

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 09.10.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.04.02 Bulletin 02/15.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

72 Inventeur(s) : PRUCHE FRANCIS.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

54 COMPOSITION DE COLORATION, PROCÉDE D'OBTENTION ET UTILISATION POUR LA COLORATION DE LA
PEAU ET/OU DES MATIÈRES KÉRATINIQUES.

57 Composition de coloration, procédé d'obtention et uti-
lisation pour la coloration de la peau et/ ou des matières ké-
ratiniques.

La composition comprend, dans un milieu physiologi-
quement acceptable, une quantité efficace d'au moins un
précurseur de colorant choisi parmi les composés compor-
tant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux
groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone
consécutifs du cycle aromatique et une quantité efficace
d'un système catalytique comprenant un premier consti-
tuant choisi parmi les sels et oxydes de Mn (II) et/ ou de Zn
(II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi
les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbona-
tes alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du
premier et du second constituant étant telles que:

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II)] + [Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0.$$

Application à la coloration de la peau et/ ou des matières
kératiniques.

FR 2 814 946 - A1



La présente invention concerne d'une manière générale une composition de coloration, en particulier pour la coloration de la peau et/ou des matières kératiniques, un procédé d'obtention d'une telle composition de coloration et son utilisation pour la coloration de la peau et/ou des matières kératiniques.

5 Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition de coloration de la peau qui, après application sur celle-ci, lui confère un bronzage artificiel homogène et de préférence d'une teinte proche de celle d'un bronzage naturel.

10 Dans le domaine de la coloration de la peau et/ou des matières kératiniques telles que les cheveux, les cils, les sourcils et les poils, on utilise à l'heure actuelle des catalyseurs enzymatiques pour activer la coloration de précurseurs de coloration. Ainsi, on active la coloration de polyphénols par oxydation en présence de polyphénoloxydase naturelle. A titre d'exemple, de la catéchine, en présence de polyphénoloxydase naturelle, donne une coloration
15 jaune orangée et les dihydroxyphénylanalines DOPA donne de la mélanine. L'avantage principal de ces catalyseurs enzymatiques consiste en l'obtention de pigments de couleurs et de nuances originales, sans utilisation de composés oxydants. Cependant, l'inconvénient majeur de ce procédé de coloration est l'utilisation d'enzymes, pour lesquels les risques toxicologiques, la stabilité
20 dans les compositions, la reproductibilité, le prix et l'immobilisation souvent nécessaire sont des facteurs qui limitent grandement leurs applications.

D'autre part, ces catalyseurs sont de nature protéique et l'utilisation de protéines n'est pas sans risque pour une utilisation en cosmétologie ou en dermatologie, notamment en raison des réactions de sensibilisation.

25 L'utilisation de catalyseurs enzymatiques dans les préparations cosmétiques du type auto-bronzant ne permet pas toujours une coloration homogène de la peau. L'application sur l'ensemble du corps de compositions contenant de la dihydroxyacétone (ou DHA), typiquement utilisée dans ce type d'application, est longue et fastidieuse, et l'obtention d'une coloration
30 homogène est difficile.

Dans le domaine des crèmes bronzantes et autobronzantes, une amélioration a été obtenue en utilisant à la place des catalyseurs enzymatiques, des catalyseurs chimiques. Ainsi, la demande WO 92/20321 A décrit une crème favorisant le brunissement de peaux claires lors d'une exposition au soleil ou à
35 des rayons UVB, dont la composition comprend un écran solaire, un milieu

physiologiquement acceptable et une pseudocatalase. La pseudocatalase est un complexe de coordination d'un métal de transition dont le métal est Cu(I), Fe(II) ou Mn(II) et le ligand du bicarbonate. Par pseudocatalase, on entend un composé physiologiquement acceptable qui catalyse la dismutation de H_2O_2 in vivo de manière analogue à une catalase.

Pour le traitement de la dépigmentation de la peau liée à des blocages de la transformation de la tyrosine en mélanine, comme par exemple le vitiligo, la demande WO 92/20354 décrit une composition contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une pseudocatalase.

Cette pseudocatalase est un complexe de coordination de Fe(II), Cu(I) ou Mn(II), le ligand étant du bicarbonate.

L'article de K. Schallreuter (« Pseudocatalase is a bis-manganese III-EDTA-(HC03)2 complex activated by UVB or natural sun ; J Investing Dermator Symp Proc 1999 Sep ; 451° ; 91-6) mentionne l'utilisation d'un mélange d'hyrogénocarbonate de sodium et de manganèse ayant une activité pseudocatalase pour le traitement du vitiligo. Cependant, il n'y a pas, dans l'ensemble de ces documents, d'indication concernant la coloration.

Dans le domaine de la coloration capillaire, le brevet européen EP 621.029 A décrit une composition comprenant du chlorite de sodium, un sel hydrosoluble de Fe, Mn ou Cu, ou un chélate de ce sel et un précurseur de colorant d'oxydation.

La coloration des cheveux nécessite l'emploi de combinaisons $H_2O_2^-$ ammonium ou amine.

Il existe donc un besoin pour des compositions de coloration, en particulier pour la coloration de la peau et/ou des matières kératiniques, ne nécessitant pas l'utilisation de systèmes enzymatiques.

La demanderesse a trouvé, de manière tout à fait surprenante, qu'il était possible d'obtenir des compositions de coloration comprenant au moins un précurseur de colorant susceptible de se colorer, en présence d'oxygène, par oxydation au moyen d'un système enzymatique (oxydase) et au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol (SH), en remplaçant le système enzymatique par un système purement chimique.

Ainsi, le système catalytique chimique de l'invention se comporte comme une pseudo-oxydase capable de mimer l'activité oxydase sans les inconvénients liés à l'emploi d'un système enzymatique.

La présente invention a donc pour objet une composition de coloration, pour la coloration de la peau et/ou des matières kératiniques, qui ne nécessite pas la présence d'enzymes, et en particulier une composition de bronzage artificiel conduisant à un bronzage artificiel homogène et d'une teinte proche de celle d'un bronzage naturel.

La présente invention concerne également un procédé pour révéler la coloration d'une composition de base peu ou pas colorée comprenant au moins un précurseur de colorant par oxydation et au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol, qui consiste à ajouter à la composition de base un système catalytique purement chimique et à mettre la composition de base additionnée du système catalytique en présence d'un milieu oxydant tel qu'un milieu contenant de l'oxygène.

La présente invention a encore pour objet un procédé d'obtention d'une composition de coloration telle que définie ci-dessus.

La présente invention concerne en outre un procédé de coloration de la peau et/ou des matières kératiniques utilisant une composition telle que définie ci-dessus.

Enfin, la présente invention concerne des conditionnements et formes galéniques de la composition de coloration ou de constituants de la composition de coloration selon l'invention

La composition pour la coloration de la peau et/ou des matières kératiniques selon l'invention comprend, dans un milieu physiologiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyle (OH) portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique, une quantité efficace d'au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol, et une quantité efficace d'un système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou Zn(II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier constituant et du second constituant étant telles que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

5

où $[Mn(II)]$, $[Zn(II)]$ et $[HCO_3]$ représentent respectivement les concentrations molaires en $Mn(II)$, $Zn(II)$ et HCO_3 dans la composition.

Généralement, le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-2} et est typiquement de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.

10 Dans le cas de $Zn(II)$, le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ est en général d'un ordre de 10 à 100 fois supérieur au rapport dans le cas de $Mn(II)$.

Typiquement, ce rapport est de 10^{-4} ou plus, de préférence 10^{-3} ou plus, et de préférence de l'ordre de $5 \cdot 10^{-1}$.

15 Dans le cas d'un mélange de $Mn(II)$ et $Zn(II)$, le rapport varie généralement de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} , ce rapport étant choisi plus élevé lorsque la proportion de $Zn(II)$ dans le mélange s'accroît.

Généralement, la concentration molaire en $Mn(II)$, $Zn(II)$, ou $Mn(II) + Zn(II)$ dans la composition finale varie de 10^{-3} à 10 mM/l, de préférence de 10^{-2} à 1 mM/l.

20 Lorsqu'on utilise seulement un ou plusieurs sels ou oxydes de $Mn(II)$, la concentration molaire en $Mn(II)$ dans la composition finale est typiquement de 10^{-3} à 10^{-1} mM/l, de préférence 10^{-2} à 10^{-1} mM/l.

De préférence, lorsqu'on utilise uniquement un ou plusieurs sels ou oxydes de $Zn(II)$, la concentration en $Zn(II)$ dans la composition finale est de 25 $5 \cdot 10^{-2}$ à 10 mM/l, mieux de $5 \cdot 10^{-1}$ à 1 mM/l.

Parmi les sels de $Mn(II)$ et $Zn(II)$ convenant pour la présente invention, on peut citer les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate et perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

30 A titre d'exemple, on peut citer le chlorure de manganèse, le carbonate de manganèse (par exemple rhodochrosite), le difluorure de $Mn(II)$, l'acétate de $Mn(II)$ tétrahydraté, le lactate de $Mn(II)$ trihydraté, le phosphate de $Mn(II)$,

l'iodure de Mn(II), le nitrate de Mn(II) trihydraté, le bromure de Mn(II), le perchlorate de Mn(II) tétrahydraté, et le sulfate de Mn(II) monohydraté.

Les sels particulièrement préférés sont MnCl_2 et ZnCl_2 .

Les sels d'acides carboxyliques incluent également des sels d'acides
5 carboxyliques hydroxylés tels que le gluconate.

Parmi les hydrogénocarbonates alcalins et alcalino-terreux, on peut citer les hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et leurs mélanges, préférentiellement l'hydrogénocarbonate de Na.

Comme indiqué précédemment, le système catalytique chimique selon
10 l'invention constitue une pseudo-oxydase en ce qu'il oxyde les polyphénols, en présence d'oxygène, comme le ferait un catalyseur enzymatique naturel ayant une activité polyphénoloxydase.

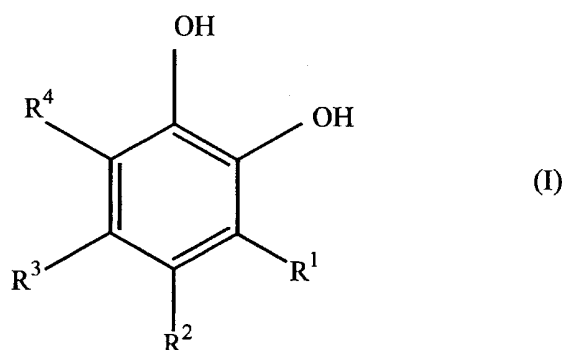
Par contre, le système catalytique selon l'invention n'a pas d'activité pseudocatalase en ce sens qu'il ne provoque pas la dismutation du peroxyde
15 d'hydrogène à 0,3 % en poids (soit 1 volume d'oxygène).

En outre, l'activité pseudo-oxydase est liée à l'emploi du système catalytique selon l'invention. Ainsi, chacun des constituants du système catalytique pris séparément n'a pas d'activité pseudo-oxydase. De même que le remplacement du sel de Mn(II) ou Zn(II) par un autre sel, Fe, Cu ou même
20 Mn(III) ne conduit pas à un système catalytique ayant une activité pseudo-oxydase.

Les précurseurs de colorant des compositions de l'invention sont des composés ou mélanges de composés comprenant au moins un cycle aromatique, de préférence un cycle benzénique, comportant au moins deux groupes
25 hydroxyles (OH) portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique.

Le cycle aromatique peut être un cycle aromatique condensé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tel que le naphthalène, le tétrahydronaphthalène, l'indane, l'indène, l'anthracène, le phénanthrène,
30 l'indole, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofuranne, le dihydrobenzofuranne, le chromane, l'isochromane, le chromène, l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine.

Les précurseurs de colorant selon l'invention peuvent être représentés par la formule :



dans laquelle les substituants R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical halogène, hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcoxyalkyle, alcoxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituants R^1 à R^4 forment conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

Les cycles saturés ou insaturés, éventuellement condensés, peuvent être aussi éventuellement substitués.

Les radicaux alkyles sont généralement les radicaux alkyles en C_1 - C_{10} , de préférence les radicaux alkyles en C_1 - C_6 , tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle.

Les radicaux alcoxy sont en général les radicaux alcoxy en C_1 - C_{20} , tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

Les radicaux alcoxy alkyles sont de préférence les radicaux alcoxy (C_1 - C_{20}) alkyle (C_1 - C_{20}), tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, etc.

Les radicaux cycloalkyles sont en général les radicaux cycloalkyles en C_4 - C_8 , de préférence les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle. Les radicaux cycloalkyles peuvent être des radicaux cycloalkyles substitués, en particulier par des groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine et cétone.

Les radicaux alcényles sont de préférence des radicaux en C_1-C_{20} , tels que éthylène, propylène, butylène, pentylène, méthyl-2-propylène et décylène.

Les radicaux contenant un ou plusieurs atomes de silicium sont de préférence des radicaux polydiméthylsiloxane, polydiphenylsiloxane, polydiméthylphénylsiloxane, stéaoxydiméthicone.

Les radicaux hétérocycliques sont en général des radicaux comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine ou cétone.

Parmi les radicaux hétérocycliques préférés, on peut citer les groupes furyle, pyrannyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle.

De préférence encore, les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés tels que des groupes benzofurannyle, chroményle, xanthényle, indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, indolinyle, isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes OH.

Les précurseurs de colorant préférés sont :

- les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épichatéchine,
 - les flavonols comme la quercétine,
 - les anthocyanidines comme la péonidine,
 - les anthocyanines, par exemple l'oenine,
 - les hydroxybenzoates, par exemple l'acide gallique,
 - les flavones comme la lutéoline,
 - les iridoïdes comme l'oleuropéine,
- ces produits pouvant être osylés (par exemple glucosylés) et /ou sous forme d'oligomères (procyanidines) ;
- les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement osylés (par exemple glucosylés) ;
 - la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
 - la 2,3-dihydroxyphenylalanine et ses dérivés ;
 - la 4,5-dihydroxyphenylalanine et ses dérivés ;
 - le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés ;
 - le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés ;
 - le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés ;
 - le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés ;

- les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique ;
- les hydroxycoumarines ;
- les hydroxyisocoumarines ;
- 5 - les hydroxycoumarones;
- les hydroxyisocoumarones;
- les hydroxychalcones ;
- les hydroxychromones ;
- les anthocyanes ;
- 10 - les quinones ;
- les hydroxyxanthones ; et
- les mélanges de ceux-ci.

Lorsque les précurseurs de colorant présentent des formes D et L, les deux formes peuvent être utilisées dans les compositions selon l'invention.

- 15 Les précurseurs de colorants peuvent être des extraits de plantes, fruits, agrumes, légumes et des mélanges de ces extraits, qui contiennent de nombreux polyphénols tels que définis précédemment.

Parmi les extraits de plantes, on peut citer les extraits de rose et de thé.

- 20 Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, de raisin (en particulier de pépins de raisin) et de banane.

Parmi les extraits de légumes, on peut citer l'extrait de pomme de terre.

Suivant les parties de fruits utilisés, par exemple pulpe ou pépins de raisin, la coloration obtenue est différente.

- 25 On peut également utiliser des mélanges d'extraits de plantes et/ou de fruits tels que des mélanges d'extraits de pomme et de thé et des mélanges d'extraits de raisin et de pomme.

- 30 Les polymères formés en particulier avec la catéchine, l'acide gallique et leurs dérivés (tannins) ont des propriétés antimicrobiennes par emprisonnement des microorganismes lors de la polymérisation. Ces tannins ont également des propriétés astringentes inhérentes pour la peau.

La quantité de précurseur de colorant dans la composition finale doit être suffisante pour obtenir une coloration visible. Cette quantité peut varier dans de larges mesures en fonction de la nature du précurseur et de l'intensité voulue pour la coloration.

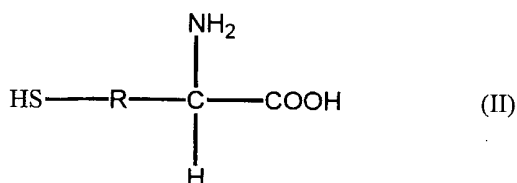
En général, on obtiendra une coloration convenable lorsque la quantité de précurseur de colorant est telle que la teneur en précurseur de colorant dans la composition de coloration finale est d'au moins 10 micromoles par millilitre de composition finale.

5 Les précurseurs de colorants d'oxydation préférés selon l'invention sont les dihydroxyphénylalanines et leurs dérivés et les dihydroxyindoles et leurs dérivés.

Les compositions selon l'invention contiennent également une quantité efficace d'au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol (SH) et de préférence un seul groupe thiol, ces acides aminés pouvant être sous la
10 forme de chlorhydrates.

Les acides aminés préférés selon l'invention sont les acides aminés qui contiennent une fonction amine en position α par rapport à une fonction acide carboxylique.

15 Les acides aminés préférés peuvent être représentés par la formule



dans laquelle -R est un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, par
20 exemple en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_6$, tel qu'un radical méthylène, éthylène, butylène, éthylidène, propylidène, un radical cyclique saturé divalent, éventuellement substitué, par exemple en $\text{C}_4\text{-C}_8$, un groupe aromatique divalent, éventuellement substitué, tel qu'un radical phénylène, tolylène, xylylène.

Parmi les acides aminés préférés pour les compositions de l'invention, on
25 peut citer la cystéine et ses dérivés, en particulier la L-cystéine et le chlorhydrate de L-cystéine, et le glutathion et ses dérivés.

Les proportions relatives d'acide aminé et de précurseur de colorant d'oxydation dans les compositions de l'invention peuvent varier dans de larges
30 mesures en fonction de la coloration voulue. Généralement, le rapport molaire acide aminé/précurseur de colorant variera de 0,001 à 50, de préférence de 0,01 à 5, et mieux de 0,05 à 2,5.

En général, la teneur en acide aminé à groupe thiol dans la composition finale est d'au moins 0,01 micromole par millilitre, de préférence au moins 0,1 micromole/ml.

En faisant varier la nature des précurseurs de colorant et des acides aminés de la composition et la proportion relative d'acide aminé et de précurseur de colorant, on peut obtenir toute une palette de teintes et en particulier des teintes proches de celles du bronzage naturel.

Ainsi, l'association de la cystéine et de dihydroxyindole permet d'obtenir une nuance marron, plus proche de celle d'un bronzage naturel que l'emploi du seul dihydroxyindole qui conduit à une couleur uniquement noire.

Cette association permet d'avoir une coloration naturelle de la peau et du cheveu qui est un mélange d'eumélanine et de phéomélanine en proportions variables.

Les compositions de l'invention peuvent également conduire à des films colorés qui présentent une certaine transparence. Cette caractéristique, alliée au fait que ces compositions permettent d'obtenir une teinte proche du bronzage naturel, rend ces compositions particulièrement intéressantes pour l'application au bronzage de la peau, permettant de combiner bronzage artificiel et bronzage naturel tout en obtenant une teinte homogène.

Le milieu physiologiquement acceptable est un milieu solide ou liquide ne nuisant pas à la propriété de coloration des précurseurs ni à l'effet du système catalytique.

Le milieu physiologiquement acceptable est de préférence un milieu solubilisant du précurseur de colorant et de l'acide aminé.

De préférence encore, le milieu physiologiquement acceptable est un milieu bactériostatique.

Parmi les solvants des précurseurs convenant pour la formulation des compositions selon l'invention, on peut citer l'eau, les alcools, les solvants polaires et leurs mélanges.

Les alcools sont de préférence des alcanols inférieurs (C_1 - C_6) tels que l'éthanol et l'isopropanol et les alcanediols tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol et le pentane diol.

Parmi les solvants polaires, on peut citer les éthers, les esters (en particulier les acétates), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la N-méthylpyrrolidone (NMP), les cétones (en particulier l'acétone) et leurs mélanges.

Le milieu physiologiquement acceptable comprend de préférence de l'eau (en particulier distillée ou permutée) ou un mélange eau/alcool, en particulier eau/éthanol.

La quantité d'alcool dans le mélange eau/alcool peut représenter jusqu'à
5 80% en poids du mélange eau/alcool, de préférence 1 à 50% en poids et mieux 5 à 20% en poids.

Le milieu physiologiquement acceptable peut être un milieu solide tel qu'un excipient pour la formulation de galets et comprimés, en particulier effervescents.

10 Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre tout adjuvant classique, en proportion usuelle, qui ne nuit pas aux propriétés recherchées, en particulier à l'effet colorant des compositions.

Les compositions de l'invention peuvent par exemple comporter des filtres solaires et de protection contre les UV, tels que les filtres organiques
15 comme le benzophénone, le benzylidène, les dérivés de triazine, les dérivés de l'hydroxyphényl benzotriazole, les dérivés de l'acide cinnamique, les dérivés d'oxybenzone, l'octocrylène, les dérivés de benzilidène-camphre et les filtres minéraux tels que ZnO, TiO₂.

Lorsque les compositions selon l'invention comportent des pigments et
20 des colorants classiques, elles peuvent être utilisées pour obtenir des produits tels que des fonds de teint dont l'action colorante apportée à la peau par les pigments et/ou colorants est prolongée dans le temps. En effet, par suite du frottement notamment des joues et du cou, un fond de teint classique et par suite son effet colorant tend à disparaître. L'utilisation d'une composition selon
25 l'invention dans une formulation de fond de teint permettrait donc de pallier cet effet.

De préférence, les compositions selon l'invention sont exemptes d'agents de chélation des sels de Mn(II) et/ou Zn(II) utilisés, car ces agents tendent à inhiber l'oxydation des précurseurs de colorant.

30 Pour révéler la coloration des compositions suivant l'invention, il suffit de mettre la composition selon l'invention, en présence d'un milieu oxydant tel qu'un milieu contenant de l'oxygène (par exemple l'oxygène de l'air).

Les compositions selon l'invention sont utiles pour la coloration de la peau et/ou des matières kératiniques tels que les cheveux, les cils, les sourcils et
35 les poils. Elles peuvent également être utilisées pour la coloration d'aliments.

Pour la coloration de la peau et des fibres kératiniques, différents procédés d'application des compositions selon l'invention peuvent être utilisés.

Selon un premier procédé, on applique sur la peau ou les fibres kératiniques, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, une
5 composition comprenant tous les ingrédients de la composition, c'est-à-dire à la fois le ou les précurseurs de colorant, l'acide aminé à groupe thiol et le système catalytique.

Selon un second procédé, on peut en premier lieu appliquer sur la peau ou les matières kératiniques un film d'une composition de base d'un ou
10 plusieurs précurseurs de colorant et d'un ou plusieurs acides aminés à groupe thiol dans un milieu physiologiquement acceptable, puis sur le film de composition de base, un film du système catalytique dans un milieu physiologiquement acceptable, qui en présence d'oxygène, révélera la coloration de la composition de base.

15 On peut bien évidemment inverser l'ordre d'application des films.

L'application des films peut se faire par tout moyen connu, en particulier par pulvérisation.

Les compositions de l'invention peuvent comporter, en particulier lorsque ces compositions sont des compositions de bronzage artificiel, des
20 filtres solaires, permettant ainsi une exposition sans risque au soleil ou aux UV pour un bronzage naturel.

Les compositions de l'invention peuvent également permettre de masquer des défauts de pigmentation tels que le vitiligo, le masque de grossesse, ainsi que des imperfections de la peau comme les taches de vieillissement et la
25 couperose.

La coloration de la composition peut être déterminée par le choix du précurseur de colorant et/ou de l'acide aminé à groupe thiol en fonction du défaut à masquer.

Les compositions de l'invention présentent l'avantage de ne pas
30 nécessiter l'emploi de peroxyde d'hydrogène.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une coloration, notamment de la peau et des matières kératiniques.

Selon une première réalisation, les compositions selon l'invention peuvent être conditionnées sous forme d'aérosol à un seul compartiment dans lequel se trouvent la composition renfermant le ou les précurseurs de colorant, le ou les acides aminés à groupe SH et le système catalytique, et un gaz propulseur inerte classique tel que de l'azote, un hydrocarbure saturé comme l'isopropane ou un hydrocarbure fluoré, par exemple un Fréon®.

Dans une seconde réalisation, la composition selon l'invention peut être conditionnée sous forme d'un kit comportant deux conteneurs distincts, l'un pour la composition de base contenant le ou les précurseurs de colorant et le ou les acides aminés, l'autre pour le système catalytique, la composition de base et le système catalytique étant mélangés ou appliqués successivement au moment de l'emploi.

Dans une troisième réalisation, la composition peut être contenue dans un système à pompe à un seul compartiment, sans reprise d'air, ou dans un système à pompe à deux compartiments, la composition de base étant dans un compartiment et le système catalytique dans l'autre.

Dans une quatrième réalisation, la composition selon l'invention peut se présenter sous forme de galets, en particulier pour le bain. Chaque galet peut comporter, mélangé à un excipient, le ou les précurseurs de coloration, le ou les acides aminés et le système catalytique, l'excipient empêchant la réaction en présence d'oxygène ou le ou les précurseurs de colorant, le ou les acides aminés d'une part et le système catalytique d'autre part sont contenus dans des galets distincts.

En délitant soit le galet unique soit un galet de chacun des constituants dans de l'eau, par exemple l'eau d'un bain, on réalise la composition colorante selon l'invention.

Les galets, comme cela est classique, peuvent être des galets effervescents.

L'excipient utilisé peut être tout excipient classique tel qu'un mélange de talc, de stéarate (en particulier de magnésium), d'acide citrique et/ou tartrique, et d'hydrogène carbonate alcalin et / ou alcalino terreux.

La quantité d'acide citrique et/ou tartrique présente doit être telle qu'il n'y ait pas une neutralisation de l'hydrogénocarbonate résultant en un manque d'hydrogénocarbonate libre par rapport au Mn(II) et/ou Zn(II).

D'autre part, comme l'eau, en particulier l'eau du robinet et certaines eaux de source ou minérales, contiennent généralement du manganèse (II), il est parfois suffisant de mettre dans l'eau un seul galet contenant de l'hydrogénocarbonate, le ou les précurseurs de coloration, le ou les acides aminés à groupe thiol, la teneur en Mn(II) du système catalytique étant alors
5 fournie par le Mn(II) présent dans l'eau.

De même, certains extraits végétaux (par exemple des extraits de feuilles de thé) peuvent contenir des quantités importantes de manganèse (II). En fonction de ces teneurs, un ajustement des concentrations du système
10 catalytique est effectué de manière à avoir un résultat satisfaisant.

Bien évidemment, on peut faire varier l'intensité de la coloration en délitant plusieurs galets dans l'eau.

D'autre part, la vitesse de coloration peut être accélérée en ajoutant à la composition un composé ou une formulation de composés engendrant de l'oxygène, par exemple par contact avec de l'eau. Ainsi, on peut incorporer un
15 tel composé ou formulation, par exemple du peroxyde de sodium, dans un galet.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

20

EXEMPLE 1

On a préparé plusieurs échantillons de 500 µl de formulations de composition de coloration selon l'invention ainsi qu'un échantillon de 500 µl
25 d'une formulation comparative ne contenant pas d'acide aminé à groupe SH.

Les formulations sont données dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

	FORMULATIONS					
	Comparative A	1	2	3	4	5
L-DOPA	5 mM/l	5 mM/l	5 mM/l	5 mM/l	5 mM/l	5 mM/l
L-Cystéine	-	200 μ M/l	1 mM/l	2 mM/l	5 mM/l	10 mM/l
Système catalytique						
MnCl ₂	0,5 mM/l	0,5 mM/l	0,5 mM/l	0,5 mM/l	0,5 mM/l	0,5 mM/l
NaHCO ₃	0,5 M/l	0,5 M/l	0,5 M/l	0,5 M/l	0,5 M/l	0,5 M/l
EtOH	10 μ l	10 μ l	10 μ l	10 μ l	10 μ l	10 μ l
Eau qsp	500 μ l	500 μ l	500 μ l	500 μ l	500 μ l	500 μ l

5

La L-DOPA et la L-Cystéine sont introduites dans les formulations sous forme de solutions dans l'éthanol (100 mM/l).

Le système catalytique est introduit sous forme de solution aqueuse (250 μ l).

10 On a déterminé les spectres d'absorption des formulations ci-dessus au moyen d'un spectromètre lambda 2 de Perkin-Elmer.

Les spectres d'absorption sont représentés à la figure 1. On voit que l'addition de L-cystéine dans les formulations décale le spectre d'absorption vers la couleur jaune orangée.

15 Les compositions de coloration selon l'invention présentent de nombreux avantages dans le domaine de la coloration de la peau et du cheveu. Par exemple, la tenue sur la peau est renforcée par le fait de réaliser la réaction « in situ ». La coloration peut être réalisée avec des extraits naturels contenant des polyphénols et avoir une coloration proche du henné sans l'inconvénient de la

20 présence de naphtoquinones dans ces colorations. Un autre avantage est d'avoir des réactions comme certaines enzymes sans les problèmes liés à leurs utilisations dans le domaine cosmétique et dermatologique.

Pour le domaine plus biologique la vectorisation de tels actifs est plus facile en raison de la taille et le risque toxicologique nettement moindre que

25 l'usage de protéines. La demi-vie d'un tel mélange est probablement supérieure

à une protéine qui subirait sans immobilisation préalable une dégradation rapide par les protéases des tissus.

L'usage d'une composition bronzante pour le bain présente l'intérêt d'éviter au consommateur de s'exposer longuement aux UV pour avoir un
5 résultat (l'association avec une formulation hautement filtrante est donc possible et assure une sécurité plus efficace vis-à-vis des UV).

L'utilisation de l'hydrogénocarbonate de sodium ne semble pas présenter de risques toxicologiques (utilisation autorisée en cosmétique) et la quantité de manganèse est extrêmement faible. Par exemple, pour un bain avec un extrait de
10 thé vert (100g), 20 g d'hydrogénocarbonate de sodium et 100mg de chlorure de manganèse, soit un rapport $[Mn(II)]/[HCO_3]$ de l'ordre de 1/500, suffisent pour avoir un développement de couleur dans un bain de 100 litres. Certains extraits naturels (par exemple de thé) contiennent du Mn(II) et, dans ce cas, il suffira d'adapter la posologie de la formulation en fonction de la teneur en Mn(II) de
15 l'extrait naturel.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la coloration de la peau et/ou des matières
 kératiniques, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu
 5 physiologiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un précurseur
 de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle
 aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de
 carbone consécutifs du cycle aromatique, une quantité efficace d'au moins un
 10 acide aminé comportant au moins un groupe thiol et une quantité efficace d'un
 système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et
 oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second constituant
 choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates
 alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier et du second
 constituant étant telles que :

15

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

20
$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

où [Mn(II)], [Zn(II)] et [HCO₃] représentent respectivement les
 concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO₃ dans la composition.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport
 25 $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10⁻⁵ à 10⁻¹, de préférence de 10⁻³ à 10⁻² et mieux est de l'ordre
 de 5.10⁻³.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le
 rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10⁻⁴ à < 1, de préférence de 10⁻³ à < 1, et mieux est de
 l'ordre de 5.10⁻¹.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} .

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les sels de Mn(II) et de Zn(II) sont choisis parmi les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate, perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le sel de Mn(II) et/ou de Zn(II) est le chlorure.

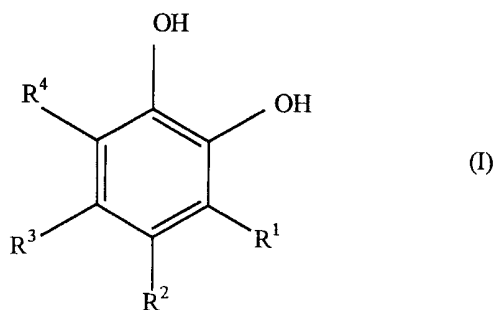
7. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que les sels d'acides carboxyliques sont des sels d'acides carboxyliques hydroxylés.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le sel d'acide carboxylique hydroxylé est le gluconate.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'hydrogénocarbonate est choisi parmi l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de magnésium, l'hydrogénocarbonate de calcium et leurs mélanges.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le cycle aromatique comportant au moins deux groupes hydroxyle sur deux atomes de carbone consécutifs du précurseur de colorant est un cycle benzénique ou un cycle aromatique condensé.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est un composé de formule :



dans laquelle les substituants R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un halogène, un radical hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcoxyalkyle, alcoxyaryle, le groupe aryle pouvait être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant éventuellement un ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituants R^1 à R^4 peuvent former conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les flavanols, les flavonols, les anthocyanidines, les anthocyanines, les hydroxybenzoates, les flavones, les iridoïdes, ces composés pouvant être éventuellement osylés et/ou sous forme d'oligomères, les hydroxystilbènes éventuellement osylés, la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés, le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés, le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés, le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés, les dihydroxycinnamates, les hydroxycoumarines, les hydroxyisocoumarines, les hydroxycoumarones, les hydroxyisocoumarones, les hydroxychalcones, les hydroxychromones, les anthocyanes, les quinones, les hydroxyxanthonés, et les mélanges de deux ou plus des composés précédents.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de plantes, de fruits, d'agrumes, de légumes et leurs mélanges.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de thé, de raisin, de pomme, de banane, de pomme de terre et leurs mélanges.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est présent en une quantité d'au moins 10 micromoles par millilitre de composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les acides aminés comprenant au moins un groupe thiol sont choisis parmi les acides aminés ayant une fonction amine en position α par rapport à une fonction acide carboxylique.

5 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le ou les acides aminés sont choisis parmi la cystéine et ses dérivés et le glutathion et ses dérivés.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport molaire du (ou des) acide(s) aminé(s) à groupe SH au(x) précurseur(s) de colorant(s) varie de 0,001 à 50, de préférence de 0,01 à 5, et mieux de 0,05 à 2,5.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est une dihydroxyphénylalanine ou un dihydroxyindole et l'acide aminé, la cystéine ou le glutathion.

15 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable est un milieu solubilisant du précurseur de colorant et de l'acide aminé, de préférence à propriété bactériostatique.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable comprend un solvant ou un mélange de solvants du précurseur de colorant et de l'acide aminé.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools, les éthers, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone, les cétones et leurs mélanges.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que l'alcool est un alcanol ou un alcanediol.

24. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que le solvant est un mélange eau/alcool.

30 25. Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que d'alcool représente jusqu'à 80% en poids du mélange, de préférence 1 à 50% en poids et mieux de 5 à 20% en poids.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est exempte de tout agent de chélation du sel de Mn(II) et/ou Zn(II).

35

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de deux composants séparés, un premier composant comprenant le système catalytique dissous dans un milieu physiologiquement acceptable et un deuxième composant comprenant
5 le précurseur de colorant et l'acide aminé à groupe thiol dissous dans un milieu physiologiquement acceptable.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme d'un aérosol ou d'un système à pompe sans reprise d'air.

10 29. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée dans un système à pompe à deux compartiments distincts, chacun des composants étant contenu séparément dans un des deux compartiments.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme d'un galet.

15 31. Composition selon la revendication 30, caractérisée en ce que le comprimé comprend un excipient contenant de l'acide citrique et /ou tartrique en quantité sous stoechiométrique par rapport à l'hydrogénocarbonate alcalin et/ou alcalino terreux.

20 32. Composition selon l'une quelconque des revendication 1 à 19, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme de deux galets, un premier galet comprenant le système catalytique et un excipient et un second galet comprenant le précurseur de colorant, l'acide aminé à groupe thiol et un excipient.

25 33. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, caractérisée en ce que le ou les galets sont des galets effervescents.

34. Procédé pour révéler la coloration d'une composition de base peu ou pas colorée comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux
30 atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique et au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la composition de base, en présence d'oxygène, une quantité efficace d'un système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second constituant
35 choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates

alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier et du second constituant étant telles que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

5

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

- 10 où $[Mn(II)]$, $[Zn(II)]$ et $[HCO_3]$ représentent respectivement les concentrations molaires en $Mn(II)$, $Zn(II)$ et HCO_3 dans la composition et à mettre la composition de base additionnée du système catalytique en présence d'un milieu contenant de l'oxygène.

- 15 35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-2} et mieux est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.

36. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-4} à < 1 , de préférence de 10^{-3} à < 1 , et mieux est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-1}$.

- 20 37. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} .

- 25 38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 37, caractérisé en ce que le sel de $Mn(II)$ et/ou le sel de $Zn(II)$ sont choisis parmi les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, acétate, phosphate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 38, caractérisé en ce que le sel de $Mn(II)$ et/ou de $Zn(II)$ est le chlorure.

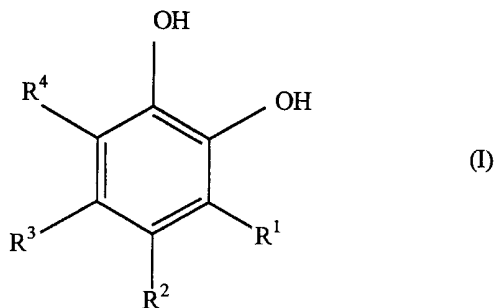
40. Procédé selon la revendication 38, caractérisé en ce que les sels d'acides carboxyliques sont des sels d'acides carboxyliques hydroxylés.

41. Procédé selon la revendication 40, caractérisé en ce que le sel d'acide carboxylique hydroxylé est le gluconate.

42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 41, caractérisé en ce que l'hydrogénocarbonate est choisi parmi
 5 l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de magnésium, l'hydrogénocarbonate de calcium et leurs mélanges.

43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 42, caractérisé en ce que le cycle aromatique comportant au moins deux groupes
 10 hydroxyle sur deux atomes de carbone consécutifs du précurseur de colorant est un cycle benzénique ou un cycle aromatique condensé.

44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 43, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est un composé de formule :



15 dans laquelle les substituants R¹ à R⁴, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un halogène, un radical hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcoxyalkyle,
 20 alcoxyaryle, le groupe aryle pouvait être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant éventuellement un ou plusieurs atomes de silicium, ou deux des substituants R¹ à R⁴ peuvent former conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement
 25 condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

45. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 43, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les flavanols, les

flavonols, les anthocyanidines, les anthocyanines, les hydroxybenzoates, les flavones, les iridoïdes, ces composés pouvant être éventuellement osylés et/ou sous forme d'oligomères, les hydroxystilbènes éventuellement osylés, la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés, le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés, le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés, le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés, les dihydroxycinnamates, les hydroxycoumarines, les hydroxyisocoumarines, les hydroxycoumarones, les hydroxyisocoumarones, les hydroxychalcones, les hydroxychromones, les anthocyanes, les quinones, les hydroxyxanthones, et les mélanges de deux ou plus des composés précédents.

46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 43, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de plantes, de fruits, d'agrumes, de légumes et leurs mélanges.

47. Procédé selon la revendication 46, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de thé, de raisin, de pomme, de banane, de pomme de terre et leurs mélanges.

48. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 47, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est présent en une quantité d'au moins 10 micromoles par millilitre de composition.

49. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 48, caractérisé en ce que le ou les acides aminés comprenant au moins un groupe thiol sont choisis parmi les acides aminés ayant une fonction amine en position α par rapport à une fonction acide carboxylique.

50. Procédé selon la revendication 49, caractérisé en ce que le ou les acides aminés sont choisis parmi la cystéine et ses dérivés et le glutathion et ses dérivés.

51. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 50, caractérisé en ce que le rapport molaire du (ou des) acide(s) aminé(s) à groupe SH au(x) précurseur(s) de colorant(s) varie de 0,01 à 5, de préférence de 0,05 à 2,5.

52. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 51, caractérisé en ce que le milieu physiologiquement acceptable est un milieu solubilisant du précurseur de colorant et de l'acide aminé à groupe thiol, de préférence à propriété bactériostatique.

53. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 52, caractérisé en ce que le milieu physiologiquement acceptable comprend un solvant ou un mélange de solvants du précurseur de colorant et de l'acide aminé à groupe thiol.

5 54. Procédé selon la revendication 53, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools, les éthers, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone, les cétones et leurs mélanges.

55. Procédé selon la revendication 54, caractérisé en ce que l'alcool est un alcanol ou un alcanediol.

10 56. Procédé selon la revendication 55, caractérisé en ce que le solvant est un mélange eau/alcool.

57. Procédé selon la revendication 56, caractérisé en ce que le mélange d'alcool représente jusqu'à 80% en poids du mélange, de préférence 1 à 50% en poids et mieux de 5 à 20% en poids.

15 58. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 57, caractérisé en ce qu'elle est exempte de tout agent de chélation du sel de Mn(II) et/ou Zn(II).

59. Procédé d'obtention d'une composition colorante, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à de l'eau un galet comprenant dans un excipient
20 physiologiquement acceptable au moins un précurseur de colorant, tel que défini à la revendication 1, au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol, de l'hydrogénocarbonate alcalin ou alcalino-terreux et éventuellement au moins un sel ou oxyde de Mn(II) et/ou de Zn(II) en quantités appropriées si l'eau ne contient pas de Mn(II) et / ou Zn(II) dans les proportions
25 requises, de sorte que

$$\frac{[Mn(II)] \text{ et/ou } [Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et/ou } [Zn(II)] \neq 0$$

30 60. Procédé d'obtention d'une composition colorante, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à de l'eau un galet contenant dans un excipient physiologiquement acceptable au moins un précurseur de colorant, au moins un acide aminé comportant au moins un groupe thiol, et un galet comprenant dans un excipient physiologiquement acceptable un système catalytique, le

précurseur, l'acide aminé et le système catalytique étant tels que définis dans la revendication 1.

61. Procédé selon la revendication 59 ou 60, caractérisé en ce que le ou les galets sont des galets effervescents.

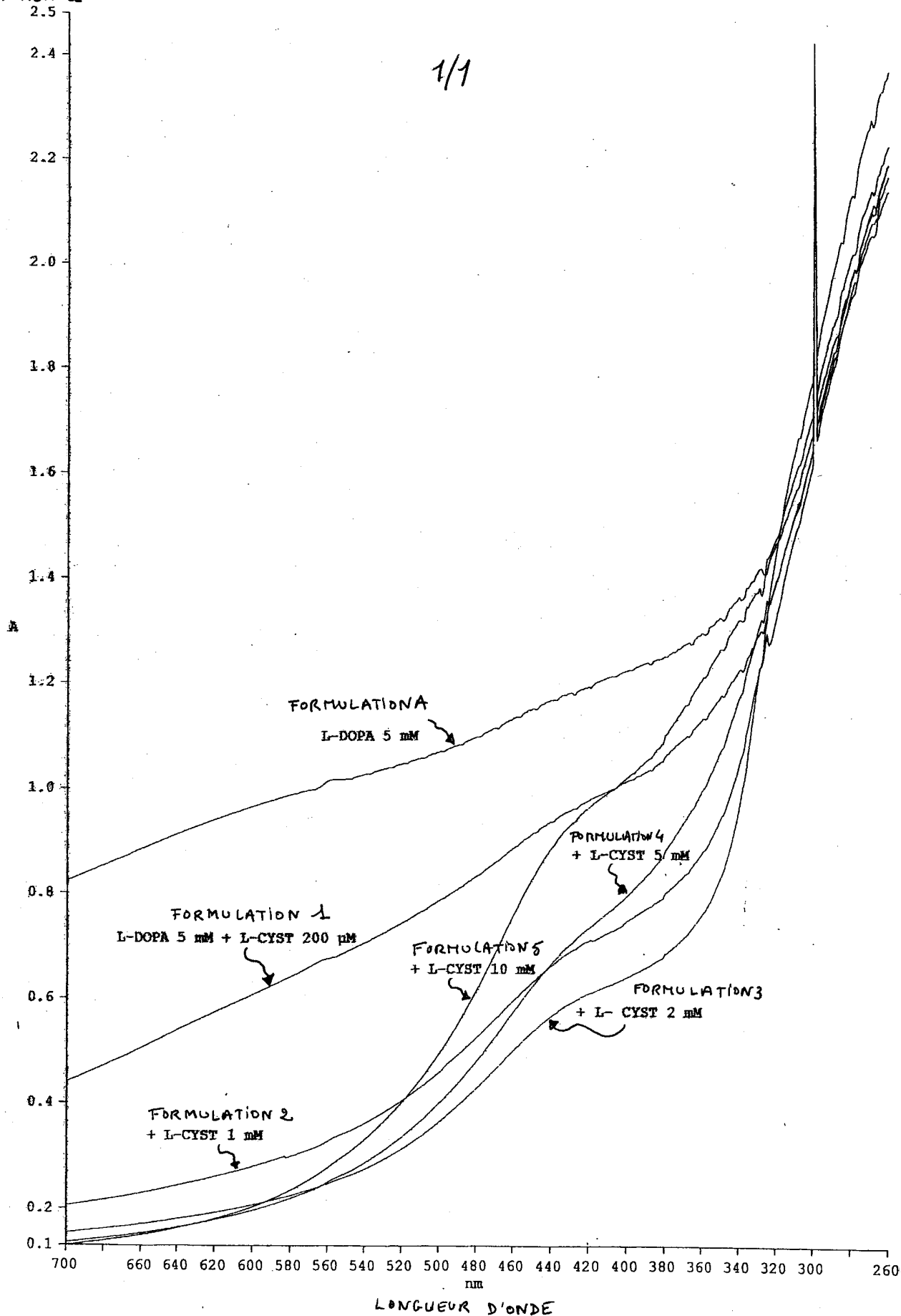
5 62. Procédé de coloration de la peau et/ou des matières kératiniques, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur la peau et/ou les matières kératiniques une couche d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.

10 63. Procédé selon la revendication 62, caractérisé en ce que la couche est obtenue en appliquant sur la peau et/ou les matières kératiniques un premier film d'une composition de base contenant le (ou les) précurseur(s) de colorant et le ou les acides aminés comportant au moins un groupe thiol dans un milieu physiologiquement acceptable et en appliquant sur le premier film un second film d'une composition catalytique comprenant le système catalytique dans un
15 milieu physiologiquement acceptable et vice-versa.

64. Procédé selon la revendication 62 ou 63, caractérisé en ce que les films sont appliqués par pulvérisation.

ABSORBANCE

1/1





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 596874
FR 0012895

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	GB 917 840 A (NOVAG) 6 février 1963 (1963-02-06) * revendications 1,2 * * page 1, ligne 48-51 * * page 2, ligne 3-9 * -----	1,5,6,9, 21,22	A61K7/13 A61K7/48
A	GB 2 024 623 A (PROCTER & GAMBLE) 16 janvier 1980 (1980-01-16) * revendication 1 * * page 6, ligne 33-36 * -----	1,5,6,9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 juillet 2001		Peeters, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			