

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 janvier 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/005975 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/04,
7/043

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02399

(22) Date de dépôt international : 9 juillet 2002 (09.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/09127 10 juillet 2001 (10.07.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : FIA-
BILA [FR/FR]; Z.I. de Maingournois, F-28130 Maintenon
(FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : RENARD,
Christine [FR/FR]; 4, rue Georges Lejars, F-28130 Main-
tenon (FR).

(74) Mandataire : SERIN, Jean-Pierre; Cabinet Loyer, 78,
avenue Raymond-Poincaré, F-75116 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet

eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour toutes les désignations
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.



WO 03/005975 A1

(54) Title: NAIL HARDENER

(54) Titre : DURCISSEUR POUR LES ONGLES

(57) Abstract: The invention concerns the use of citral as nail hardener. The citral is preferably of natural origin, used in amounts less than 5 wt. % in a nail varnish, or in a varnish base layer or in a nail care base.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation du citral en tant que durcisseur pour les ongles. De préférence le citral est un citral d'origine naturelle, utilisé à des teneurs inférieures à 5 % en poids dans un vernis à ongles, une sous-couche de vernis ou dans une base de soins pour les ongles.

"Durcisseur pour les ongles"

La présente invention concerne un composé durcisseur pour les ongles, et son utilisation dans des compositions cosmétiques pour les ongles, notamment les vernis à ongles.

5 Dans le domaine des vernis à ongles, le formol a jusqu'à présent été largement utilisé dans des proportions de l'ordre de 3 à 4 % en poids pour durcir les ongles.

Cependant, cette molécule est de plus en plus fréquemment classée dans les produits susceptibles de provoquer des allergies, c'est pourquoi on cherche maintenant à limiter son usage, voire à le remplacer totalement.

10 Dans ses recherches d'actifs pour durcir les ongles, équivalents au formol, la demanderesse a découvert que le citral (3,7-diméthyl 2,6-octanedial) présente la propriété de durcir les ongles. Le citral d'origine naturelle en particulier, mélange de deux isomères le géraniol et le néral, possède cette propriété régénératrice de la structure des ongles.

15 Cet aldéhyde réagit comme le formol pour améliorer la structure de l'ongle, sans en avoir la toxicité.

On extrait ce citral naturel des huiles essentielles de certaines plantes, parmi lesquelles :

| | | | | |
|----|--|----------------------|---------|--------------------|
| | – Backhousia citriodora | qui contient environ | 95-97 % | en poids de citral |
| 20 | – Litsea citrata | " | 90 % | " |
| | – Cymbopogon flexuosus | " | 75 % | " |
| | – Feuilles de Leptospermum liversidgei | " | 70-80 % | " |
| | – Litsea cubeba | " | 70 % | " |
| | – Ocimum grotissimum | " | 66,5 % | " |
| 25 | – Lindera citriodora | " | 65 % | " |
| | – Calypranthes parriculata | " | 62 % | " |
| | – Feuille de Citrus aurantifolia | " | 36 % | " |
| | – Citron vert | " | 6-9 % | " |
| | – Citron | " | 2-5 % | " |

30 Les informations ci-dessus sont tirées de Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 1975, cité par Food Cosmet. Toxicol, vol 17, p. 259-266, 1979.

Jusqu'à maintenant, le citral était utilisé principalement dans le domaine alimentaire comme agent de goût et dans le domaine cosmétique (savons, crèmes, bases parfumantes) en tant que parfum, à des concentrations variant approximativement entre 0,002 et 0,8 % en poids. (voir Tableau I).

5 Tableau I : Teneur en citral de diverses compositions (% en poids)
(Food Cosmet. Toxicol., vol 17, p. 259-266, 1979)

| Concentration | Savons | Produits de lavage | Crèmes, lotions | Parfums |
|---------------|--------|--------------------|-----------------|---------|
| Classique | 0,02 | 0,002 | 0,005 | 0,2 |
| Maximale | 0,2 | 0,02 | 0,02 | 0,8 |

La présente invention concerne donc une nouvelle utilisation du citral, à savoir en tant que durcisseur des ongles. De préférence ce citral est d'origine naturelle, extrait
10 de plantes, l'extrait renfermant au moins 2 % en poids de citral, avantageusement au moins 60 %.

De manière préférée, le citral est donc utilisé dans une composition cosmétique pour les ongles, pouvant renfermer jusqu'à 5 % en poids de citral, avantageusement jusqu'à 0,1 % en poids, ou même seulement jusqu'à 0,05 % en poids.

15 De manière tout à fait avantageuse, le citral est utilisé dans une composition cosmétique pour les ongles ne renfermant aucun autre aldéhyde, et principalement ne renfermant pas de formol. Ceci permet notamment d'éviter tous les problèmes toxicologiques ou d'allergies inhérents à l'utilisation du formol.

20 Dans les vernis à ongles, les différents tests ont montré qu'une faible concentration, à savoir entre 0,001 et 0,05 % environ, peut apporter une nette amélioration de l'aspect physique des ongles. L'effet du citral se traduit par des ongles moins fragiles, moins cassants, présentant moins de dédoublements, moins de fissures, plus épais avec une surface plus régulière. Cette amélioration augmente également avec la concentration en citral.

25 La présente invention concerne notamment l'utilisation du citral dans un vernis à ongles coloré ou incolore, dans une sous-couche de vernis, ou encore dans une base de soins pour les ongles.

La présente invention porte également sur toute composition cosmétique pour ongles renfermant jusqu'à 0,05 % en poids de citral.

L'invention est illustrée par les exemples suivants :

EXEMPLES :

5 Exemple 1 :

Utilisation du citral en tant que durcisseur dans un vernis coloré.

Dans ce vernis, le citral utilisé est une huile essentielle obtenue à partir de la "Verveine des Indes" (*Cymbopogon citratus*).

Le vernis présente la composition suivante (% en poids) :

| | | |
|----|----------------------------------|-------|
| 10 | – Acétate de butyle | 32 |
| | – Acétate d'éthyle | 28,27 |
| | – Nitrocellulose | 12 |
| | – Résine polyester | 7 |
| | – Alcool isopropylique | 5,2 |
| 15 | – Acétyltributylcitrate | 5 |
| | – Résine tosylamide/époxy | 4 |
| | – Stéaralkonium hectorite | 1,1 |
| | – Résine styrène/acrylique | 1 |
| | – Benzophénone-1 | 0,1 |
| 20 | – Diméthicone | 0,01 |
| | – Citral | 0,02 |
| | – Mica | 2 |
| | – DC Red 7 | 1,2 |
| | – DC Red 34 | 0,8 |
| 25 | – Dioxyde de titane | 0,3 |

Cette composition a été testée sur un échantillon de 21 personnes pendant un mois, dans des conditions normales d'emploi (vernis enlevé et réappliqué tous les 2 à 4 jours).

Les résultats des observations des utilisateurs sont regroupés dans le tableau II
30 ci-après:

Tableau II : Nombre de sujets ayant constaté une amélioration
(nombre de sujets testés : 21)

| Amélioration | Légère | Modérée | Nette | Très nette | Total |
|----------------------|--------|---------|-------|------------|-----------|
| Fragilité des ongles | 4 | 3 | 3 | 4 | 14 (67 %) |
| Ongles cassants | 7 | 2 | 1 | 5 | 15 (71%) |
| Ongles fissurés | 5 | 1 | 4 | 4 | 14 (67 %) |
| Ongles dédoublés | 7 | 4 | 2 | 3 | 16 (76 %) |
| Ongles fins | 8 | 2 | 2 | 4 | 16 (76 %) |
| Dureté des ongles | 5 | 4 | 3 | 5 | 17 (80 %) |
| Surface de l'ongle | 3 | 1 | / | 2 | 6 (29 %) |

5 Plus des deux tiers des sujets ont remarqué une amélioration de l'aspect de leurs ongles en ce qui concerne la fragilité et dureté des ongles, les ongles cassants, les ongles fissurés, les ongles dédoublés, les ongles fins. En outre, 29 % des sujets ont noté une amélioration du relief de la surface de l'ongle.

Ces résultats prouvent que le citral possède des propriétés de durcissement des ongles même à une teneur aussi faible que 0,02 % en poids dans un vernis.

10 Exemple 2 :

Dans ce vernis incolore le citral utilisé est obtenu par distillation de l'huile du Litsea Cubeba. Cette fraction contient 92 % de citral.

| | | |
|----|-----------------------------------|-------|
| | – Acétate de butyle | 35 |
| | – Acétate d'éthyle | 33,85 |
| 15 | – Acétobutyrate de cellulose..... | 7 |
| | – Nitrocellulose | 5 |
| | – Résine polyester | 8 |
| | – Acétyltributylcitrate | 6 |
| | – Résine tosylamide/époxy | 5 |
| 20 | – Benzophénone-1 | 0,1 |
| | – Diméthicone | 0,01 |
| | – Citral | 0,04 |

Des tests effectués dans des conditions identiques à ceux de l'exemple 1 ont permis de noter que le nombre des satisfaits restait le même, avec une proportion des très satisfaits plus importante.

REVENDICATIONS

1. Utilisation du citral en tant que durcisseur pour les ongles.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le citral est d'origine naturelle.
- 5 3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le citral est extrait de plantes, renfermant au moins 2 % en poids de citral.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 dans une composition cosmétique pour les ongles.
5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que la composition
10 renferme jusqu'à 5 % en poids de citral.
6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que la composition renferme jusqu'à 0,1 % en poids de citral.
7. Utilisation selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que la composition renferme jusqu'à 0,05 % en poids de citral.
- 15 8. Utilisation selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que la composition ne renferme pas de formol.
9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8 dans un vernis à ongles coloré ou incolore, dans une sous-couche de vernis, ou dans une base de soins pour les ongles.
- 20 10. Composition cosmétique pour ongles renfermant jusqu'à 0,05 % en poids de citral.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 02/02399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61K7/04 A61K7/043

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 7 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)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 4 996 043 A (ADAMICH-SALTMAN MARINA) 26 February 1991 (1991-02-26) claims 1-3,17 column 9, line 12-35 ----- | 1-10 |
| A | US 5 190 979 A (HERMAN STEPHEN) 2 March 1993 (1993-03-02) claims 1,2,9 ----- | 1-10 |
| A | US 5 484 597 A (SLAVTCHEFF CRAIG S ET AL) 16 January 1996 (1996-01-16) claims ----- | 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

10 December 2002

Date of mailing of the international search report

19/12/2002

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

Oudot, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Patent Application No

PCT/FR 02/02399

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|-------------------------|------------------|
| US 4996043 | A | 26-02-1991 | NONE | |
| US 5190979 | A | 02-03-1993 | AU 4058689 A | 12-01-1990 |
| | | | CA 1338083 A1 | 27-02-1996 |
| | | | EP 0427781 A1 | 22-05-1991 |
| | | | JP 4502145 T | 16-04-1992 |
| | | | WO 8912626 A1 | 28-12-1989 |
| | | | US 5364879 A | 15-11-1994 |
| | | | US 4983637 A | 08-01-1991 |
| | | | US 5086076 A | 04-02-1992 |
| | | | US 5126376 A | 30-06-1992 |
| | | | US 5190977 A | 02-03-1993 |
| | | | US 5270344 A | 14-12-1993 |
| | | | US 5260342 A | 09-11-1993 |
| US 5484597 | A | 16-01-1996 | AU 7610094 A | 28-02-1995 |
| | | | CA 2113231 A1 | 31-01-1995 |
| | | | DE 69403082 D1 | 12-06-1997 |
| | | | DE 69403082 T2 | 14-08-1997 |
| | | | WO 9503772 A1 | 09-02-1995 |
| | | | EP 0711139 A1 | 15-05-1996 |
| | | | ES 2102876 T3 | 01-08-1997 |
| | | | JP 9500890 T | 28-01-1997 |
| | | | ZA 9405712 A | 23-10-1995 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No
PCT/FR 02/02399

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/04 A61K7/043

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 7 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 réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | US 4 996 043 A (ADAMICH-SALTMAN MARINA) 26 février 1991 (1991-02-26) revendications 1-3,17 colonne 9, ligne 12-35 ----- | 1-10 |
| A | US 5 190 979 A (HERMAN STEPHEN) 2 mars 1993 (1993-03-02) revendications 1,2,9 ----- | 1-10 |
| A | US 5 484 597 A (SLAVTCHEFF CRAIG S ET AL) 16 janvier 1996 (1996-01-16) revendications ----- | 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
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 décembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/12/2002

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

Oudot, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De : Internationale No
PCT/FR 02/02399

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| US 4996043 | A | 26-02-1991 | AUCUN | |
| US 5190979 | A | 02-03-1993 | AU 4058689 A | 12-01-1990 |
| | | | CA 1338083 A1 | 27-02-1996 |
| | | | EP 0427781 A1 | 22-05-1991 |
| | | | JP 4502145 T | 16-04-1992 |
| | | | WO 8912626 A1 | 28-12-1989 |
| | | | US 5364879 A | 15-11-1994 |
| | | | US 4983637 A | 08-01-1991 |
| | | | US 5086076 A | 04-02-1992 |
| | | | US 5126376 A | 30-06-1992 |
| | | | US 5190977 A | 02-03-1993 |
| | | | US 5270344 A | 14-12-1993 |
| | | | US 5260342 A | 09-11-1993 |
| US 5484597 | A | 16-01-1996 | AU 7610094 A | 28-02-1995 |
| | | | CA 2113231 A1 | 31-01-1995 |
| | | | DE 69403082 D1 | 12-06-1997 |
| | | | DE 69403082 T2 | 14-08-1997 |
| | | | WO 9503772 A1 | 09-02-1995 |
| | | | EP 0711139 A1 | 15-05-1996 |
| | | | ES 2102876 T3 | 01-08-1997 |
| | | | JP 9500890 T | 28-01-1997 |
| | | | ZA 9405712 A | 23-10-1995 |