

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C09B 67/54, A61K 7/00, 7/42, 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/25531 (43) Date de publication internationale: 10 novembre 1994 (10.11.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00467 (22) Date de dépôt international: 26 avril 1994 (26.04.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/04960 27 avril 1993 (27.04.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GIACOMONI, Paolo [FR/FR]; 18, boulevard Sadi-Carnot, F-95880 Enghien-les-Bains (FR). MARROT, Laurent [FR/FR]; 2, rue Jean-Monnet, F-93190 Livry-Gargan (FR). MELLUL, Myriam [FR/FR]; 17, allée du Parc de la Bièvre, F-L'Hay-les-Roses (FR). COLETTE, Annick [FR/FR]; 2bis, rue des Jardins, F-94240 L'Hay-les-Roses (FR). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF A MELANIN PIGMENT WITH A SMALL GRAIN SIZE AND ITS USE COSMETICS (54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'UN PIGMENT MELANIQUE DE FAIBLE GRANULOMETRIE ET SON UTILISATION EN COSMETIQUE (57) Abstract Process for the preparation of a melanin pigment with a very small grain size, 100 % of the particles thereof having a grain size of less than 1 μm. The process consists in solubilizing a natural or synthetic melanin in an aqueous medium containing at least one alkalinizing agent and/or at least one sequestering agent and in precipitating the melanin so solubilized by adding at least one alkaline-earth metal salt. The invention also concerns the use of said pigment in cosmetic treatment compositions and in hair dyeing. (57) Abrégé La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un pigment mélanique de très faible granulométrie dont 100 % des particules ont une granulométrie inférieure à 1 μm consistant à solubiliser une mélanine d'origine naturelle et/ou synthétique dans un milieu aqueux contenant au moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent séquestrant, et à précipiter la mélanine ainsi solubilisée par addition d'au moins un sel de métal alcalino-terreux. L'invention a également pour objet l'utilisation de ce pigment dans des compositions de traitements cosmétiques et pour la teinture des cheveux.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Procédé de préparation d'un pigment mélanique de faible granulométrie et son utilisation en cosmétique.

5 La invention a pour objet un procédé de préparation d'un nouveau pigment mélanique de faible granulométrie, son utilisation en cosmétique, ainsi qu'une composition cosmétique le contenant et un procédé de coloration des fibres kératiniques (cheveux, poils) ou de la peau ou de protection de l'épiderme mettant en oeuvre un tel pigment.

10 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.

15 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.

20 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.

25 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.

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

35 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.

5 Les brevets US 4 806 344 et US 5 006 331 décrivent un procédé de préparation de pigments mélaniques et leur utilisation dans des compositions solaires. Ce procédé consiste tout d'abord à solubiliser de la mélanine dans de la triéthanolamine puis à la précipiter par oxydation en présence de chlorure ferrique. Toutefois, les pigments ainsi obtenus forment des agglomérats qui doivent être réduits aux
10 moyens d'ultrasons.

Pour certaines utilisations cosmétiques, un diamètre compris entre 15 et 20 μm est excessif et le problème se pose donc de pouvoir générer des poudres de granulométrie inférieure, sans toutefois avoir recours à des étapes supplémentaires de réduction des pigments
15 mélaniques obtenus, à la granulométrie désirée.

La demanderesse vient de découvrir un nouveau procédé de préparation de pigments mélaniques de très faible granulométrie tels que 100% en nombre des particules obtenues possède une granulométrie inférieure à 1 μm et tels qu'une population d'au moins
20 60% en nombre de l'ensemble des particules possède une granulométrie comprise entre 0,5 à 1,5 fois la granulométrie moyenne en nombre de cette population de particules. Le pigment obtenu est stable dans le temps, ne se réagglomérant pas. Selon ce procédé, le pigment peut être précipité directement sur des cheveux pour les
25 colorer dans des conditions douces ou bien il peut être, après lyophilisation, incorporé dans des compositions cosmétiques. Ces compositions sont particulièrement onctueuses et lisses, de couleurs plus intenses et plus couvrantes.

Le premier objet de l'invention est donc un procédé de préparation
30 d'un pigment mélanique dont les particules possèdent une distribution granulométrique telle que définie plus haut consistant à solubiliser une mélanine d'origine naturelle ou synthétique dans une solution aqueuse contenant au moins un agent alcalinisant et/ou contenant au moins un agent séquestrant et à précipiter la mélanine ainsi solubilisée par
35 addition de sels de métaux alcalino-terreux.

Un deuxième objet de l'invention est un pigment mélanique tel que celui obtenu par le procédé également objet de l'invention possédant une distribution granulométrique particulière.

5 L'invention a également pour objet l'utilisation de ce pigment pour la coloration des cheveux ou pour la préparation de compositions cosmétiques mettant en oeuvre un tel pigment.

Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en oeuvre un tel pigment.

10 Enfin, l'invention a également pour objet un procédé de maquillage des matières kératiniques, un procédé de protection de l'épiderme humain contre les effets néfastes du rayonnement UV, mettant en oeuvre les compositions contenant au moins une dispersion de pigment mélanique de faible granulométrie tel que défini ci-après.

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

Le procédé de préparation du pigment mélanique de très faible granulométrie conforme à l'invention consiste :

20 - à solubiliser à une température comprise entre 10°C et 50°C une mélanine naturelle et/ou synthétique dans un milieu aqueux contenant au moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent séquestrant, puis

- à précipiter la mélanine naturelle ou synthétique solubilisée par addition d'au moins un sel de métal alcalino-terreux.

25 Le précipité de pigments mélaniques de faible granulométrie ainsi obtenu peut ensuite être isolé par différentes méthodes, telles que la filtration, la centrifugation. Le pigment ainsi isolé est lyophilisé.

30 L'analyse granulométrique du pigment mélanique ainsi obtenu révèle que le pigment est caractérisé par une distribution granulométrique telle que 100% en nombre des particules a une granulométrie inférieure à 1 µm. En outre, l'analyse montre également une population d'au moins 60% en nombre de l'ensemble des particules ainsi préparé a une granulométrie comprise entre au moins 0,5 et au plus 1,5 fois la granulométrie moyenne en nombre de cette population de particules.

35 On utilise des agents alcalinisants classiques capables d'amener le

pH à une valeur supérieure à 11. A titre d'exemple, on peut citer la soude et la potasse. Ces agents alcalins sont de préférence employés à des concentrations variant entre 0,5 mM et 2 M.

5 Les agents séquestrants utilisés conformément à l'invention, encore appelés chélateurs, sont choisis parmi les composés ayant la faculté de se combiner avec des ions bi- ou tri-valents tels que le calcium, le magnésium, le cuivre, le plomb, le fer et le chrome en formant des complexes particulièrement stables. Parmi ce type de composés on utilise de préférence l'acide éthylènediamine tétracétique
10 (E.D.T.A.), l'acide éthylèneglycol tétracétique (E.G.T.A.), l'acide diéthylènetriaminopentacétique, l'acide éthylènediamine tétraméthylèneglycolphosphonique et leurs sels de sodium, ou bien encore l'histidine ou les citrates. Ces agents séquestrants sont généralement employés à des concentrations variant entre 0,1 mM et 3 M.

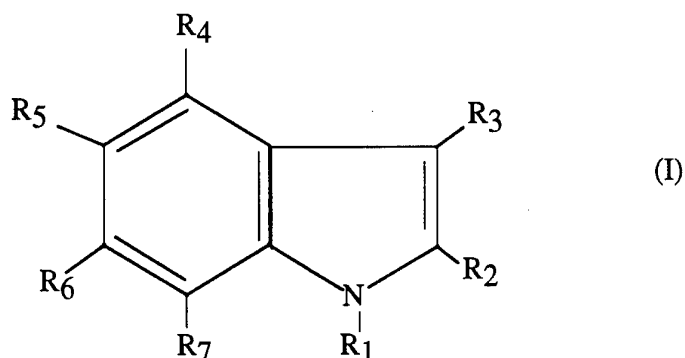
15 Lorsque l'on utilise de tels agents séquestrants, le pH du milieu est soit ajusté à une valeur de pH basique avec les agents alcalinisants ci-dessus soit tamponné à l'aide d'une solution tampon telle que par exemple le mélange tri-hydroxyméthylaminométhane/acide chlorhydrique.

20 Les sels de métaux alcalino-terreux sont choisis parmi les sels de magnésium, de calcium, de strontium, de baryum ou de radium. Selon l'invention, le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium sont particulièrement préférés. Ces sels de métaux alcalino-terreux sont généralement employés selon l'invention à des concentrations variant
25 entre 0,5 mM et 1 M.

Les pigments mélaniques utilisés, conformément à l'invention, comme produits de départ, peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.

30 Les pigments synthétiques sont en particulier des pigments résultants de la polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant à la formule :

5



10

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;

15

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

20

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, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe benzyloxy;

25

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_{14})oxy, un groupe acyl(C_2-C_4)amino, un groupe triméthylsilyloxy, un groupe hydroxyalkyl(C_2-C_4)amino ou un groupe benzyloxy;

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

30

au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR_8 , 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 , un groupe triméthylsilyle ou un groupe benzyle, 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 , 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

35

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
5 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 ;

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

Les composés indoliques de formule (I) ci-dessus, sont choisis
10 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-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-
15 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-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-
20 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
25 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N, β -hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6- β -hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-
30 triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés.

35 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.

5 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 tels 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
10 préférence un iodure de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

 L'oxydation du composé de formule (I) peut également être effectué en utilisant l'acide périodique et ses sels hydrosolubles et dérivés, les permanganates et bichromates, tels que de sodium ou de
15 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
20 EP-A-0 376 776. Le sel d'acide périodique préféré est le périodate 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
25 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.

 Il est également possible de procéder à la formation des pigments mélaniques synthétiques de départ conformes à l'invention par oxydation par voie enzymatique. Cette oxydation s'effectue dans un
30 milieu oxydant en présence d'une enzyme à activité oxydante ou peroxydante telle que les enzymes choisies parmi la peroxydase de raifort, la chloroperoxydase, la peroxydase du lait, la cytochrome C-peroxydase, ainsi que des produits ayant une activité similaire à celle des enzymes peroxydantes telles que l'hémoglobine, la
35 methémoglobine, la myoglobine, la metmyoglobine. Cette oxydation

enzymatique peut également s'effectuer en présence de tyrosinase avec l'oxygène de l'air. En particulier, le pigment indolique peut être obtenu par polymérisation de la tyrosine en présence de tyrosinase avec l'oxygène de l'air.

5 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 %
10 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
15 tels que les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylène glycol, les monométhyléthers de 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.

20 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
25 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
30 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
35 oxydante à l'air, il est également possible d'isoler le pigment par

lyophilisation.

On obtient ainsi un pigment mélanique ayant une granulométrie de 100-150 μm qui est alors broyé par voie classique comme par exemple par broyeur au mortier, par micronisation ou d'autres techniques de broyage, jusqu'à ce que sa granulométrie soit de l'ordre de 15 à 20 μm .

A titre de mélanine naturelle, on peut par exemple utiliser de la mélanine extraite de fibres kératiniques telles que les cheveux humains ou encore de la mélanine de seiche.

Ces pigments mélaniques sont employés dans le procédé de l'invention à des concentrations variant entre 0,1 et 10 %.

Après mise en oeuvre du procédé de l'invention on obtient un pigment mélanique caractérisé par une distribution granulométrique telle que plus de 100% en nombre des particules a une granulométrie inférieure à 1 μm . En outre, une population d'au moins 60% en nombre de l'ensemble des particules a une granulométrie comprise entre au moins 0,5 et au plus 1,5 fois la granulométrie moyenne en nombre de cette population de particules. Ces pigments mélaniques constituent également un objet de l'invention.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ces pigments mélaniques de faible granulométrie pour la préparation de compositions cosmétiques ou la coloration des cheveux.

Le pigment mélanique de très faible granulométrie obtenu selon le procédé de l'invention peut être utilisé, après lyophilisation, pour la préparation de compositions cosmétiques.

Dans ces compositions, la concentration en pigments mélaniques selon l'invention est comprise entre 0,001 et 20 % en poids.

La dilution du pigment mélanique de l'invention 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, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, ligneur encore appelé "eye-liner", ou mascara, elles peuvent se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-l'huile, ou encore des

dispersions, des lotions plus ou moins épaissies, des sticks ou des poudres.

Lorsque les compositions sont utilisées pour le maquillage des ongles, elles peuvent se présenter sous forme aqueuse ou anhydre.

5 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
10 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. Les émulsions peuvent contenir en outre des agents tensio-actifs bien connus dans l'état de la technique, tels que des agents tensio-actifs anioniques,
15 non-ioniques, cationiques ou amphotères.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la coloration des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampoing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant ou après shampoing, avant, pendant ou après permanente ou
20 défrisage, de lotion ou gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration des cheveux.

Les compositions de maquillage et les compositions solaires peuvent également contenir des corps gras, des solvants organiques,
25 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
30 propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants.

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,
35 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.

5 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.

10 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 nacrant 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.

15 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.

20 Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration des fibres kératiniques et plus particulièrement des cheveux humains, qui consiste à précipiter le pigment mélanique de faible granulométrie directement sur lesdites fibres, après que celles-ci aient été mises en contact avec la mélanine solubilisée, dans un milieu aqueux contenant au moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent séquestrant, tels que définis précédemment, par application sur ces fibres d'une
25 composition contenant au moins un sel d'un métal alcalino-terreux tel que défini précédemment.

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

EXEMPLES DE PREPARATION

Exemple 1

- 5 On solubilise 0,2 g de piment mélanique résultant de la polymérisation oxydative du 5,6-dihydroxyindole dans 100 g d'une solution de soude 0,1 N, sous agitation à 37°C pendant 24 heures. On ajoute à cette solution 0,95 g (0,1 M) de chlorure de magnésium. La solution précipite. Le précipité est récupéré par centrifugation puis lyophilisé.
- 10 On obtient un pigment noir dont 100% des particules a une granulométrie inférieure à 1 µm et dont le diamètre moyen de ces particules est de 350 nm. En outre, une population de 70% de ces particules a une granulométrie comprise dans un domaine centré sur 160 nm.

15

Exemple 2

- On procède de la même façon que dans l'exemple 1 sauf que l'on remplace le chlorure de magnésium par 1,1 g (0,1 M) de chlorure de calcium. On obtient un pigment noir dont la granulométrie est comprise entre 500 et 900 nm.

20

Exemple 3

- 25 On solubilise 1 g du pigment résultant de la polymérisation oxydative du 5,6-dihydroxyindole dans 100 ml de soude 1 N sous agitation pendant 2 jours à 45°C.

- 30 On ajoute à cette solution 0,95 g de chlorure de magnésium (0,1 M). La solution précipite. Après centrifugation et lyophilisation, on obtient un pigment noir dont 100% des particules a une granulométrie inférieure à 400 nm et dont le diamètre moyen de particules est d'environ 220 nm.

- 35 En outre 60% en nombre de ces particules a une granulométrie comprise dans un domaine variant entre 200 et 370 nm et a une granulométrie moyenne en nombre de 250 nm.

Exemple 4

On solubilise 5 mg de mélanine synthétique obtenue par polymérisation oxydative de la tyrosine par le persulfate d'ammonium dans 1 ml d'une solution d'histidine 0,1 M. Après dialyse contre une solution tamponnée trihydroxyméthylaminométhane/acide chlorhydrique 10 mM et dont le pH est de 8, la mélanine est mise en solution dans l'eau à raison de 0,5 mg/ml.

L'addition de 0,02 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de chlorure de magnésium entraîne la précipitation. Après lyophilisation, on obtient 100% de particules dont la granulométrie est inférieure à 800 nm et dont le diamètre moyen de particules est de 420 nm.

En outre, 66% des particules a une granulométrie comprise dans un domaine centré sur 230 nm.

Exemple 5

De la mélanine de cheveux roux est extraite par incubation de 100 mg de cheveux roux pendant 3 heures dans 1 ml d'une solution de soude (50 mM) à une température de 70°C. Le surnageant est récupéré par centrifugation et son pH est ajusté à 9 avec de l'acide chlorhydrique. Après purification par incubation pendant une nuit avec 1 mg/ml de protéinase, le surnageant est précipité par addition d'acide chlorhydrique 1N, centrifugé, lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué (5 mM) puis lyophilisé. Le lyophilisat est ensuite solubilisé dans une solution tamponnée trihydroxyméthyl-aminométhane/acide chlorhydrique (10 mM) et dont le pH est de 8. Le solution obtenue est ensuite précipitée par ajout de 0,01 mg ($1 \cdot 10^{-3}$ M) de chlorure de magnésium. On obtient 100% de particules dont la granulométrie est inférieure à 300 nm et dont le diamètre moyen de particules est de 140 nm.

En outre 89% des particules a une granulométrie comprise dans un domaine centré sur 80 nm.

EXEMPLES DE FORMULATION**Exemple 1 : Coloration par précipitation sur les cheveux**

5 Une mèche de cheveux décolorés est trempée dans 500 ml d'une solution d'E.D.T.A. 10 mM contenant 4 mg/ml de mélanine synthétique obtenue par polymérisation oxydative de la tyrosine par le persulfate d'ammonium. L'addition de 20 mM (0,95 g) de chlorure de magnésium provoque une coloration châtain clair de ces cheveux.

10 **Exemple 2**

On prépare un mascara de formule suivante :

	- acide stéarique	6,0 g
	- stéarate de glycéryle	3,7 g
15	- cire d'abeille	5,5 g
	- cire de carnauba	1,9 g
	- cire de paraffine	7,5 g
	- rosine	1,83 g
20	- parahydroxybenzoate de propyle	0,05 g
	- pigment obtenu à l'exemple 1	0,8 g MA
	- parahydroxybenzoate de méthyle	0,23 g
	- hydroxyéthylcellulose	0,22 g
	- triéthanolamine	3,0 g
25	- gomme d'acacia	5,8 g
	- eau qsp	100,0 g

On obtient un mascara noir onctueux et lisse, présentant une fine dispersion du pigment au microscope optique.

Exemple 3

On prépare un eye-liner de formule suivante :

- | | | |
|----|---|----------|
| 5 | - Lauryl sorbitan oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène | 1,5 g |
| | - Propylèneglycol | 5,0 g |
| | - Alcool polyvinylique | 20,0 g |
| | - Ultramarin | 20,0 g |
| 10 | - Pigment obtenu à l'exemple 1 | 5,0 g MA |
| | - Alcool éthylique | 5,0 g |
| | - Conservateur | 5,0 g |
| | - Eau qsp | 100,0 g |
| 15 | On obtient un mascara noir liquide et lisse, présentant une fine dispersion du pigment au microscope optique. | |

Exemple 4

- 20 On prépare un fond de teint de composition suivante :

- | | | | |
|----|----|--|--------|
| | A: | - Mélange de stéarate de glycéryl et d'ester de polyéthylèneglycol et d'acide stéarique vendu sous la dénomination "ARLACEL 165" par la Société I.C.I. | 2,1 g |
| 25 | | - Lauryl sorbitan oxyéthyléné à 60 moles d'oxyde d'éthylène | 0,9 g |
| | | - Alcool cétylique | 0,5 g |
| | | - Acide stéarique | 1,5 g |
| 30 | | - Polyisobutène hydrogéné | 22,0 g |
| | | - Parahydroxybenzoate de propyle | 0,2 g |
| | B: | - Triéthanolamine | 0,75 g |

	C:	- Dioxyde de titane	5,0 g
		- Oxyde de fer	2,0 g
		- Pigment obtenu à l'exemple 1	0,2 g MA
5	D:	- Glycérine	3,0 g
		- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,2 g
		- Eau qsp	100,0 g
	E:	- Polydiméthylsiloxane cyclique	3,0 g
10		- Carbopol 940 vendu par la Société GOODRICH	0,15 g
		- Gomme de xanthane	0,4 g

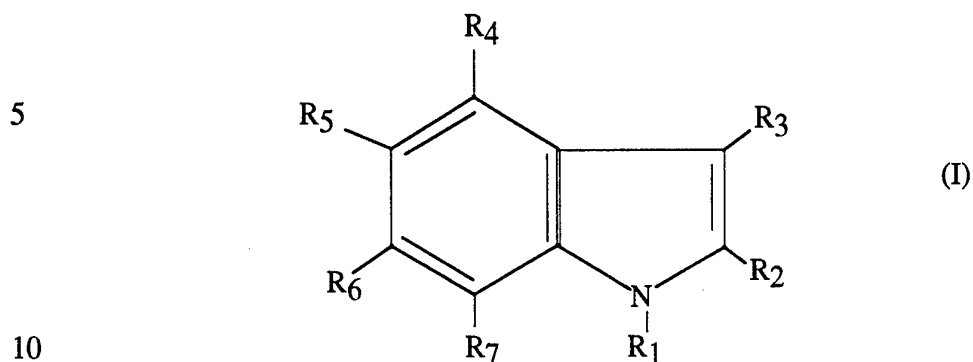
La phase A est fondue à une température comprise entre 70 et 80°C, puis on ajoute la phase B. On ajoute ensuite la phase C dans le mélange A + B, sous agitation et ce jusqu'à obtention d'une dispersion homogène. On ajoute ensuite la phase D sous agitation de façon à former une émulsion. La phase E est incorporée en dernier lieu, sous agitation et à une température de 40°C environ.

On obtient un fond de teint lisse et onctueux, présentant une fine dispersion du pigment au microscope optique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un pigment mélanique de faible granulométrie, caractérisé par le fait qu'il consiste à solubiliser à une température comprise entre 10°C et 50°C une mélanine d'origine naturelle et/ou synthétique dans un milieu aqueux contenant au moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent séquestrant, à précipiter ensuite la mélanine ainsi solubilisée par addition d'au moins un sel de métal alcalino-terreux.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dit pigment mélanique de faible granulométrie a une granulométrie inférieure à 1 μm .
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la solution aqueuse contient au moins un agent alcalinisant capable d'amener le pH à une valeur supérieure à 11.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les agents séquestrants sont choisis parmi l'acide éthylènediamine tétracétique, l'acide éthylène-glycoltétracétique, l'acide diéthylène triamino pentacétique, l'acide éthylène diamine tétraméthylène phosphonique ou leurs sels de sodium, l'histidine, les citrates.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les agents alcalinisants sont présents en une concentration variant entre 0,5 mM et 2 M.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les agents séquestrants sont présents en une concentration variant entre 0,1 mM et 3 M.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que les sels de métaux alcalino-terreux sont choisis parmi le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que les sels de métaux alcalino-terreux sont employés à des concentrations variant entre 0,5 mM et 1 M.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la mélanine synthétique résulte de la

polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant à la formule :



dans laquelle :

15 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;

20 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;

25 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, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe benzyloxy;

30 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_{14})oxy, un groupe acyl(C_2-C_4)amino, un groupe triméthylsilyloxy, un groupe hydroxyalkyl(C_2-C_4)amino ou un groupe benzyloxy;

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

35 au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR_8 , avec 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 ou un groupe benzyle, 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 , 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
5 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
10 radicaux représentant un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

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

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la mélanine naturelle est extraite de fibres
15 kératiniques ou encore de la mélanine de seiche.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la mélanine naturelle ou synthétique est employée à une concentration variant entre 0,1 et 10 % en poids du poids total de la solution aqueuse.

20 12. Pigment mélanique caractérisé par une distribution granulométrique telle que 100% en nombre de ces particules a une granulométrie inférieure à 1 μm

13. Produit constitué de particules de pigment mélanique selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'une population d'au moins
25 60% en nombre de l'ensemble des particules a une granulométrie comprise entre au moins 0,5 et au plus 1,5 fois la granulométrie moyenne en nombre de cette population de particules.

14. Utilisation du pigment mélanique de faible granulométrie obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une
30 quelconque des revendications 1 à 11, ou tel que défini dans la revendication 12 ou 13 pour la préparation de compositions cosmétiques.

15. Utilisation du pigment mélanique de faible granulométrie obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une
35 quelconque des revendications 1 à 11 pour la coloration des cheveux.

16. Composition cosmétique destinée au maquillage de la peau, des cils, des sourcils et des ongles contenant au moins un pigment mélanique de faible granulométrie obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou tel que défini dans la revendication 12 ou 13.

17. Composition cosmétique destinée à la protection de l'épiderme humain contre le rayonnement UV contenant au moins un pigment mélanique de faible granulométrie obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11, ou tel que défini dans la revendication 12 ou 13.

18. Composition cosmétique selon la revendication 16 ou 17, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,001 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de pigment mélanique de faible granulométrie obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11, ou tel que défini dans la revendication 12 ou 13.

19. Procédé de teinture des fibres kératiniques et plus particulièrement des cheveux, caractérisé en ce qu'un pigment mélanique de faible granulométrie, est directement précipité sur lesdites fibres après mise en contact de ces fibres avec la mélanine solubilisée dans un milieu aqueux contenant au moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent séquestrant puis par application sur ces mêmes fibres d'une composition contenant au moins un sel de métal alcalino-terreux tel que défini dans l'une quelconque des revendications 7 ou 8.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No

PCT/FR 94/00467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C09B67/54 A61K7/00 A61K7/42 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C09B A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 806 344 (F. C. GASKIN) 21 February 1989 cited in the application see column 3, line 43 - column 4, line 24 ---	1,14,17
A	WO,A,90 01919 (THE GILETTE COMPANY) 8 March 1990 see page 7, line 1 - line 27 ---	1,14,17
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 4, 25 July 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 24238d, U. KOCH ET. AL. 'Manufacture of color-stable C.I. Disperse Yellow 23' page 60 ;column 1 ; see abstract & DD,A,251 358 (U. KOCH ET. AL.) --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 1994

Date of mailing of the international search report

22. 07. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 94/00467

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 518 773 (L'OREAL) 16 December 1992 see page 3, line 16 - line 17 see page 4, line 44 - line 45 ---	1,14,17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 485 (C-993)(5528) 8 October 1992 & JP,A,04 175 377 (TAENAKA KOUGIYOU K. K.) 23 June 1992 see abstract ---	
A	EP,A,0 441 689 (L'OREAL) 14 August 1991 see page 3, line 57 ---	12
A	EP,A,0 524 904 (CIBA-GEIGY) 27 January 1993 see page 3, line 7 - line 11 -----	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 94/00467

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4806344	21-02-89	US-A- 5006331 US-A- 5256403	09-04-91 26-10-93
WO-A-9001919	08-03-90	AU-A- 4070589	23-03-90
DD-A-251358		NONE	
EP-A-0518773	16-12-92	FR-A- 2677544 JP-A- 5186323	18-12-92 27-07-93
EP-A-0441689	14-08-91	LU-A- 87672 JP-A- 6090776 US-A- 5244497	08-10-91 05-04-94 14-09-93
EP-A-0524904	27-01-93	US-A- 5194088 JP-A- 5222314	16-03-93 31-08-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No
PCT/FR 94/00467

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 C09B67/54 A61K7/00

A61K7/42

A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 5 C09B A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,4 806 344 (F. C. GASKIN) 21 Février 1989 cité dans la demande voir colonne 3, ligne 43 - colonne 4, ligne 24 ---	1,14,17
A	WO,A,90 01919 (THE GILETTE COMPANY) 8 Mars 1990 voir page 7, ligne 1 - ligne 27 ---	1,14,17
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 4, 25 Juillet 1988, Columbus, Ohio, US; abrégé no. 24238d, U. KOCH ET. AL. 'Manufacture of color-stable C.I. Disperse Yellow 23' page 60 ;colonne 1 ; voir abrégé & DD,A,251 358 (U. KOCH ET. AL.) --- -/--	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 Juillet 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22. 07. 94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ketterer, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 94/00467

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 518 773 (L'OREAL) 16 Décembre 1992 voir page 3, ligne 16 - ligne 17 voir page 4, ligne 44 - ligne 45 ---	1,14,17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 485 (C-993)(5528) 8 Octobre 1992 & JP,A,04 175 377 (TAENAKA KOUGIYOU K. K.) 23 Juin 1992 voir abrégé ---	
A	EP,A,0 441 689 (L'OREAL) 14 Août 1991 voir page 3, ligne 57 ---	12
A	EP,A,0 524 904 (CIBA-GEIGY) 27 Janvier 1993 voir page 3, ligne 7 - ligne 11 -----	12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 94/00467

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4806344	21-02-89	US-A- 5006331 US-A- 5256403	09-04-91 26-10-93
WO-A-9001919	08-03-90	AU-A- 4070589	23-03-90
DD-A-251358		AUCUN	
EP-A-0518773	16-12-92	FR-A- 2677544 JP-A- 5186323	18-12-92 27-07-93
EP-A-0441689	14-08-91	LU-A- 87672 JP-A- 6090776 US-A- 5244497	08-10-91 05-04-94 14-09-93
EP-A-0524904	27-01-93	US-A- 5194088 JP-A- 5222314	16-03-93 31-08-93