

Brevet N° 111 333
du 22 avril 1985
Titre délivré : - 5 NOV. 1986



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Société Anonyme dite: L'ORÉAL, 14 rue Royale, F-Paris 8e, (1)
représentée par Monsieur Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer,
Luxembourg, agissant en qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce vingt-deux avril mil neuf cent quatre-vingt-cinq (3)
à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)
Composition cosmétique pour le traitement des cheveux, notam-
ment des cheveux gras, à base d'un extrait de millefeuille
(Achillea millefolium L).

- 2. la délégation de pouvoir, datée de Paris le 10 avril 1985.
 - 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 - 4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
 - 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
- le vingt-deux avril mil neuf cent quatre-vingt-cinq

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) : (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)
déposée(s) en (7) /
le / (8)

au nom de / (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (10)
Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois (11)
Le mandataire

[Signature]

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg en date du :

à 15,00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes

[Signature]

A 100
1. Nom, prénom, firme, adresse — 2. Ville, pays, et qualité par lequel agissant en qualité de mandataire — 3. Titre de l'invention en toutes lettres — 4. Titre de l'invention — 5. Nom et adresse — 6. Brevet certifié d'existence et de validité — 7. Date — 8. Détail du mandataire — 9. Adresse — 10. Échéance, si elle existe.

M E M O I R E D E S C R I P T I F
DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION
AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

Société Anonyme dite: L'OREAL

Composition cosmétique pour le
traitement des cheveux, notamment
des cheveux gras, à base d'un ex-
trait de millefeuille (Achillea
millefolium L).

La présente invention a pour objet une composition cosmétique pour le traitement des cheveux, notamment des cheveux gras, contenant un extrait sec de millefeuille (*Achillea millefolium* L) obtenu par oxydation d'un extrait hydroalcoolique de sommités fleuries de millefeuille.

5 Différents extraits de millefeuille ont déjà été proposés dans le traitement des cheveux.

Ainsi le brevet français n°78.22837 décrit l'utilisation d'un extrait de millefeuille riche en dérivés polyphénoliques du groupe des flavonoïdes dans la fabrication de shampooings blondissants.

10 Le procédé de préparation de cet extrait selon ce brevet doit être réalisé dans des conditions telles qu'il ne se produise aucune dégradation des dérivés polyphénoliques particulièrement thermosensibles.

L'huile essentielle de millefeuille qui est une huile volatile, a également été préconisée par différents auteurs en cosmétique dans le traitement des peaux grasses et dans le traitement de la séborrhée des cheveux, l'huile essentielle de millefeuille ayant des propriétés antiseptiques et anti-inflammatoires du fait de la présence d'un pourcentage relativement élevé en azulène.

15 L'huile essentielle de millefeuille est essentiellement constituée d'azulène, d' α et β -pinène, de caryophyllène, de bornéol, de terpinéol, de cinéole, d'acétate de bornyle et d'autres composés volatils de structures diverses.

L'utilisation d'extraits de millefeuille notamment d'extraits hydroalcooliques a jusqu'à présent soulevé certaines difficultés dans la mesure où il s'est avéré que ceux-ci avaient une action sensibilisante chez certains sujets provoquant des phénomènes d'allergie (voir "Encyclopedia of common natural ingredients used in Food Drugs and Cosmetics" d'Albert Y. LEUNG, Wiley, 1980 p.326).

25 Après de nombreuses études sur les extraits hydroalcooliques de millefeuille on a constaté de façon surprenante que ces propriétés allergènes pouvaient être réduites, voire supprimées, en soumettant les solutions hydroalcooliques d'extraction à un traitement oxydant.

30 Les extraits secs de millefeuille obtenus après ce traitement sont dépourvus de pouvoir sensibilisant mais conservent néanmoins leurs propriétés particulières dans le traitement de l'aspect gras des cheveux en conférant de la souplesse et de la brillance à la chevelure.

35 On pouvait craindre qu'en soumettant les extraits hydroalcooliques de millefeuille à un traitement oxydant en vue de supprimer le pouvoir sensibilisant, ce traitement ne provoque simultanément une détérioration des principes actifs dans le traitement des cheveux gras. Or, les essais réalisés ont permis de montrer que cette activité était conservée voire même renforcée.

Les extraits secs de millefeuille après oxydation se caractérisent essentiellement par une très faible teneur en dérivés polyphénoliques et par l'absence de polymères polysaccharidiques et d'huile essentielle.

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique pour le traitement des cheveux, notamment des cheveux gras, contenant dans un véhicule approprié au moins un extrait sec de millefeuille (*Achillea millefolium* L), non allergène, obtenu par oxydation d'une solution hydroalcoolique d'extraction des sommités fleuries de millefeuille, ledit extrait contenant moins de 0,5% en poids de dérivés polyphénoliques.

On suppose que les propriétés sensibilisantes de l'extrait sec de millefeuille sont dues aux dérivés polyphénoliques (Flavonoïdes) présents et qui sont essentiellement l'umbélliférone, la lutéoline, et l'apigénine.

Dans l'extrait sec de millefeuille avant oxydation, le pourcentage des dérivés polyphénoliques est en effet d'environ 5% alors qu'après oxydation ce pourcentage est inférieur à 0,5% et plus particulièrement à 0,3%.

Le millefeuille (*Achillea millefolium* L) est une plante herbacée de la famille des composées (compositae-anthemidae), vivace, d'odeur aromatique de 40 à 90cm de hauteur à feuilles abondamment divisées en segments étroits (ce qui donne l'illusion qu'elles sont multiples, d'où le nom de millefeuille) et à fleurs blanches parfois rosées.

L'extrait sec de millefeuille utilisé dans les compositions selon l'invention est obtenu à partir des sommités fleuries à l'état frais ou à l'état sec, sous forme brute ou éventuellement préalablement broyée.

Le procédé consiste à réaliser une infusion des sommités fleuries dans de l'eau puis à filtrer, après refroidissement, la solution aqueuse. On reprend alors le résidu solide dans un alcool aliphatique inférieur ayant de 1 à 3 atomes de carbone tel que le méthanol et après filtration, la solution aqueuse et la solution méthanolique sont mélangées donnant une solution trouble de couleur marron-verdâtre.

La solution hydroalcoolique est alors soumise à un traitement oxydant à l'aide notamment d'hypochlorite de sodium à température ambiante.

On procède ensuite à la filtration et l'extrait sec est obtenu par évaporation, atomisation ou lyophilisation.

L'extrait sec obtenu après traitement à l'hypochlorite de sodium contient une certaine proportion de chlorure de sodium que l'on peut éliminer mais l'on a constaté que l'extrait sec tel qu'obtenu par le procédé décrit ci-dessus pouvait être utilisé tel quel dans les compositions pour le traitement des cheveux gras.

Dans les compositions selon l'invention, l'extrait sec de millefeuille exprimé en matière sèche, est présent à une concentration comprise

entre 0,02 et 5% en poids et de préférence entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

Le véhicule des compositions peut être de l'eau, un alcool ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique ou un mélange hydroalcoolique. Ces compositions peuvent se présenter sous forme d'une lotion, d'une émulsion, d'un gel, d'une mousse ou d'un aérosol.

Lorsque le véhicule est un mélange hydroalcoolique, l'alcool est présent en une quantité comprise entre 10 et 70% en poids du poids total de la composition.

Le pH des compositions aqueuses est généralement compris entre 3 et 10 et de préférence entre 5 et 7.

Les compositions cosmétiques capillaires selon l'invention peuvent éventuellement contenir l'extrait sec de millefeuille (*Achillea millefolium* L), tel que défini ci-dessus, en mélange avec d'autres composés connus pour lutter contre l'aspect gras et inesthétique des cheveux.

Les compositions cosmétiques capillaires, selon l'invention, peuvent éventuellement contenir l'extrait sec de millefeuille (*Achillea millefolium* L) tel que défini ci-dessus, en mélange avec d'autres agents de traitement pour obtenir un effet cosmétique particulier.

Des résultats particulièrement intéressants sont obtenus avec un polymère hydrosoluble de type polyamide et plus particulièrement de poly β -alanine contenant de 50 à 100% de motifs $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{ CONH}$ et de 0 à 50% de motifs $\text{CH}_2\text{-CH}$ (voir brevet belge n°893.738)

$$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \end{array}$$

Les compositions cosmétiques capillaires selon l'invention peuvent se présenter sous forme de shampooing, de lotion à rincer, de crème, de lotion de mise en forme telle que des lotions de mises en plis, des lotions pour le brushing, sous forme de laques ou sous forme de produits de traitement pouvant être appliqués avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après shampooing, avant ou après permanente ou défrisage.

Lorsque les compositions capillaires selon l'invention se présentent sous la forme d'un shampooing elles contiennent également un ou plusieurs agents tensio-actifs. Ces agents tensio-actifs peuvent être anioniques, non ioniques, cationiques, amphotères ou un mélange de ces derniers.

Dans ces shampooings la concentration en tensio-actif est généralement comprise entre 3 et 50% en poids et de préférence entre 3 et 20%, le pH est généralement compris entre 3 et 10.

Lorsque les compositions capillaires selon l'invention se présentent sous forme de lotions à rincer, elles peuvent être des solutions aqueuses ou hydroalcooliques, des émulsions, des lotions épaissies ou des gels.

Lorsque les compositions se présentent sous forme d'émulsions, elles peuvent être non ioniques ou anioniques. Les émulsions non ioniques sont constituées principalement d'un mélange d'huile et/ou d'alcool gras, et d'alcool polyéthoxylé tels que les alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés. On peut ajouter à ces compositions, des tensio-actifs cationiques.

Les émulsions anioniques sont constituées essentiellement à partir de savons.

Lorsque les compositions se présentent sous forme de lotions épaissies ou de gels, elles contiennent des épaississants en présence ou non de solvants. Les épaississants utilisables peuvent être l'alginate de sodium ou la gomme arabique ou des dérivés cellulosiques tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose. On peut également obtenir un épaississement des lotions par mélange de polyéthylèneglycol et de stéarate ou de distéarate de polyéthylèneglycol ou par un mélange d'ester phosphorique et d'amide. La concentration en épaississant peut varier de 0,5 à 30% en poids et avantageusement de 0,5 à 15% en poids et de préférence de 0,5 à 5%. Le pH des lotions à rincer varie essentiellement entre 3 et 9 et de préférence entre 4,5 et 7,5.

Lorsque les compositions capillaires selon l'invention se présentent sous forme de lotions coiffantes, de lotions de mise en forme, de lotions dites de mise en plis, de brushing ou de laques, ces lotions comprennent généralement en solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique l'extrait sec d'*Achillea millefolium* L ainsi qu'éventuellement des polymères.

Parmi les polymères utilisables, on peut en particulier citer: la polyvinylpyrrolidone, les copolymères de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, les copolymères d'acétate de vinyle et d'un acide carboxylique insaturé tel que l'acide crotonique, les copolymères résultant de la polymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester acrylique ou méthacrylique, les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle et d'un éther alcoylvinyle, et les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester vinylique d'un acide à longue chaîne carbonée, ou encore d'un ester allylique ou méthallylique d'un acide à longue chaîne carbonée, leur concentration variant entre 0,1 et 5% en poids du poids total de la composition.

Une forme de composition capillaire selon l'invention, particulièrement préférée, est constituée par une lotion non rincée hydroalcoolique contenant de 1 à 70% en poids d'alcool éthylique, et renfermant 0,02 à 3% d'extrait sec de millefeuille tel que défini ci-dessus.

Selon une autre forme de réalisation particulièrement préférée la

composition capillaire est constituée par une lotion non rincée hydroalcoolique contenant de 1 à 70% en poids d'alcool éthylique et renfermant 0,02 à 3% d'extrait sec de Millefeuille tel que défini ci-dessus et de 0,01 à 3%, et de préférence 1% en poids, de poly β -alanine.

5 Ces compositions peuvent également être pressurisées en aérosol. On peut utiliser à titre de gaz propulseur, le gaz carbonique, l'azote, le protoxyde d'azote, les hydrocarbures volatils tels que le butane, l'isobutane, le propane et de préférence des hydrocarbures chlorés ou fluorés.

10 Les compositions selon l'invention peuvent contenir tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, tels que des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaississants, des agents adoucissants, des synergistes et/ou des stabilisateurs de mousse, des filtres solaires, des agents peptisants, des alcools gras, des cires.

15 L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs suivants dans lesquels, sauf mention contraire, les parties et pourcentages sont en poids.

Préparation de l'extrait sec de millefeuille (Achillea millefolium L)

20 1) Préparation de l'extrait hydrométhanolique

On réalise une infusion en versant 1 litre d'eau déminéralisée bouillante sur 150g de sommités fleuries de millefeuille préalablement pulvérisées. Après homogénéisation on laisse au repos jusqu'à refroidissement, ce qui nécessite un temps d'environ 3 heures.

25 On filtre ensuite sur verre fritté sous vide et l'on obtient ainsi 680ml d'une solution aqueuse de couleur marron.

Le résidu solide de filtration est alors mélangé avec 300ml de méthanol. Après agitation on filtre le résidu qui est ensuite lavé deux fois successivement avec 100 et 200ml de méthanol.

30 On obtient ainsi 580ml d'une solution méthanolique trouble (précipité colloïdal) de couleur marron-verdâtre.

La solution aqueuse et la solution méthanolique sont alors mélangées.

2) Traitement oxydant

35 630ml de la solution hydrométhanolique obtenue à la première étape sont alors traités par 100ml d'hypochlorite de sodium, titrant 10 à 13° chlorométrique contenant environ 3,5% de chlore actif.

On observe alors une agglomération et la formation d'un précipité mais la solution surnageante n'est pas décolorée.

40 On poursuit alors l'addition de l'hypochlorite de sodium jusqu'au virage de la couleur à l'orangé ce qui nécessite l'addition supplémentaire de 530ml d'hypochlorite de sodium.

On laisse alors la solution au repos pendant 24 heures à température ambiante. Dès le début de la période de repos, on constate la sédimentation d'un précipité et la persistance de la couleur marron de la solution surnageante.

Après la période de repos, on filtre sur papier et la solution limpide de couleur marron est alors évaporée à sec sous pression réduite sur un évaporateur rotatif.

On obtient ainsi 57,75g d'extrait sec de millefeuille "oxydé".

Les caractéristiques de cet extrait sont les suivantes:

10	- absorbance à 450nm (solution aqueuse à 0,2%).....	0,06
	- cendres sulfurique (g/%).....	94
	- N. Total (g/%).....	0,5
	- sucres totaux (g/%).....	3,5
	- glucose + fructose libres (g/%).....	0,9
	- dérivés polyphénoliques (g/%).....	0,2
15	- acide formique (g/%)	≈ 3,3
	- acide acétique (g/%)	≈ 5
	- acide glycolique (g/%)	≈ 1

A titre de comparaison, l'extrait sec de millefeuille obtenu en 1) ci-dessus, après évaporation à sec de la solution hydrométhanolique, présente les caractéristiques suivantes:

20	- absorbance à 450nm, (solution aqueuse à 0,2%)....	0,27
	- cendres sulfuriques (g/%).....	23
	- N. Total (g/%).....	2,4
	- sucres totaux (g/%).....	16
25	- glucose + fructose libres (g/%).....	3,8
	- dérivés polyphénoliques (g/%).....	5
	- acide formique (g/%)	≈ 0,35
	- acide acétique (g/%)	≈ 0,2
30	- acide glycolique (g/%)	≈ 0,2

EXEMPLES DE COMPOSITION

EXEMPLE 1

On prépare une lotion capillaire non rincée de mise en forme pour cheveux gras à l'aide des ingrédients suivants:

35	- copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle (60/40%).....	0,2g
	- alcool éthylique.....	45g
	- extrait sec d'Achillea millefolium L "oxydé".....	2g
	- conservateur.....	0,2g
	- colorant.....	0,2g

- pH = 6
- Eau q.s.p..... 100g

EXEMPLE 2

5 On prépare une lotion capillaire non rincée pour cheveux gras à l'aide des ingrédients suivants:

- extrait sec d'Achillea millefolium L "oxydé"..... 1g
- Poly β -alanine..... 0,5g
- alcool éthylique..... 45g
- colorant..... 0,2g
- 10 - conservateur..... 0,2g
- pH = 6
- Eau q.s.p..... 100g

EXEMPLE 3

15 On prépare un gel à rincer pour cheveux gras à l'aide des ingrédients suivants:

- carboxyméthylcellulose..... 3g
- extrait sec d'Achillea millefolium L "oxydé"..... 1,5g
- conservateur..... 0,3g
- colorant..... 0,2g
- 20 - pH = 5
- Eau q.s.p..... 100g

EXEMPLE 4

25 On prépare un shampooing pour cheveux gras à l'aide des ingrédients suivants:

- tensio-actif non-ionique obtenu selon l'exemple 1 du brevet français n°71.17206..... 10g
par condensation de 3,5 moles de glycidol sur un α diol en $C_{11} - C_{14}$
- extrait sec d'Achillea millefolium L "oxydé"..... 5g
- 30 - conservateur..... 0,2g
- colorant..... 0,2g
- pH = 5
- Eau q.s.p..... 100g

REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique pour le traitement des cheveux, notamment des cheveux gras, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule approprié au moins un extrait sec de millefeuille (*Achillea millefolium* L), non allergène, obtenue par oxydation d'une solution hydroalcoolique d'extraction de sommités fleuries, ledit extrait contenant moins de 0,5% en poids de dérivés polyphénoliques.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'extrait sec de millefeuille contient moins de 0,3% en poids de dérivés polyphénoliques.

3. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'extrait sec est obtenu par oxydation, à l'aide d'hypochlorite de sodium, d'une solution hydroalcoolique d'extraction, à température ambiante.

4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la solution hydroalcoolique d'extraction est une solution hydrométhanolique obtenue par infusion dans l'eau des sommités fleuries et traitement du résidu par du méthanol.

5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'extrait sec de millefeuille, exprimé en matière sèche, est présent à une concentration comprise entre 0,02 et 5% en poids et de préférence entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le véhicule est de l'eau, un alcool ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un mélange hydroalcoolique.

7. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme aqueuse et a un pH compris entre 3 et 10 et de préférence entre 5 et 7.

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent tensio-actif, anionique, non-ionique, cationique ou amphotère ou un mélange de ceux-ci dans une proportion comprise entre 3 et 50% en poids et de préférence entre 3 et 20%, ladite composition présentant un pH compris entre 3 et 10.

9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une lotion non rincée hydroalcoolique contenant de 1 à 70% en poids d'alcool éthylique et renfermant de 0,02 à 3% d'extrait sec de millefeuille.

10. Composition cosmétique selon la revendication 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre de 0,01 à 3% en poids de poly β -alanine

et de préférence 1% en poids.

5 11. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un ingrédient cosmétique tel qu'un parfum, un colorant, un agent conservateur, un agent séquestrant, un agent épaississant, un polymère, un agent adoucissant, un synergiste et/ou un stabilisateur de mousse, un filtre solaire, un agent peptisant, un alcool gras ou une cire.