

(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
1 juin 2006 (01.06.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/056558 A1

(51) Classification internationale des brevets :
A61Q 3/02 (2006.01) A61K 8/34 (2006.01)
A61K 8/97 (2006.01) A61K 8/37 (2006.01)

FONSORBES (FR). BANDRES, Mathieu [FR/FR]; 25,
boulevard de la Méditerranée, F-31400 TOULOUSE (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2005/056098

(74) Mandataire : CABINET REGIMBEAU; 20, rue de
Chazelles, F-75847 PARIS CEDEX 17 (FR).

(22) Date de dépôt international :
21 novembre 2005 (21.11.2005)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
04/12409 23 novembre 2004 (23.11.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
DURLIN FRANCE [FR/FR]; Boulevard Charles Gar-
raud, F-24000 BERGERAC (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
DESWARTVAEGHER, Alain [FR/FR]; 30, allée André
Lévêque, F-24100 BERGERAC (FR). FORESTIER,
Bernard [FR/FR]; Les Tuilières, F-24520 SAINT NEX-
ANS (FR). MIARD, Sophie [FR/FR]; La Mer, F-24520
SAINT GERMAIN ET MONS (FR). SENET, Jean-Pierre
[FR/FR]; 79, rue de la Gare Herbeauvilliers, F-77760
BUTHIERS (FR). THIEBAUD-ROUX, Sophie [FR/FR];
23, rue du Geai, F-31240 L'UNION (FR). CRISTEA,
Daniela [RO/FR]; 6, allée des Desmoiselles, F-31400
TOULOUSE (FR). DE CARO, Pascale [FR/FR]; 7, rue
Pierre Jarre, F-31400 TOULOUSE (FR). GIACINTI,
Géraldine [FR/FR]; 48 ter, chemin du Vigné, F-31470

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

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

(54) Title: VARNISH COMPOSITION BASED ON A SOLVENT EXCLUSIVELY OF VEGETABLE ORIGIN

(54) Titre : COMPOSITION DE VERNIS A BASE DE SOLVANT EXCLUSIVEMENT D'ORIGINE VEGETALE

(57) Abstract: The invention relates to a varnish composition for cosmetic or pharmaceutical use that is characterized by comprising one or more solvents exclusively of vegetable origin.

(57) Abrégé : Composition de vernis à usage cosmétique ou pharmaceutique caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un solvant d'origine végétale.

WO 2006/056558 A1

COMPOSITION DE VERNIS A BASE DE SOLVANT EXCLUSIVEMENT D'ORIGINE VEGETALE

5 La présente invention a pour objet une composition de vernis à usage cosmétique ou pharmaceutique réalisée à partir de solvants d'origine naturelle. Ces solvants sont des acétates, carbonates ou éthers préparés à partir d'une même molécule naturelle et ont une tension de
10 vapeur inférieure aux acétates d'éthyle, de propyle ou de butyle. Cette propriété induit une moindre émission de Composés Organiques Volatils (COV).

 Un arrêté ministériel du 1^{er} mars 1993 considère comme composés organiques volatiles (COV) tout composé
15 qui, à l'exclusion du méthane, contient du carbone et de l'hydrogène (lequel peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote ou le phosphore, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates) et qui se trouve à l'état de gaz ou de
20 vapeur dans des conditions normales de température et de pression.

 La directive européenne 1999/13/CE complète cette définition et ajoute que tout produit organique ayant une pression de vapeur supérieure à 10 Pa (environ 0,075
25 mmHg) est considérée comme COV.

 Aux Etats-Unis, le seuil de tension de vapeur retenu est bien plus faible, à savoir 0,13 Pa (environ 0,001 mmHg) dans les conditions normales. En Australie, les COV sont définis comme des composés chimiques ayant une
30 pression de vapeur supérieure à 27 Pa à 25°C.

 Parmi les COV, on peut notamment citer sans que cette liste soit exhaustive, les solvants, les

dégraissants, les dissolvants, les conservateurs, les agents de nettoyage et les disperseurs. Les législations, bien que variables en fonction des pays, tendent toutes vers une réduction de l'émission de ces COV.

5 En France, la réglementation a été modifiée afin de prendre en compte les exigences issues de la directive européenne 1999/13/CE du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de COV dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et
10 installations.

En conséquence, il est indispensable de trouver des compositions cosmétiques qui présentent des taux de COV limités.

15 Les molécules présentées dans le tableau 1 ont une tension de vapeur sensiblement inférieure aux tensions de vapeur des solvants habituellement utilisés dans les vernis à ongles, l'acétate d'éthyle et l'acétate de butyle.

Pour évaluer de façon claire et rigoureuse la
20 réduction d'émission de COV entraînée par l'utilisation de nouveaux solvants d'origine naturelle, l'étude a été basée sur un modèle publié en 2002 par l'ADEME dans le rapport intitulé "Les émissions de COV dans le secteur de la production des peintures, vernis, encres d'imprimerie,
25 colles et adhésifs". Le modèle utilisé, le modèle de Clements, permet de calculer les émissions de COV engendrées par l'évaporation de surface lors de la production d'un vernis dans une cuve ouverte.

30 Les émissions de chaque solvant présent dans une composition de vernis sont calculées par l'équation:

$$E_i = \frac{M_i \cdot K_i \cdot A \cdot P_i \cdot 3600 \cdot h \cdot R}{R \cdot T} \cdot N$$

où:

E_i est l'émission de l'espèce i en kg par an,

M_i est la masse moléculaire de l'espèce i en g/mole,

K_i est le coefficient de transfert de masse de l'espèce i
 5 en $m.s^{-1}$ de la phase liquide à la phase gazeuse,

P_i est la pression de vapeur de l'espèce i en kPa,

H_r est la durée en heures de l'opération de fabrication,

A est la surface libre de la cuve en m^2 ,

R est la constante des gaz parfaits ($8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}$),

10 T est la température absolue en Kelvin, et

N est le nombre d'opérations de fabrication identiques
 dans l'année.

Le coefficient de transfert de l'espèce i à la phase
 gazeuse (K_i) peut être déterminé par l'équation:

15
$$K_i = 0.00250 \cdot V^{0.78} \cdot \left(\frac{18}{M_i} \right)^{1/3}$$

où:

K_i est exprimé en $m.s^{-1}$

V est la vitesse de l'air au dessus de la cuve en $m.s^{-1}$

M_i est la masse molaire de l'espèce i en $g.mol^{-1}$.

20

Tableau 1:

25 Comparaison des tensions de vapeur et des points éclair
 des solvants habituels pour vernis à ongles (acétates
 d'éthyle et de butyle) avec des solvants d'origine
 naturelle.

	Tension de vapeur à 25°C (Pa)	Point éclair (°C)
Acétate d'éthyle	10300	- 4
Acétate de butyle	1990	24
Ethanol	7827	12,8
Acétate d'isoamyle	757	25
Alcool isoamylique	555	45,6
Isoamyl carbonate	374	55,5
Ethyl isoamyl éther	3413	9
Méthyl isovalérate	2426	19,4
Ethyl isovalérate	1047	26,7

Le terme d'huile de fusel, d'origine allemande, se traduit par "alcool inférieur ou de mauvaise qualité". Aujourd'hui, ce terme désigne l'ensemble des alcools supérieurs, obtenus à divers stades de la fermentation.

5 Les composés de l'huile de fusel peuvent être classifiés en deux grands groupes (PATIL A.G.S.M *et al.* International Sugar Journal, (2002), 104, 51-54, 56-58):

- la fraction à haut point d'ébullition (HBF - *High Boiling Fraction*), $T_{éb} > 132^{\circ}\text{C}$. Elle représente seulement
10 1 à 5% de l'huile de fusel. Les constituants de cette fraction peuvent être classifiés dans trois groupes (SHORUIGIN, P. Pet *al.* Ber. (1933). 66B: 1087-1093 ; SHORUIGIN, PP *et al.*, Zhurnal Obshchei Khimii (1934), 4 372-394)

15 o composés acides (10-25%): alcools supérieurs (hexanol, heptanol, octanol, nonanol), acides gras (butyrique, valérique, caproïque, caprylique, pélagonique, caprique, laurique, myristique, palmitique) et leurs esters (acétates, butyrates),

20 o composés basiques (5-10%): di, tri et tétraméthylpyrazines, et

o composés neutres (60-80%): terpènes;

- la fraction à faible point d'ébullition (LBF - *Low Boiling Fraction*), $T_{éb} < 132^{\circ}\text{C}$. Cette fraction représente
25 la partie majoritaire de l'huile de fusel (95-98%) (PATIL déjà cité).

Le tableau 2 ci-après présente quelques compositions de la fraction LBF d'huile de fusel.

Tableau 2:

Composition de la fraction LBF des huiles de fusel de différentes origines (%)

	H ₂ O	EtOH	PrOH	Iso-PrOH	BuOH	Iso-BuOH	AmOH actif	Iso-AmOH
Mélasses de betterave	-	10,0	0,6	-	2,0	0,2	3,0	73,0
Mélasses de betterave (KUCUK Z. et al. Turkish Journal of Chemistry (1998) 22 (3), 289-300.	-	12,4	3,5	-	-	9,5	-	74,6
Mélasses de canne à sucre (KHEDR, M.A. et al. Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research (1994) 37 (11)488-490.	-	3,96	-	-	9,61	5,28	-	76.86
Mélasses (ULLMAN'S 1981)	-	nd	13,2	-	0,2-0,7	15,8	18,4	37,4
Pommes de terre (ULLMAN'S 1981)	-	nd	14,0	-	0,5	15,5	15,0	55,0
Fruits (ULLMAN'S 1981)	-	nd	8,0	-	2,0	19,0	14,0	57,0
Céréales (ULLMAN'S 1981)	-	nd	9,1	-	0,2-0,7	19,0	20,0	13,0
Déchets (ULLMAN'S 1981)	-	nd	7,0	-	-	22,0	13,0	55,0

Les pourcentages de chaque alcool varient fortement en fonction de la matière première utilisée pour la fermentation, mais aussi en fonction de la méthode de fermentation ou de distillation.

5 L'huile de fusel est un liquide de couleur jaune paille à rouge foncé, relativement visqueux, ayant une odeur désagréable. Avant la mise au point de procédés de synthèse chimique, l'huile de fusel était la seule source commerciale d'alcools amyliques.

10 Suite à la production de 1 000 l d'alcool, on peut obtenir entre 1 et 11 l d'huile de fusel. Ce pourcentage dépend de la matière première utilisée et des conditions de fermentation et de distillation, comme illustré dans le tableau 3 qui suit.

15 Tableau 3:

Rendements d'obtention de l'huile de fusel
(d'après PATIL A.G.S. déjà cité)

Matière première	Huile de fusel
Mêlasse de canne à sucre	1-5%
Maïs	4-5%
Blé	2-3%
Pommes de terre	5-11%

20 Les utilisations de l'huile de fusel sont assez diverses et ont beaucoup évolué au cours des années. Avant les années 30, l'huile de fusel était utilisée seulement comme source d'alcools amyliques. Vers 1935, plusieurs études commencent à parler de l'utilisation de l'huile de fusel ou de ses dérivés en tant que solvants
25 pour les peintures, les laques et la nitrocellulose (MAKINO Z. *et al.*, JP 111027 ; TING H.W. Research Inst. Ann. Rept. Bur. Chem. (1936), **3**, 75 ; CAVALIE H.R. *et al.*, FR988540). Néanmoins, la grande majorité des

auteurs étudiaient la distillation et la purification de ce résidu de distillation.

Koslov *et al.* (*Zhurnal Prikladnoi Khimii*, (1954), **27**, 223-225) ont utilisé l'huile de fusel comme agent de flottaison pour les minerais de cuivre et de zinc.

Gukasyan *et al.* (*Tsvetnye Metallist*, (1979), **12**, 61-62) ont utilisé l'huile de fusel à la place de la trioctyle-amine pour extraire le rhénium de ses solutions. D'autres auteurs ont fait appel à des phosphates d'huile de fusel pour extraire le thallium (III) (SRIVASTAVA T. N. *et al.*, *Ladbev Part A: Physical Sciences*, (1971), **9**, (34), 178-182), le titane (IV) (HASAN S. H. *et al.*, *Asian Journal of Chemistry*, (1993), **5**(2), 266-277) ou le zirconium (IV) (HASAN S.H. *et al.*, *Acta Chimica Hungaria*, (1990), **127**(2), 235-245).

Les alcools amyliques sont plus liposolubles que les alcools propyliques et butyliques, donc l'huile de fusel a vite trouvé sa place en tant qu'additif pour les produits pétroliers et les fluides hydrauliques. Souvent, il a été utilisé dans des mélanges de carburants pour des moteurs diesel à usage agricole (GORMAN J. W., US4585461 ; ZHANG G. M. CN 1068844; KARAOSMANOGLU F. *et al.*, *Energy Sources* (1997), **19**(6), 567-577).

Les esters de l'huile de fusel peuvent être industriellement utilisés comme plastifiants (GHUIBA F. M. *et al.*, *Indian Journal of Technology*, (1985), **23**(8), 309-311), lubrifiants (OZGULSUN A. *et al.*, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, (2000), **77**(1), 105-109), agents d'extraction, arômes (WELSCH F. W. *et al.*, *Journal of Food Science* (1989), **54**(6), 1565-1568; YOSHIDA N. JP 01030647 ; ADNAN A. *et al.*, *Pakistan Journal of*

Scientific and Industrial Research (1994), **37**(11), 449-452) ou émulsifiants (LOU Y., CN 1053085).

Dernièrement, plusieurs chercheurs russes ont étudié l'utilisation des acétates dérivés de l'huile de fusel d'amidon comme solvant pour les revêtements industriels ou dissolvant pour les vernis à ongles (RU 2 174 974; KORYSTIN S. I. *et al.*, Tekhnika Mashinostroeniya (2002), **6** 98-104 ; RU 2 194 492).

Aucun de ces documents ne divulgue une utilisation de solvant d'origine végétale comme solvant pour la préparation de vernis à ongles.

Or, les inventeurs ont découvert que des solvants d'origine végétale, notamment l'huile de fusel estérifiée, peuvent être utilisés comme solvant dans la préparation de vernis, permettent d'obtenir des vernis faciles à appliquer, dont le temps de séchage est de l'ordre de 2 à 4 minutes et présentant une bonne élasticité.

La présente invention a donc pour objet une composition de vernis à usage cosmétique ou pharmaceutique caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs solvant(s) exclusivement d'origine végétale.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, le solvant est composé de un ou plusieurs dérivés d'huile de fusel, choisis dans le groupe comprenant les acétates d'huile de fusel (huile de fusel estérifiée), les carbonates d'huile de fusel, les éthers d'huile de fusel ou les isovalérates. Dans la présente demande, l'ensemble de ces composés sera appelé "dérivés d'huile de fusel".

Selon la présente invention, l'huile de fusel utilisée est un mélange d'alcools en C₁-C₅, de préférence C₂-C₅, contenant:

- 5 - 0 à 95%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80%, de 3-méthyl-1-butanol,
 - 0,5 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange de 1-propanol et de 2-propanol et
 - 2 à 63%, avantageusement 10 à 20%, d'un mélange de 1-butanol et de 2-méthyl-1-propanol.
- 10 ou contenant:
- 0 à 100%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 60 à 80%, de 3-méthyl-1-butanol,
 - 0 à 50%, avantageusement 5 à 20%, d'un mélange de 1-butanol et de 2-méthyl-1-propanol, et
 - 15 - 0 à 20% d'un mélange de 1-propanol et de 2-propanol,
 - 0 à 20% d'éthanol, et
 - 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, encore plus avantageusement moins de 1% d'eau.

20 Dans le cadre de l'invention, il est possible de réaliser, à partir de l'huile de fusel, différents types de réactions afin d'obtenir:

- des acétates par estérification, notamment les acétates choisis dans le groupe comprenant les acétates d'isoamyle, de butyle, d'isobutyle, de 25 propyle, d'isopropyle et d'éthyle,
- des carbonates par transestérification du diméthyl carbonate (DMC), notamment les carbonates choisis dans le groupe comprenant le méthyl isoamyl carbonate, le méthyl butyl carbonate, le méthyl 30 isobutyl carbonate, le méthyl propyl carbonate, le

méthyl isopropyl carbonate et le méthyl éthyl carbonate,

- des éthers par éthérification, notamment les éthers choisis dans le groupe comprenant l'isoamyl éthyl éther, l'isobutyl éthyl éther, le butyl éthyl éther, le propyl éthyl éther et l'isopropyl éthyl éther,
- des isovalérates par oxydation estérifiante, notamment des isovalérates de méthyle ou d'éthyle.

Pour chacune de ces réactions, le milieu réactionnel obtenu après séparation des catalyseurs peut être distillé afin d'obtenir une molécule unique. Il peut également être utilisé tel quel, c'est-à-dire en mélange de plusieurs molécules de la même famille.

Dans le cas d'une purification complète, l'invention permet de former à partir de l'huile de fusel:

- l'acétate d'isoamyle dans le cas d'une estérification,
- le carbonate de méthyle et d'isoamyle dans le cas d'une transestérification,
- l'isoamyl éthyl éther dans le cas d'une éthérification,
- le 3-méthylbutanoate de méthyle ou le 3-méthylbutanoate d'éthyle, encore appelés isovalérates de méthyle ou d'éthyle, dans le cas d'une oxydation suivie d'une estérification en fonction du solvant dans lequel est réalisée la réaction: méthanol ou éthanol.

Si une distillation partielle ou avantageusement aucune distillation n'est réalisée après réaction, l'invention permet de former à partir de l'huile de fusel:

- un mélange d'acétates dans le cas d'une estérification, dont la composition est:
 - 0 à 100%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80% d'acétate d'isoamyle,
 - 5 • 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange d'acétates de butyle et d'isobutyle,
 - 0 à 20%, avantageusement 5 à 10%, d'un mélange d'acétates de propyle et d'isopropyle,
 - 10 • 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'acétate d'éthyle,
 - 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, encore plus avantageusement moins de 1% d'eau;
- un mélange de carbonates dans le cas d'une transestérification du diméthyl carbonate, dont la composition est:
 - 15 • 0 à 100%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80%, de méthyl isoamyl carbonate,
 - 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange de méthyl isobutyl carbonate et de méthyl butyl carbonate,
 - 20 • 0 à 20%, avantageusement 5 à 10%, d'un mélange de méthyl propyl carbonate et de méthyl isopropyl carbonate,
 - 25 • 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, de carbonate d'éthyle,
 - 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, encore plus avantageusement moins de 1% d'eau,
 - 30 • 0 à 10%, avantageusement 0 à 1%, encore plus avantageusement 0% d'un mélange de carbonates à haut poids moléculaire, tels que carbonate de

diisoamyle, carbonate de diisobutyle, carbonate de diisopropyle;

- un mélange d'éthers dans le cas d'une éthérification, dont la composition est:

- 5 • 0 à 100%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80%, d'isoamyl éthyl éther,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange d'isobutyl éthyl éther et de butyl éthyl éther,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 10%, d'un mélange
- 10 de propyl éthyl éther et d'isopropyl éthyl éther,
- 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, encore plus avantageusement moins de 1% d'eau,

- un mélange d'esters dans le cas d'une oxydation

15 suivie d'une estérification, dont la composition est:

- 0 à 100%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80%, d'isovalérate d'éthyle ou de méthyle,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange
- 20 de butyrate d'éthyle ou de méthyle et d'isobutyrate d'éthyle ou de méthyle,
- 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, de propionate d'éthyle ou de méthyle,
- 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, d'acétate
- 25 d'éthyle ou de méthyle,
- 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, encore plus avantageusement moins de 1% d'eau.

Dans le cadre de la présente invention, chacune des molécules peut être utilisée pure, en mélange avec

30 d'autres molécules de la même famille, en mélange avec d'autres familles de molécules synthétisées à partir de

l'huile de fusel ou encore en mélange avec d'autres solvants d'origine naturelle.

L'huile de fusel utilisée dans le cadre de l'invention peut également être mise en œuvre sous forme
5 estérifiée et comprenant un mélange d'acétate en C₃-C₇ contenant:

- 0 à 95%, avantageusement 30 à 90%, encore plus
avantageusement 50 à 80%, d'un mélange d'acétate
d'amyle secondaire, d'acétate d'isoamyle et d'acétate
10 de *n*-amyle,
- 0,5 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange
d'acétate de *n*-propyle et d'acétate d'isopropyle, et
- 2 à 63%, avantageusement 10 à 20%, d'un mélange
d'acétate de *n*-butyle et d'acétate d'isobutyle.

15 Dans le cadre de la présente invention, l'huile de fusel est obtenue à partir d'au moins un végétal choisi dans le groupe comprenant la mélasse de betteraves ou de canne à sucre, la pomme de terre, les céréales, la patate douce, les fruits et les déchets de ces végétaux.

20 L'estérification de l'huile de fusel peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier, notamment (1) par l'estérification de Fischer, réaction entre un alcool et un acide carboxylique, en présence d'un acide minéral, (2) par réaction entre un alcool et
25 un acide carboxylique, en présence d'une résine échangeuse d'ions, (3) par réaction entre un alcool et un anhydride acide ou (4) par réaction entre un alcool et un chlorure acide.

Avantageusement, l'estérification est réalisée par
30 réaction avec l'acide acétique en présence d'un catalyseur acide comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, ou en présence d'une résine échangeuse

d'ions acides mise en œuvre en batch ou en colonne simple.

A titre d'exemple de résine avantageusement utilisée selon l'invention, on peut citer les résines Dowex DR-
5 2030, Lewatit® de Bayer, CT de Purolite ou Amberlyst® de Rohm et Haas, de préférence l'Amberlyst® 15 wet.

Les carbonates peuvent être préparés par toute méthode connue de l'homme du métier, notamment par transestérification du diméthyl carbonate, par un alcool
10 issu de l'huile de fusel. Les éthers peuvent également être préparés par toute méthode connue de l'homme du métier, notamment par éthérification d'un alcool issu de l'huile de fusel. Les isovalérates peuvent être obtenus par tout méthode connue de l'homme du métier, notamment
15 par oxydation suivie d'une estérification d'un alcool issu de l'huile de fusel.

Les compositions de vernis selon l'invention comprennent en outre au moins une résine polyester et un agent filmogène soluble dans le solvant dérivé de l'huile
20 de fusel, ledit agent filmogène étant avantageusement de la nitrocellulose ou un de ses dérivés, en particulier un collodion.

Conformément à l'invention, le solvant ou le mélange de solvants dérivés de l'huile de fusel représente
25 avantageusement de 55 à 90% en poids de la composition, avantageusement de 60 à 80%, encore plus avantageusement de 65 à 75%.

Les compositions de vernis selon l'invention peuvent en outre comprendre un ou plusieurs adjuvants usuellement
30 utilisé(s) dans le domaine cosmétique ou pharmaceutique choisi(s) dans le groupe comprenant les plastifiants, les diluants, les colorants, les pigments organiques et

inorganiques, les agents thixotropiques, les écrans solaires de type UVA et UVB, les dispersants, les agents mouillants, les agents de matité, les agents d'adhésion, les agents d'enduction, les agents rhéologiques, les conservateurs, les antioxydants, les épaississants, les durcisseurs et les agents propénétrants.

Les vernis selon l'invention peuvent également comprendre au moins un principe actif à usage cosmétique ou thérapeutique, choisi dans le groupe comprenant les agents antimycosiques, les agents coricides, les agents vermicides, les agents virucides, les antibiotiques, les agents antibactériens, les agents anti-inflammatoires stéroïdiens ou non stéroïdiens, les agents antiparasitaires, les agents antiviraux et les agents immunosuppresseurs. Les concentrations en principe actif sont avantageusement comprises entre 0,001 et 10% en poids par rapport au poids total du vernis.

Les vernis selon l'invention sont préparés par des méthodes usuelles dans le domaine.

Les vernis selon l'invention peuvent être utilisés comme revêtement pour ongles, notamment comme vernis à ongles à usage cosmétique ou comme vernis à ongles à usage pharmaceutique, notamment dans les traitements des maladies dermatologiques suivantes: onychomycose, chloronychie, paronychies, érysipéloïde, onychorexie, gonococcie, granulome des piscines, larva migrans, lèpre, nodule d'Orf, nodule des trayeurs, panaris herpétique, périonyxie bactérienne aiguë, périonyxie chronique, sporotrichose, syphilis, tuberculosis verrucosa cutis, tularémie, tungiase, verrues péri- et sous-unguéales, zona, les maladies dermatologiques ayant une incidence sur les ongles comme le psoriasis, psoriasis pustuleux,

alopécie aerata, parakératose pustuleuse, dermatose de contact, syndrome de Reiter, parakératose pustuleux, dermatite acrale psoriasiforme, lichen plan, atrophie idiopathique des ongles, lichen nitidus, lichen striatus, 5 naevus épidermique verruqueux inflammatoire linéaire (NEVIL), pelade, pemphigus, pemphigode bulleuse, épidermolyse bulleuse acquise, maladie de Darier, pityriasis rubra pilaire, kératodermie palmo-plantaire, eczéma de contact, érythème polymorphe, gale, syndrome de 10 Bazex, sclérodermie systémique, lupus, érythémateux systémique, lupus érythémateux chronique et dermatomyosite.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un ou plusieurs solvant(s) d'origine végétale, dérivés de l'huile de fusel, dans une 15 composition de vernis à usage cosmétique ou pharmaceutique.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

L'exemple 1 illustre la composition des différentes 20 huiles de fusel en fonction de leur origine.

Les exemples 2 à 4 illustrent la préparation de différentes familles de molécules à partir de l'huile de fusel.

L'exemple 5 illustre une formulation de vernis de 25 référence dans laquelle les solvants sont l'acétate d'éthyle et l'acétate de butyle.

Les exemples 6 à 11 illustrent des formulations de vernis dont le ou les solvants(s) sont exclusivement d'origine naturelle et issus de l'huile de fusel.

30 Les différents vernis sont préparés par des techniques classiquement utilisées dans le domaine.

Exemple 1: Identification des composants de l'huile de fusel.

Les compositions de trois huiles de fusel ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse selon
 5 les techniques connues de l'homme du métier et sont données au tableau 4 qui suit.

Tableau 4:

Compositions des huiles de fusel (% en poids)

	Huile de fusel maïs	Huile de fusel betterave	Huile de fusel blé
EtOH	1,69	11,32	17,65
PrOH	0,03	0,08	0,09
iso-PrOH	-	0,05	-
BuOH	0,14	0,06	0,15
iso-BuOH	3,43	0,25	0,69
2-BuOH	-	-	-
iso-AmOH	74,84	75,73	57,62
Total*(%)	80,13	87,49	76,2

10 * Le reste de l'huile de fusel étant essentiellement de l'eau.

Exemple 2: Synthèse de l'acétate d'isoamyle par estérification de l'huile de fusel.

15 L'huile de fusel est estérifiée par l'acide acétique (quantités stoechiométriques), en présence d'une résine échangeuse d'ions fortement acide Amberlyst® 15 (2% par rapport à la masse totale). Le mélange est chauffé à 70°C pendant 2h pour former un mélange d'acétates. La résine
 20 est filtrée pour être régénérée et le milieu réactionnel est distillé pour obtenir l'acétate d'isoamyle (P.E.: 131°C) sous forme de liquide incolore à l'odeur fruitée.

Exemple 3: Synthèse du carbonate d'isoamyle par transestérification du carbonate de diméthyle avec l'huile de fusel.

La synthèse de l'isoamyl méthyl carbonate est réalisée en excès de carbonate de diméthyle (DMC). L'huile de fusel est ajoutée à 5 équivalents de DMC et la réaction est catalysée par le carbonate de potassium K_2CO_3 . Le chauffage du milieu réactionnel à $100^\circ C$ pendant 1h conduit à un taux de conversion de l'huile de fusel de 75% avec une sélectivité en méthyl isoamyl carbonate de 95%. Le mélange est filtré pour récupérer le catalyseur puis purifié par distillation pour obtenir la fraction désirée. La purification totale conduit à l'isoamyl méthyl carbonate (P.E. : $151-152^\circ C$) sous forme de liquide incolore à l'odeur fruitée.

Exemple 4: Synthèse de l'isoamyl éthyl éther par étherification.

L'isoamyl éthyl éther est formé par substitution nucléophile de l'alcool isoamylique contenu dans l'huile de fusel sur l'iodoéthane, selon une réaction de Williamson. La synthèse est réalisée sans solvant, à température ambiante, en mélangeant en proportions stoechiométriques de l'alcool isoamylique, de l'iodoéthane et de l'hydroxyde de potassium. Une quantité catalytique de polyéthylène glycol (PEG 300) est utilisée comme catalyseur de transfert de phase. Après 4h d'agitation, la totalité de l'iodoéthane a été consommée et le taux de conversion de l'alcool isoamylique atteint 94%. La filtration de l'iodure de potassium formé puis une distillation à pression atmosphérique permettent

d'obtenir l'isoamyl éthyl éther (P.E. : 103-104°C) sous la forme d'un liquide incolore à l'odeur éthérée.

Exemple 5: Formulation de vernis à ongles incolore
5 **(verniss de référence).**

Fonction	Composition de référence (incolore 056)	
Solvants	Acétate d'éthyle	51%
	Acétate butyle	21,2%
Filmogène	Nitrocellulose E27 (30% IPA*)	12,8%
Plastifiant	Acétyl tributyl citrate	6%
Résine	Résine polyester	9%
Total		100%

* IPA= Alcool isopropylique

Exemple 6: Formulation de vernis à ongles incolore.

Fonction	Composition nouveaux solvants	
Solvants	Acétate de fusel (mélange acétates en C ₂ -C ₅)	72,2%
Filmogène	Nitrocellulose E27 (30% IPA)	12,8%
Plastifiant	Acétyl tributyl citrate	6%
Résine	Résine polyester	9%
Total		100%

10 **Exemple 7: Formulation de vernis à ongles incolore.**

Fonction	Composition nouveaux solvants	
Solvants	Acétate d'isoamyle pur	72,2%
Filmogène	Nitrocellulose E27 (30% IPA)	12,8%
Plastifiant	Acétyl tributyl citrate	6%
Résine	Résine polyester	9%
Total		100%

Exemple 8: Formulation de vernis à ongles incolore.

Fonction	Composition nouveaux solvants	
Solvants	Acétate d'isoamyle	35,6%
	Ethanol	35,6%
Filmogène	Nitrocellulose E27 (30% IPA)	12,8%
Plastifiant	Acétyl tributyl citrate	6%
Résine	Résine polyester	9%
Total		100%

Exemple 9: Formulation de vernis à ongles incolore.

Fonction	Composition nouveaux solvants	
Solvants	Carbonate d'isoamyle	31%
	Ethanol	31%
Filmogène	Nitrocellulose E27 (30% IPA)	19%
Plastifiant	Acétyl tributyl citrate	6%
Résine	Résine polyester	13%
Total		100%

Exemple 10: Formulation de vernis à ongles incolore.

Fonction	Composition nouveaux solvants	
Solvants	Acétate d'isoamyle	31%
	Méthyl isoamyl éther	31%
Filmogène	Nitrocellulose E15 (30% IPA)	19%
Plastifiant	Acétyl tributyl citrate	6%
Résine	Résine polyester	13%
Total		100%

5 Exemple 11: Formulation de vernis à ongles incolore.

Fonction	Composition nouveaux solvants	
Solvants	Isovalérate de méthyle	62%
Filmogène	Nitrocellulose E15 (30% IPA)	19%
Plastifiant	Acétyl tributyl citrate	6%
Résine	Résine polyester	13%
Total		100%

Evaluation de la facilité d'application des films.

La référence 056 et les formulations selon l'invention ont été appliquées grâce à un applicateur Touzart-
 10 Matignon, sur des cartes de contraste, en films humides de 150 μm d'épaisseur.

Temps de séchage.

Les mesures du temps de séchage des formulations citées
 15 dans les exemples ont été effectuées avec un appareil de temps de séchage, sur un film de 100 μm , à une température constante de 20°C.

L'ensemble des films présente un temps de séchage voisin de celui du temps de référence, qui est de 3 minutes.

Evaluation des émissions de COV.

Les paramètres pris en compte pour le calcul des émissions de COV sont les suivants:

- durée d'exposition, c'est-à-dire le temps nécessaire pour réaliser le mélange des différents composants du vernis: 3h,
- nombre de formulations réalisées en 1 année: 300,
- température ambiante moyenne: 20°C,
- vitesse de l'air au-dessus de la cuve: 0,05 m/s,
- diamètre de la cuve: 1,80 m, qui correspond à une cuve de 500 l.

Formulation	Emission de COV (kg/an)	Réduction des émissions par rapport à la référence
Exemple 5 (vernis de référence) acétate d'éthyle acétate de butyle	1262,8	0%
Exemple 6 Acétates de fusel (mélange acétates en C ₂ -C ₅)	406,9	- 68%
Exemple 7 acétate d'isoamyle	163	- 87%
Exemple 8 acétate d'isoamyle éthanol	509	- 60%
Exemple 9 carbonate d'isoamyle éthanol	513,5	- 59%
Exemple 10 acétate d'isoamyle isoamyl éthyl éther	380,7	- 70%
Exemple 11 isovalérate de méthyle	407,4	- 68%

L'ensemble des formulations selon l'invention présente une émission de COV réduite d'au moins 50% par rapport à la formulation de référence.

REVENDEICATIONS

1. Composition de vernis à usage cosmétique ou pharmaceutique caractérisée en ce qu'elle comprend un ou
5 plusieurs solvant(s) exclusivement d'origine végétale.
2. Composition de vernis selon la revendication 1, caractérisée en ce que le solvant exclusivement d'origine végétale est composé d'un ou plusieurs dérivé(s) d'huile
10 de fusel.
3. Composition de vernis selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que les dérivés d'huile de fusel sont choisis dans le groupe comprenant
15 des acétates, des carbonates, des éthers et des isovalérates dérivés de l'huile de fusel.
4. Composition de vernis selon la revendication 3 caractérisée en ce que les acétates sont choisis dans le
20 groupe comprenant les acétates d'isoamyle, de butyle, d'isobutyle, de propyle, d'isopropyle et d'éthyle.
5. Composition de vernis selon la revendication 3 caractérisée en ce que les carbonates sont choisis dans
25 le groupe comprenant le méthyl isoamyl carbonate, le méthyl butyl carbonate, le méthyl isobutyl carbonate, le méthyl propyl carbonate, le méthyl isopropyl carbonate et le méthyl éthyl carbonate.
- 30 6. Composition de vernis selon la revendication 3 caractérisée en ce que les éthers sont choisis dans le groupe comprenant l'isoamyl éthyl éther, l'isobutyl éthyl

éther, le butyl éthyl éther, le propyl éthyl éther et l'isopropyl éthyl éther.

7. Composition de vernis selon la revendication 3
5 caractérisée en ce que les isovalérates sont choisis dans le groupe comprenant l'isovalérate d'éthyle et l'isovalérate de méthyle.

8. Composition de vernis selon l'une quelconque des
10 revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'huile de fusel utilisée est un mélange d'alcools en C₁-C₅, de préférence C₂-C₅, contenant:

- 0 à 95%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80%, de 3-méthyl-1-butanol,
- 15 - 0,5 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange de 1-propanol et de 2-propanol et
- 2 à 63%, avantageusement 10 à 20%, d'un mélange de 1-butanol et de 2-méthyl-1-propanol.

20 9. Composition de vernis selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'huile de fusel utilisée est un mélange d'alcools en C₁-C₅, de préférence C₂-C₅, contenant:

- 25 - 0 à 100%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 60 à 80%, de 3-méthyl-1-butanol,
- 0 à 50%, avantageusement 5 à 20%, d'un mélange de 1-butanol et de 2-méthyl-1-propanol, et
- 0 à 20% d'un mélange de 1-propanol et de 2-propanol,
- 30 - 0 à 20% d'éthanol, et
- 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, encore plus avantageusement moins de 1% d'eau.

10. Composition de vernis selon la revendication 3, caractérisée en ce que le dérivé d'huile de fusel utilisé est un mélange d'acétates obtenu par estérification de l'huile de fusel, dont la composition est:

- 5 ▪ 0 à 100%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80% d'acétate d'isoamyle,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange d'acétates de butyle et d'isobutyle,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 10%, d'un mélange
- 10 d'acétates de propyle et d'isopropyle,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'acétate d'éthyle,
- 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, encore plus avantageusement moins de 1% d'eau;

15

11. Composition de vernis selon la revendication 3, caractérisée en ce que le dérivé d'huile de fusel utilisé est un mélange de carbonates obtenu par transestérification du diméthyl carbonate, dont la

20 composition est:

- 0 à 100%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80%, de méthyl isoamyl carbonate,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange de
- 25 méthyl isobutyl carbonate et de méthyl butyl carbonate,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 10%, d'un mélange de méthyl propyl carbonate et de méthyl isopropyl carbonate,
- 30 ▪ 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, de carbonate d'éthyle,

- 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, encore plus avantageusement moins de 1% d'eau,
- 0 à 10%, avantageusement 0 à 1%, encore plus avantageusement 0% d'un mélange de carbonates à haut poids moléculaire, tels que carbonate de diisoamyle, carbonate de diisobutyle, carbonate de diisopropyle.

12. Composition de vernis selon la revendication 3, caractérisée en ce que le dérivé d'huile de fusel utilisé est un mélange d'éthers obtenu par éthérification d'huile de fusel, dont la composition est:

- 0 à 100%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80%, d'isoamyl éthyl éther,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange d'isobutyl éthyl éther et de butyl éthyl éther,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 10%, d'un mélange de propyl éthyl éther et d'isopropyl éthyl éther,
- 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, encore plus avantageusement moins de 1% d'eau.

20

13. Composition de vernis selon la revendication 3, caractérisée en ce que le dérivé d'huile de fusel utilisé est un mélange d'esters obtenu par oxydation puis estérification d'huile de fusel, dont la composition est:

- 0 à 100%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80%, d'isovalérate d'éthyle ou de méthyle,
- 0 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange de butyrate d'éthyle ou de méthyle et d'isobutyrate d'éthyle ou de méthyle,

30

- 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, de propionate d'éthyle ou de méthyle,
- 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, d'acétate d'éthyle ou de méthyle,
- 5 ▪ 0 à 20%, avantageusement 0 à 5%, encore plus avantageusement moins de 1% d'eau.

14. Composition de vernis selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que l'huile de
10 fusel est obtenue à partir d'au moins un végétal choisi dans le groupe comprenant la mélasse de betteraves ou de canne à sucre, la pomme de terre, les céréales, la patate douce, les fruits et les déchets de ces végétaux.

15 15. Composition de vernis selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un polymère filmogène soluble dans le solvant dérivé de l'huile de fusel, avantageusement de la nitrocellulose ou un de ses
20 dérivés, en particulier un collodion, et éventuellement au moins une résine polyester.

16. Composition de vernis selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que le solvant
25 ou le mélange de solvants représente 55 à 90% en poids de la composition, avantageusement de 60 à 80%, encore plus avantageusement de 65 à 75%.

17. Composition de vernis selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs adjuvants choisis dans
30 le groupe comprenant les plastifiants, les diluants, les

colorants, les pigments organiques et inorganiques, les agents thixotropiques, les écrans solaires de type UVA et UVB, les dispersants, les agents mouillants, les agents de matité, les agents d'adhésion, les agents d'enduction,
5 les agents rhéologiques, les conservateurs, les antioxydants, les épaississants, les durcisseurs et les agents propénétrants.

18. Composition de vernis selon l'une quelconque des
10 revendications 1 à 17, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un composé choisi dans le groupe comprenant les agents antimycosiques, les agents coricides, les agents virucides, les agents vermicides, les antibiotiques, les agents antibactériens, les agents
15 anti-inflammatoires, les stéroïdiens ou non stéroïdiens, les agents antiparasitaires, les agents antiviraux et les agents immunosuppresseurs.

19. Composition de vernis selon l'une quelconque des
20 revendications 1 à 18, caractérisée en ce que c'est un vernis à ongles à usage cosmétique ou à usage pharmaceutique.

20. Utilisation de solvant d'origine végétale,
25 avantageusement de dérivés d'huile de fusel comme solvant dans une composition de vernis à usage cosmétique ou pharmaceutique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/056098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61Q3/02 A61K8/97 A61K8/34 A61K8/37

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)
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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 390 184 A (CHEMIE PATENT GMBH (CH)) 26 February 1965 (1965-02-26) example 21	20
X	FR 1 366 742 A (SHISEIDO COMPANY, LTD (JP)) 17 July 1964 (1964-07-17) example 11	20
A	FR 2 676 647 A (SANDOZ S.A. (CH)) 27 November 1992 (1992-11-27) example 6	1-20
A	FR 1 267 528 A (MOLDOVANYI L. ET AL.) 21 July 1961 (1961-07-21) example	1-20
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 6 March 2006	Date of mailing of the international search report 16/03/2006
--	---

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 Diebold, A
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/056098

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200205 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 2002-039929 XP002336956 & RU 2 174 974 C1 (VORON TECHN ACAD) 20 October 2001 (2001-10-20) cited in the application abstract -----	1-20
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200314 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 2003-146514 XP002336957 & RU 2 194 492 C1 (CHITA MED ACAD) 20 December 2002 (2002-12-20) cited in the application abstract -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/056098

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1390184	A	26-02-1965	NONE
FR 1366742	A	17-07-1964	NONE
FR 2676647	A	27-11-1992	AT 400518 B 25-01-1996 AT 105892 A 15-06-1995 AU 642090 B2 07-10-1993 AU 1705892 A 26-11-1992 CA 2069153 A1 24-11-1992 CH 683237 A5 15-02-1994 CS 9201532 A3 16-12-1992 CY 2070 A 11-09-1998 DE 4215677 A1 26-11-1992 DK 515312 T3 18-11-1996 EP 0515312 A2 25-11-1992 ES 2091441 T3 01-11-1996 FI 922316 A 24-11-1992 GR 3021551 T3 28-02-1997 HU 62467 A2 28-05-1993 IE 921670 A1 02-12-1992 IL 101944 A 15-07-1998 IT 1254571 B 25-09-1995 JP 3527749 B2 17-05-2004 JP 5148136 A 15-06-1993 LU 88117 A1 06-12-1993 MX 9202407 A1 01-11-1992 NO 922006 A 24-11-1992 NZ 242849 A 27-09-1993 PH 31205 A 05-05-1998 RO 112081 B1 30-05-1997 SK 281130 B6 11-12-2000 RU 2110257 C1 10-05-1998 ZA 9203765 A 22-11-1993
FR 1267528	A	21-07-1961	NONE
RU 2174974	C1	20-10-2001	NONE
RU 2194492	C1	20-12-2002	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2005/056098

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A61Q3/02 A61K8/97 A61K8/34 A61K8/37		
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) A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 390 184 A (CHEMIE PATENT GMBH (CH)) 26 février 1965 (1965-02-26) exemple 21	20
X	FR 1 366 742 A (SHISEIDO COMPANY, LTD (JP)) 17 juillet 1964 (1964-07-17) exemple 11	20
A	FR 2 676 647 A (SANDOZ S.A. (CH)) 27 novembre 1992 (1992-11-27) exemple 6	1-20
A	FR 1 267 528 A (MOLDOVANYI L. ET AL.) 21 juillet 1961 (1961-07-21) exemple	1-20
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 mars 2006		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/03/2006
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 Diebold, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2005/056098

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200205 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 2002-039929 XP002336956 & RU 2 174 974 C1 (VORON TECHN ACAD) 20 octobre 2001 (2001-10-20) cité dans la demande abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-20
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200314 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 2003-146514 XP002336957 & RU 2 194 492 C1 (CHITA MED ACAD) 20 décembre 2002 (2002-12-20) cité dans la demande abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2005/056098

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1390184	A	26-02-1965	AUCUN	
FR 1366742	A	17-07-1964	AUCUN	
FR 2676647	A	27-11-1992	AT 400518 B	25-01-1996
			AT 105892 A	15-06-1995
			AU 642090 B2	07-10-1993
			AU 1705892 A	26-11-1992
			CA 2069153 A1	24-11-1992
			CH 683237 A5	15-02-1994
			CS 9201532 A3	16-12-1992
			CY 2070 A	11-09-1998
			DE 4215677 A1	26-11-1992
			DK 515312 T3	18-11-1996
			EP 0515312 A2	25-11-1992
			ES 2091441 T3	01-11-1996
			FI 922316 A	24-11-1992
			GR 3021551 T3	28-02-1997
			HU 62467 A2	28-05-1993
			IE 921670 A1	02-12-1992
			IL 101944 A	15-07-1998
			IT 1254571 B	25-09-1995
			JP 3527749 B2	17-05-2004
			JP 5148136 A	15-06-1993
			LU 88117 A1	06-12-1993
			MX 9202407 A1	01-11-1992
			NO 922006 A	24-11-1992
			NZ 242849 A	27-09-1993
			PH 31205 A	05-05-1998
			RO 112081 B1	30-05-1997
			SK 281130 B6	11-12-2000
			RU 2110257 C1	10-05-1998
			ZA 9203765 A	22-11-1993
FR 1267528	A	21-07-1961	AUCUN	
RU 2174974	C1	20-10-2001	AUCUN	
RU 2194492	C1	20-12-2002	AUCUN	