissement de la couleur : plus le ΔL^* est négatif, plus la couleur s'est assombrie avec :

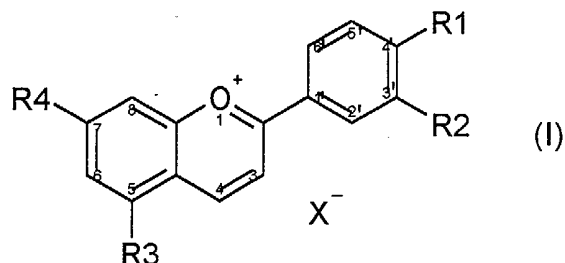
$$\Delta L^* = L^* \text{ peau non colorée} - L^* \text{ peau colorée}$$

35 Le rapport $\Delta a^*/\Delta b^*$ traduit l'équilibre rouge/jaune et donc la nuance avec :

$$\Delta a^* = a^* \text{ peau non colorée} - a^* \text{ peau colorée}$$

$$\Delta b^* = b^* \text{ peau non colorée} - b^* \text{ peau colorée}$$

40 Parmi les composés du type sel de flavylum non substitués en position 3 conformes à l'invention, on utilisera de préférence ceux répondant à la formule (I) suivante :



45 formule (I) dans laquelle :

- R₁ désigne un radical OH ou alcoxy en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,
- R₂, R₃, R₄, identiques ou différents, désignent H ou R₁, étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁ à R₄ désigne OH,

5 - X⁻ est un anion organique ou minéral et de préférence un dérivé d'acide minéral tel que par exemple un halogénure comme bromure ou chlorure ou bien un dérivé d'un acide organique comme par exemple acétate, borate, citrate, tartrate, lactate, bisulfate, sulfate, phosphate.

10 Les composés de formule (I) particulièrement préférés selon la présente invention sont choisis dans le groupe de ceux pour lesquels, dans la formule (I), R₁ désigne OH ou OCH₃.

On peut citer notamment parmi eux, les chlorures des composés suivants :

- 15 - 4', 5, 7-trihydroxyflavylium, communément dénommé "chlorure d'apigéninidine",
 - 3', 4', 7- trihydroxyflavylium,
 - 4'-hydroxyflavylium,
 - 4', 7-dihydroxyflavylium,
 - 3', 4'-dihydroxyflavylium,
 20 - 3', 4'-dihydroxy-7-méthoxy-flavylium,
 - 3', 4', 5, 7-tétrahydroxyflavinium,
 - 3', 4', 5', 5, 7-pentahydroxyflavinium.

25 Parmi ces composés, le chlorure d'apigéninidine (chlorure de 4', 5, 7-trihydroxyflavylium) et le chlorure de 3', 4', 7- trihydroxyflavylium sont encore plus particulièrement préférés.

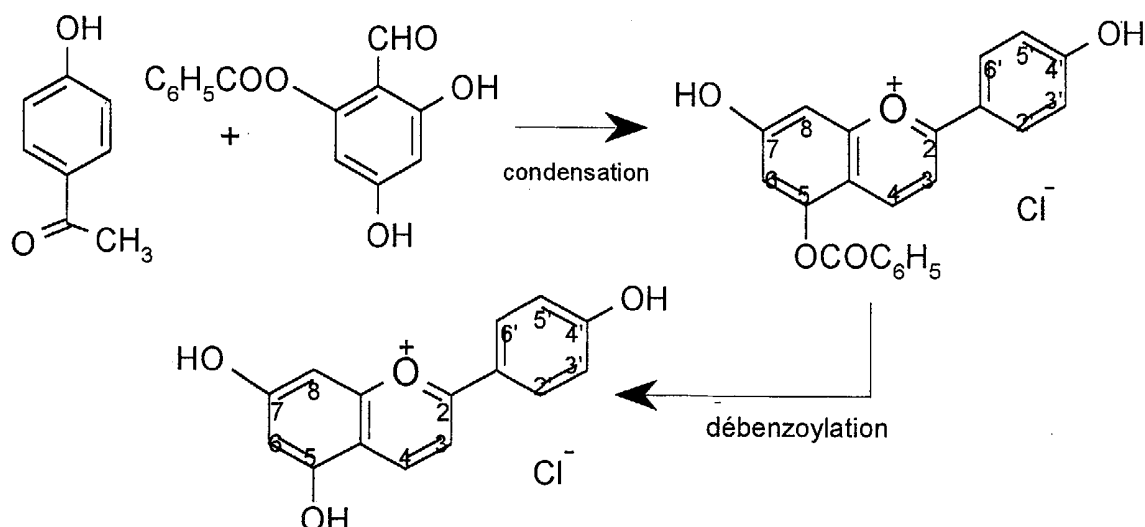
30 Une forme particulière de l'invention consiste à utiliser le chlorure d'apigéninidine sous forme d'un extrait végétal, aisément préparé par extraction, et isolé, à partir de feuilles de Sorghum caudatum selon les procédés décrits dans les brevets CN 1064284A et CN1035512C ou toutes autres variantes de ces procédés .

35 Il peut aussi être extrait des tiges, des graines, ou des feuilles de Sorghum Bicolor, des pétales de Gesneria Fulgens, ainsi que des espèces Blechum Procerum et Sorgho en association avec du Colletotrichum Graminicola.

40 Une forme particulièrement préférée de l'invention est un extrait provenant des feuilles de Sorghum Bicolor obtenu par une extraction hydro-alcoolique en milieu acide à une température d'extraction allant de 30 à 40°C avec un rapport volume de solvant / masse de feuilles de Sorghum Bicolor allant de 10 à 30. Ledit extrait végétal de Sorghum titre environ 20 à 30% en poids de chlorure d'apigéninidine.

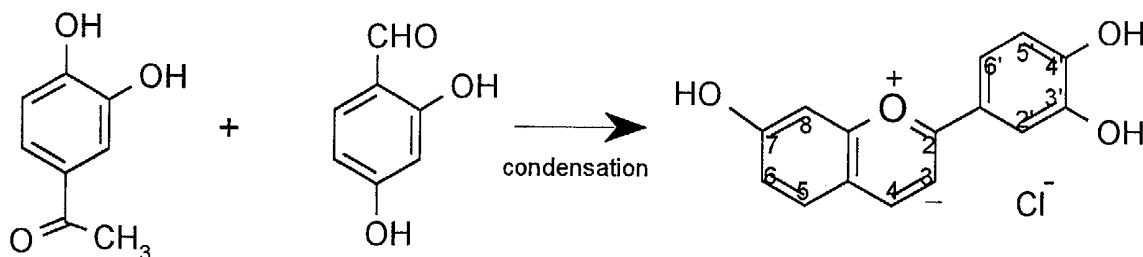
45 Les composés du type sel de flavylium, non substitués en position 3, et substitués par au moins un radical hydroxyle ou alcoxy, selon l'invention, peuvent être facilement obtenus par voie de synthèse, et à faible coût, notamment par la méthode bien connue de R. Robinson et D. Pratt J. Chem. Soc. 745 (1923). Ladite méthode implique de condenser une orthohydroxybenzaldéhyde ou ses dérivés de substitution sur une acétophénone ou ses dérivés de substitution, pour obtenir, en choisissant les substituants, les composés de formule (I) désirés.

50 En prenant comme exemple le chlorure d'apigéninidine (chlorure de 4', 5, 7-trihydroxyflavylium), le schéma de synthèse (i) peut être le suivant :



En prenant comme exemple le chlorure de 3', 4', 7- trihydroxyflavylium, le schéma de synthèse (ii) peut être le suivant :

5



Diverses voies de synthèses, bien connues dans l'art antérieur, conduisent à l'apigéninidine.

Une méthode consiste, par exemple, à préparer, dans une première étape, la triméthylapigéninidine, par condensation du 4,6-diméthoxy-2-hydroxybenzaldéhyde commercial sur la 4-méthoxyacétophénone commerciale à 0°C en milieu éther anhydre, et saturation par HCl anhydre, pour obtenir après filtration un précipité rouge-orangé de triméthylapigéninidine. Dans une seconde étape, à hydrolyser la triméthylapigéninidine obtenue à l'étape précédente en chlorure d'apigéninidine, la réaction s'effectuant en milieu HI et phénol et AgCl en solution dans le méthanol. Une telle méthode de synthèse est décrite par R. Robinson et A. Robertson dans J. Chem. Soc. 1951 (1926) et 2196 (1927).

Une autre méthode consiste à condenser le 2, 4, 6-trihydroxybenzaldéhyde sur la 4-hydroxyacétophénone à 0°C en milieu solvant anhydre (acétate d'éthyle par exemple), et saturation par HCl anhydre, pour obtenir le chlorure d'apigéninidine. Une telle méthode est décrite par R. Robinson et A. Robertson dans J. Chem. Soc. 1528 (1928).

Une autre méthode de préparation du chlorure d'apigéninidine consiste à réduire une flavone, la naringénine, ou son dérivé triacétylé, par NaBH_4 , puis à oxyder le produit obtenu par le chloranil (tétrachloro-1,4-benzoquinone). Ladite méthode est décrite par J. G. Sweeny et G. A. Iacobucci dans la revue Tetrahedron 33 2923-2927 (1977).

La méthode la plus particulièrement préférée, selon la présente invention, consiste à condenser le 2,4-dihydroxy-6-benzoyloxybenzaldéhyde sur la 4-hydroxyacétophénone à 0°C en milieu acétate d'éthyle anhydre, à saturer par HCl anhydre, puis à débenzoyler le produit obtenu par la soude, afin d'obtenir le chlorure d'apigéninidine avec un rendement élevé, suivant le schéma (i) décrit ci-dessus. Ladite méthode est décrite par R. Robinson et J. C. Bell dans J. Chem. Soc. 813 (1934).

La concentration en composé du type sel de flavylum, tel que décrit selon la présente invention, varie de préférence de environ 0,01 à 10%, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les agents filtrants les radiations UV organiques sont actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs) et peuvent être hydrosolubles ou liposolubles ou insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés. Ils sont notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP 933376 119 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP-A-0669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US 5237 071, US 5 166 355, GB-A-2 303 549, DE 197 26 184 et EP-A-893 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 et les oxydes métalliques de fer, de titane, de zinc, de zirconium ou de cérium.

Comme exemples de filtres solaires complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer :

l'acide p-aminobenzoïque,
le p-aminobenzoate oxyéthyléné (25mol),
le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,
le p-aminobenzoate d'éthyle N-oxypropyléné
le p-aminobenzoate de glycérol,
le salicylate d'homomenthyle,
le salicylate de 2-éthylhexyle vendu notamment sous le nom »NEO HELIOPAN OS « par HAARMANN et REIMER,
le salicylate de triéthanolamine,
le salicylate de 4-isopropylbenzyle,
le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane vendu notamment sous le nom « Parsol 1789 » par HOFFMANN LAROCHE,
le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,
le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle vendu notamment sous le nom « Parsol MCX » par HOFFMANN LAROCHE,
le diisopropyl cinnamate de méthyle,
le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle,
le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine,
l'antranilate de menthyle,
le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate ou octocrylène vendu notamment sous le nom « UVINUL N539 » par BASF,
l'éthyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate ou étocrylène, vendu notamment sous le nom « UVINUL N35 » par BASF,
l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels , vendu notamment sous le nom « EUSOLEX 232 » par MERCK,
le 3-(4'-triméthylammonium)-benzylidène-bornan-2-on-méthylsulfate,

- le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone ou oxybenzone, vendu notamment sous le nom « UVINUL M40 » par BASF,
 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,
 le 2,4-dihydroxybenzophénone,
 5 le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,
 le 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone,
 le 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,
 le 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,
 l'acide α -(2-oxoborn-3-ylidène)-tolyl-4-sulfonique et ses sels solubles
 10 le 3-(4'-sulfo)benzylidène-bornan-2-one et ses sels solubles,
 le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK,
 le 3-benzylidène-d,l-camphre,
 l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels solubles vendu
 15 sous le nom « MESORYL SX » par CHIMEX,
 l'acide urocanique,
 la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine, vendue notamment
 sous le nom « UVINUL T150 » par BASF,
 la 2-[(p-(tertobutylamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-
 20 triazine,
 la 2,4-bis-{[4-2-éthyl-hexyloxy]-2-hydroxy-phenyl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ;
 le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl] benzyl-acrylamide,
 l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylen-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels solubles.
 le 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] , sous
 25 forme solubilisée ou sous forme insoluble micronisée, tel que le produit vendu sous le nom
 MIXXIM BB/100 par FAIRMOUNT CHEMICAL ou le produit sous forme insoluble
 micronisée vendu sous le TINOSORB M par CIBA GEIGY,
 le 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(méthyl)phénol] vendu notamment sous
 le nom MIXXIM BB/200 par le société FAIRMOUNT CHEMICAL , sous forme solubilisée
 30 ou sous forme insoluble micronisée,
 les polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate
 les polyorganosiloxanes à fonction benzotriazole tel que le Drometrizole Trisiloxane
 vendu sous le nom Silatrizole par RHODIA CHIMIE , ainsi que leurs mélanges.
- 35 Les filtres UV organiques plus préférentiels sont choisis parmi :
 - le salicylate de 2-éthylhexyle ,
 - le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
 - le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle
 - le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate
 40 - l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels
 - l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylen-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels solubles.
 - le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone ou oxybenzone
 - le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,
 - le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre
 45 - l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels solubles
 - la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,
 - le 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] sous
 forme solubilisée ou sous forme micronisée insoluble,
 - le drometrizole trisiloxane et leurs mélanges
 50
- Les agents filtrants les radiations UV minéraux sont en général des pigments ou bien
 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 enrobés ou
 non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé
 55 sous forme rutil et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous

des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

5

Les agents filtrants les radiations conformes à l'invention sont généralement présents dans les compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,2 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

10

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, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

20

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.

25

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 Finetex, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés; siliconées (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes.

35

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

40

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

45

Selon une forme particulièrement préférée, les compositions selon l'invention contiennent au moins 20% en poids par rapport au poids de la composition d'un ou plusieurs solvants polyhydroxylés. 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. Et plus particulièrement, les compositions selon l'invention contiennent un mélange d'au moins trois solvants polyhydroxylés différents et encore plus particulièrement un mélange constitué de propylène glycol, de butylène glycol, et de dipropylène glycol.

50

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthyl cellulose.

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 à l'association conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

5

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.

10

Cette composition peut 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, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

15

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

20

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).

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

25

EXEMPLE 1 :

30

On prépare un extrait de Sorghum Bicolor titrant à 20-30% de chlorure d'apigéninidine selon le procédé de préparation suivant :

35

un extrait provenant des feuilles de Sorghum Bicolor est obtenu par extraction hydro-alcoolique (éthanol 95°) en milieu acide (0.2% HCl) à une température d'extraction de 35°C avec un rapport volume de solvant / masse de feuilles de Sorghum Bicolor de 15. L'extrait végétal de Sorghum est séché à l'étuve 24 h à 40°C et tamisé à 200 µm.

Le rendement de cette extraction est de 22.42% en matière colorante.

Le titre de l'extrait ainsi obtenu est de 21% en poids de chlorure d'apigéninidine.

40

Cet exemple vise à montrer l'intensité de la coloration obtenue avec un extrait de Sorghum Bicolor associé à un filtre UV conforme à la présente invention ainsi que la rapidité avec laquelle cette coloration se développe par rapport à une composition contenant la DHA seule à titre d'agent de coloration de la peau.

45

La Demanderesse a réalisé les compositions suivantes (les quantités sont exprimées en pourcentage de poids par rapport au poids total de la composition) :

Composition A (hors invention):

5	- Polydiméthyl/méthyl siloxane POE/POP(396/4) (OE/OP 18/18) A 10 % D5	10g
	- Cyclopentadiméthylsiloxane	12.5g
	- Mélange tocophérols naturels/huile de soja	0.1g
	- Dihydroxyacétone (DHA)	4g
	- Chlorure de sodium	2g
	- Propylène glycol	23g
10	- Butylène glycol	5g
	- Dipropylène glycol	10g
	- Eau déminéralisée	32.649g
	- Citrate trisodique	0.542g
15	- Acide citrique	0.209g

Composition B (invention)

20	- Polydiméthyl/méthyl siloxane POE/POP(396/4) (OE/OP 18/18) A 10 % D5	10g
	- Cyclopentadiméthylsiloxane	12.5g
	- Mélange tocophérols naturels/huile de soja	0.1g
	- Eau déminéralisée	35.659g
	- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique)	0.5g
	- Chlorure de sodium	2g
25	- Propylène glycol	23g
	- Butylène glycol	5g
	- Dipropylène glycol	10g
	- Extrait de Sorghum Bicolor tel que préparé ci-dessus	0.5g
	- Citrate trisodique	0.535g
30	- Acide citrique	0.206g

Protocole d'évaluation :

35 Les compositions A et B ont été appliquées à raison de 2 mg/cm² sur une zone de 7 x 4,5 cm² délimitée sur le dos de 6. volontaires dont la couleur de peau caractérisée par l'angle ITA est compris entre 35 et 55.).

40 Les cinq séries de mesures colorimétriques suivantes ont été effectuées à l'aide d'un colorimètre Minolta CR-300 :

- 1°) avant application de la composition,
- 2°) 30 minutes après l'application,
- 3°) 2 heures après application.
- 45 - 4°) 4 heures après application.

50 Les résultats sont exprimés dans le système (L*, a*, b*) dans lequel L* représente la luminance, a* représente l'axe rouge-vert (-a* = vert, +a* = rouge) et b* représente l'axe jaune-bleu (-b* =bleu, +b* =jaune). Ainsi, a* et b* expriment la nuance de la peau.

Pour l'évaluation de l'intensité de la coloration, on s'intéresse à ΔL^* qui traduit l'assombrissement de la couleur : plus ΔL^* est négatif, plus la couleur s'est assombrie avec :

$$\Delta L^* = L^* \text{ peau non colorée} - L^* \text{ peau colorée}$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (I) suivant :

5

Tableau (I) :

	Composition A (comparative) ΔL^*	Composition B (invention) ΔL^*
30 minutes	-0.4	-8.2
2 heures	-1.1	-7
4 heures	-2.5	-6.7

- 10 On constate ainsi que 30 minutes après l'application, la composition A, qui contient à titre d'agent de coloration de la peau, la DHA, n'a conféré qu'une très faible coloration à la peau, puisque la DHA n'a pas encore eu le temps d'agir ($\Delta L^* = -0.4$). En revanche, la composition B selon l'invention a déjà conféré à la peau une coloration significative ($\Delta L^* = -8.2$).

15

REVENDEICATIONS

5 1. Composition cosmétique et/ou dermatologique pour la coloration artificielle de la peau proche du bronzage naturel, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un agent filtrant les radiation UV, organique ou minéral et au moins un composé du type sel de flavylum, non substitué en position 3, et substitué par au moins un radical hydroxyle ou alcoxy, obtenu par voie de synthèse ou à
10 partir d'un extrait végétal le contenant ou bien encore à partir d'un extrait végétal enrichi.

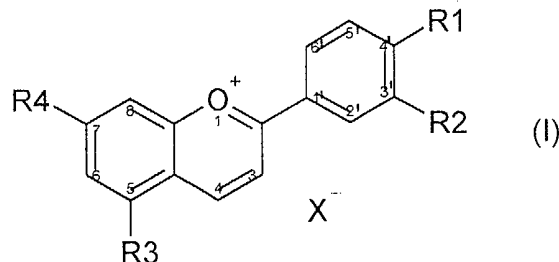
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle conduit au bout de 30 minutes après application sur une peau claire à raison de 2mg/cm² à un assombrissement caractérisé dans le système de mesure colorimétrique L* a* b* par un
15 ΔL^* allant de - 0,5 à -20.

3. Composition selon la revendication 2, où le ΔL^* varie de - 0,5 à -15.

4. Composition selon la revendication 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle produit au bout de 30 minutes après application sur une peau claire à raison de 2mg/cm² une coloration définie dans le système colorimétrique L* a* b* par un rapport $\Delta a^*/\Delta b^*$ allant de 0,5 à 3.
20

5. Composition selon la revendication 3, selon laquelle le rapport $\Delta a^*/\Delta b^*$ varie de 0,8 à 2.
25

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où le composé du type sel de flavylum non substitué en position 3 répond à la formule (I) suivante :



30 dans laquelle :

- R₁ désigne un radical OH ou alcoxy en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,

- R₂, R₃, R₄, identiques ou différents, désignent H ou R₁, étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁ à R₄ désigne OH,

35 - X⁻ est un anion organique ou minéral et de préférence du type halogénure ou dérivé d'un acide organique.

7. Composition selon la revendication 6, où dans la formule (I), R₁ désigne OH ou OCH₃.

40 8. Composition selon la revendication 5 ou 6, où le composé de formule (I) est choisi parmi les chlorures des composés suivants :

- 4', 5, 7-trihydroxyflavylium,

- 3', 4', 7- trihydroxyflavylium,

- 4'-hydroxyflavylium,

45 - 4', 7-dihydroxyflavylium,

- 3', 4'-dihydroxyflavylium,

- 3', 4'-dihydroxy-7-méthoxy-flavylium,
 - 3',4', 5, 7-tétrahydroxyflavinium,
 - 3', 4', 5', 5, 7-pentahydroxyflavinum.
- 5 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'il s'agit du chlorure de 4', 5, 7-trihydroxyflavylium sous forme pure susceptible d'être obtenu par voie de synthèse.
- 10 10. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'il s'agit du chlorure de 4', 5, 7-trihydroxyflavylium, sous forme d'extrait végétal.
- 15 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'extrait végétal est un extrait végétal, obtenu à partir de feuilles de *Sorghum caudatum*, ; de tiges, de graines ou de feuilles de *Sorghum Bicolor* ; des pétales de *Gesneria Fulgens*, ainsi que des espèces *Blechum Procerum* et *Sorgho* en association avec du *Colletotrichum Graminicola*.
- 20 12. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'extrait végétal est un extrait de *Sorghum Bicolor* susceptible d'être obtenu par une extraction hydro-alcoolique acide à une température d'extraction allant de 30 à 40°C avec un rapport volume de solvant / masse de feuilles de *Sorghum Bicolor* allant de 10 à 30.
- 25 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que l'extrait de *Sorghum Bicolor* titre de 20 à 30% en poids de chlorure de 4', 5, 7-trihydroxy sel de flavylium.
- 30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, où la concentration en composé du type sel de flavylium varie de 0,01 à 10%
- 35 15. Composition selon la revendication 14, où la concentration en composé du type sel de flavylium, varie de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 40 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, où le ou les agents filtrant les radiations UV organiques sont hydrosolubles, liposolubles ou insolubles dans les solvants usuels cosmétiques.
- 45 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, où le ou les agents filtrant les radiations UV organiques sont choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés du dibenzoylméthane ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères hydrocarbonés filtres et les silicones filtres
- 50 18. Composition selon la revendication 17, où le ou les agents filtrants les radiations UV organiques sont choisis parmi :
 l'acide p-aminobenzoïque,
 le p-aminobenzoate oxyéthyléné (25mol),
 le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,
 le p-aminobenzoate d'éthyle N-oxypropyléné
 le p-aminobenzoate de glycérol,
 le salicylate d'homomenthyle,
 le salicylate de 2-éthylhexyle
 le salicylate de triéthanolamine,
 le salicylate de 4-isopropylbenzyle,

- le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane
 le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,
 le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle
 5 le diisopropyl cinnamate de méthyle,
 le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle,
 le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine,
 l'anthranilate de menthyle,
 le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate
 10 l'éthyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate
 l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels
 le 3-(4'-triméthylammonium)-benzylidène-bornan-2-on-méthylsulfate,
 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone ou oxybenzone,
 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,
 15 le 2,4-dihydroxybenzophénone,
 le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,
 le 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone,
 le 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,
 le 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,
 20 l'acide α -(2-oxoborn-3-ylidène)-tolyl-4-sulfonique et ses sels solubles
 le 3-(4'-sulfo)benzylidène-bornan-2-one et ses sels solubles,
 le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre
 le 3-benzylidène-d,l-camphre,
 l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels solubles
 25 l'acide urocanique,
 la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,
 la 2-[(p-(tertobutylamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-triazine],
 la 2,4-bis {[4-2-éthyl-hexyloxy]-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ;
 30 le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl] benzyl]-acrylamide,
 l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylène-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels solubles.
 le 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] sous forme solubilisée ou sous forme insoluble micronisée
 le 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(méthyl)phénol] sous forme solubilisée
 35 ou sous forme insoluble micronisée
 les polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate
 les polyorganosiloxanes à fonction benzotriazole ainsi que leurs mélanges.
19. Composition selon la revendication 18, où les filtres UV organiques sont choisis
 40 parmi :
 - le salicylate de 2-éthylhexyle ,
 - le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,
 - le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle
 - le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate
 45 - l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels
 - le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone ou oxybenzone
 - le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre
 - l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels solubles
 - la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,
 50 - le 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] sous forme solubilisée ou sous forme micronisée insoluble,
 - le Drometrizole Trisiloxane et leurs mélanges

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, où le ou les agents filtrant les radiations UV minéraux sont choisis parmi les pigments ou les nanopigments d'oxydes métalliques enrobés ou non.
- 5 21. Composition selon la revendication 16, où le ou les agents filtrant les radiations UV minéraux sont choisis parmi les nanopigments d'oxyde de titane, de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium, enrobés ou non.
- 10 22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, où le ou les agents filtrant les radiations UV sont présents dans des proportions allant de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 23. Composition selon la revendication 22, où le ou les agents filtrant les radiation UV sont présents dans des proportions allant de 0,2 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20 24. composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, contenant au moins 20% en poids par rapport au poids de la composition d'un ou plusieurs solvants polyhydroxylés.
- 25 25. Composition selon la revendication 24, où les solvants polyhydroxylés sont choisis parmi les glycols et les éthers de glycol.
26. Composition selon la revendication 24 ou 25, où les solvants polyhydroxylés sont choisis parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylène glycol ou le diéthylène glycol et leurs mélanges.
- 30 27. Composition selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, contenant un mélange de trois solvants polyhydroxylés différents .
- 35 28. Composition selon la revendication 27, contenant un mélange constitué de propylène glycol, de butylène glycol, et de dipropylène glycol.
- 40 29. Procédé de traitement cosmétique de la peau destiné à lui conférer une coloration artificielle proche du bronzage naturel, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur celle-ci une quantité efficace d'une composition telle que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 28.
- 45 30. Utilisation d'au moins un agent filtrant les radiations UV, organique ou minéral et d'au moins un composé du type sel de flavylum tels que définis à l'une quelconque des revendications précédentes dans des, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques et/ou dermatologiques dans le but de conférer à la peau une coloration artificielle proche du bronzage naturel.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 757 383 A (L'OREAL) 26 juin 1998 (1998-06-26) * le document en entier * ----	1-30	A61K7/48 A61K31/352 A61P17/00
A	DATABASE WPI Week 199929 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1999-338248 XP002164085 & CN 1 209 992 A (ZHANG) * abrégé * ----	1-30	
A	DATABASE WPI Week 198828 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1988-195805 XP002164086 & JP 63 135310 A (LION CORP) * abrégé * ----	1-30	
A	EP 0 024 731 A (THE COCA COLA COMPANY) 11 mars 1981 (1981-03-11) * le document en entier * ----	1-30	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	DATABASE WPI Week 198714 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1987-099079 XP002164100 & JP 62 048611 A (SHISEIDO) * abrégé * -----	1-30	A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 avril 2001		Fischer, J.P.	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C

Numéro de la demande

FA 592691
FR 0009117

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait
l'objet de recherches complètes:
aucune

Revendications ayant fait
l'objet de recherches incomplètes:
1-30

Raison:

Les revendications 1-30 ont trait à une très grande variété de composés (composé de type sel de flavylum non substitué en position 3 et substitué par au moins un radical hydroxyle ou alcoxy, extrait végétal contenant ce type de composé, agent filtrant les radiations UV). Un fondement et/ou un exposé ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces composés revendiqués. Dans le cas présent les revendications manquent à un tel point de fondement qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible.

D'autre part les revendications 2-5 ont trait à un produit défini au moyen du paramètre suivant:

Delta L: caractérisant l'assombrissement de la peau dans un système de mesure colorimétrique.

Le manque de clarté découlant de l'utilisation de ce paramètre est tel qu'une recherche significative et complète est impossible.

Par conséquent la recherche a été effectuée pour les parties des revendications dont l'objet apparaît être clair, fondé et suffisamment exposé, à savoir les exemples, les composés et les extraits de plantes cités dans la description et les revendications et dans l'esprit général de l'invention.