

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 138 035

21 N° d'enregistrement national : 22 07386

51 Int Cl<sup>8</sup> : A 61 K 8/49 (2022.01), A 61 K 8/34, 8/60, 8/978, 8/31, 8/35, 8/37, 8/19, 8/92, A 61 Q 13/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 19.07.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.01.24 Bulletin 24/04.

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 :

Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : BOBIN Christophe.

73 Titulaire(s) : L'OREAL Société Anonyme.

74 Mandataire(s) : Cabinet NONY.

54 Composition cosmétique parfumée comprenant au moins un composé flavonoïde, de l'éthanol, une matière colorante hydrosoluble et une matière parfumante.

57 Composition cosmétique parfumée comprenant au moins un composé flavonoïde, de l'éthanol, une matière colorante hydrosoluble et une matière parfumante

La présente invention concerne une composition parfumée, comprenant :a) au moins un composé répondant à la formule (I), ou un de ses isomères géométriques, notamment optiques, de ses tautomères, ainsi que ses sels d'acide ou de base organique ou minéral, ou ses solvates, en particulier les hydrates ;b) de l'éthanol en une teneur strictement supérieure à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition ;c) au moins une matière colorante hydrosoluble ; etd) au moins une substance parfumante.

Elle concerne également l'utilisation d'un composé de formule (I) à titre de stabilisant dans une composition parfumée, et un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, ou d'un vêtement.

Figure pour l'abrégé : Néant

FR 3 138 035 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Composition cosmétique parfumée comprenant au moins un composé flavonoïde, de l'éthanol, une matière colorante hydrosoluble et une matière parfumante**

#### **Domaine technique**

- [0001] La présente invention vise à proposer une nouvelle composition cosmétique parfumée, pour le domaine du parfumage des matières kératiniques et/ou des vêtements, mais également du soin ou du traitement cosmétique des matières kératiniques.
- [0002] D'une manière générale, la formulation de produits cosmétiques respectueux de l'environnement devient un enjeu important pour satisfaire une nouvelle attente des consommateurs, en particulier celle de produits naturels et/ou éco-conçus, c'est-à-dire dont la conception et le développement tiennent compte des impacts environnementaux.
- [0003] Il est ainsi courant de chercher à remplacer des composés synthétiques présents dans les compositions cosmétiques, par des ingrédients naturels et/ou d'origine naturelle.
- [0004] Ces problématiques environnementales concernent tous les produits cosmétiques, notamment les compositions parfumées.
- [0005] On sait qu'un parfum est le résultat d'une combinaison de différentes substances odorantes procurant chacune une odeur ou encore « *note* » diffusante spécifique et s'évaporant respectivement à des périodes différentes. Plus précisément, chaque parfum possède ce que l'on appelle une « *note de tête* » qui est l'odeur diffusant en premier lors de l'application du parfum ou lors de l'ouverture du récipient le contenant, une « *note de cœur ou de corps* » qui correspond au parfum complet (émission pendant quelques heures après la « *note de tête* ») et une « *note de fond* » qui est l'odeur la plus persistante (émission pendant plusieurs heures après la « *note de cœur* »). La persistance de la note de fond correspond à la rémanence du parfum.
- [0006] L'être humain a de tout temps cherché à se parfumer et à parfumer les objets qui l'entourent ou les lieux dans lesquels il se trouve, et ceci, aussi bien pour masquer des odeurs fortes et/ou désagréables que pour donner une bonne odeur.
- [0007] Il est courant d'incorporer du parfum dans un certain nombre de produits ou compositions, en particulier cosmétiques et dermatologiques, telles que des eaux fraîches, des eaux de toilette, des eaux de parfum, des élixirs ou extraits de parfum, des lotions après rasage, des eaux de soin ou encore des lotions biphasiques.
- [0008] Dans la préparation de compositions parfumantes, telles que les parfums ou eaux de toilette, l'utilisation d'éthanol en tant que solvant est très répandue. L'éthanol permet

de bien solubiliser les ingrédients parfumants auxquels le parfumeur a recours. C'est un très bon solvant qui s'évapore rapidement procurant ainsi une sensation de fraîcheur. L'éthanol présente en outre l'avantage d'être peu coûteux et de permettre la formulation de compositions transparentes.

- [0009] Pour de telles raisons, la majorité des compositions parfumantes contiennent de l'éthanol, généralement présent en de fortes teneurs, typiquement en des teneurs supérieures à 15 % en poids du poids total de ces compositions.
- [0010] Pour des raisons esthétiques et de coût de fabrication, on colore les parfums en ajoutant une quantité efficace de matière colorante dans le support de la formulation (généralement alcoolique ou hydroalcoolique) plutôt que de teindre ou laquer le flacon qui est une opération industrielle plus onéreuse.
- [0011] A titre de matières colorantes peuvent être mentionnés plus particulièrement les colorants hydrosolubles, en particulier naturels ou d'origine naturelle, lesquels, sous une forme diluée en milieux aqueux, procurent la coloration chromatique la plus intense et à ce titre particulièrement intéressante pour le domaine de la cosmétique.
- [0012] Malheureusement, la mise en œuvre de colorants à l'état de soluté aqueux pose des difficultés, notamment en termes de stabilité de couleur, à l'égard des compositions parfumées dédiées à les incorporer, en particulier lorsque la teneur en éthanol est élevée, à savoir supérieure à 15 % en poids.
- [0013] A cela, il faut également mentionner les dégradations classiques pour les colorants hydrosolubles, notamment dues à l'oxydation de l'oxygène de l'air, des réactions thermiques, photochimiques, en particulier pendant un stockage prolongé, pouvant altérer encore la coloration de la composition.
- [0014] Ainsi, il est d'un grand intérêt d'arriver à stabiliser la couleur mise au point dans des formulations cosmétiques parfumées, et en particulier en milieu alcoolique ou hydroalcoolique, à partir de colorants hydrosolubles, notamment naturels ou d'origine naturelle, et ce aussi bien dans le temps, qu'exposée à la lumière et/ou à la température et/ou à l'oxygène de l'air. En outre, il faut éviter que la senteur des produits parfumants évolue dans le temps, que ce soit en présence de chaleur et/ou de lumière ou non.

### **Technique antérieure**

- [0015] Afin d'assurer la stabilité des formulations parfumées, il a déjà été proposé d'y incorporer un système filtrant et/ou un système antioxydant.
- [0016] Ainsi, un certain nombre de documents dans le domaine de la cosmétique, notamment EP 1 897 592 et WO 2005/042828 proposent des compositions parfumées, incluant notamment des colorants, comprenant des associations de filtres UV à titre de stabilisant, en particulier de type  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate d'alkyle ou  $\alpha$ -

cyano- $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate d'alkyle, comme l'octocrylène, des dérivés de dibenzoylméthane, des cinnamates ou encore des dérivés de camphres et des triazines.

- [0017] Cependant, certains filtres comme les composés  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate d'alkyle ou  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate d'alkyle, tel que l'octocrylène, ne sont pas toujours satisfaisants pour stabiliser les teintures tout en conservant l'odeur des parfums.
- [0018] En effet, certains filtres peuvent avoir une odeur désagréable laissée dans la formule. Les filtres synthétiques, tels que l'éthylhexylméthoxycinnamate, ne sont également pas satisfaisants pour stabiliser les matières colorantes de solution parfumante. Notamment, ils s'avèrent moins performants en termes de conservation de l'intensité de la couleur et/ou de la chromaticité de la solution colorée à la lumière et/ou dans le temps.
- [0019] Par ailleurs, les dérivés de pipéridinol mis en œuvre dans certaines de ces compositions présentent l'inconvénient de générer un jaunissement des eaux de toilettes ainsi qu'une odeur parasite à connotation « chimique ».
- [0020] Également, certains composés benzotriazole et/ou triazine particuliers ont déjà été décrits pour stabiliser des compositions cosmétiques, telles que des eaux de toilette. Des combinaisons de ces composés benzotriazole avec d'autres filtres solaires particuliers ont également été définies à des fins de stabilisation de parfums. Cependant, ces composés benzotriazole, en particulier Bumétrizole, sont difficilement solubles dans les eaux de toilettes, ont tendance à recristalliser dans le temps, en plus d'avoir un faible pouvoir stabilisant.
- [0021] Outre les problèmes potentiels évoqués ci-dessus liés à leur présence, d'une manière générale, les filtres solaires proposés à ce jour, tel que l'éthylhexylméthoxycinnamate, sont synthétiques.
- [0022] Or, comme mentionné précédemment, de plus en plus d'utilisateurs sont à la recherche de compositions parfumées colorées dites « *moins chimiques* » et plus respectueuses de l'environnement. Ces derniers peuvent percevoir les composés synthétiques de façon négative, notamment comme des composés néfastes pour leur santé et pour l'environnement. Ainsi, les compositions parfumées colorées comprenant des filtres solaires synthétiques ne sont pas totalement satisfaisantes pour des consommateurs privilégiant des composés naturels ou d'origine naturelle aux composés synthétiques.
- [0023] Qui plus est, ces compositions parfumées colorées ne respectent généralement pas les principes de la chimie verte.
- [0024] Il est donc d'un grand intérêt de trouver un moyen pour stabiliser la couleur des compositions parfumantes comprenant une teneur élevée en éthanol, si possible avec des produits naturels ou d'origine naturelle.
- [0025] Par ailleurs, il a déjà été recherché de stabiliser spécifiquement des colorants naturels

ou d'origine naturelle hydrosolubles dans des compositions cosmétiques ou alimentaires.

[0026] A ce titre, le document WO 2017/162599 décrit la stabilisation de colorants naturels ou d'origine naturelle hydrosolubles à l'aide de tensioactifs polymériques ou de charges spécifiques. Également, le document WO 2009/031051 propose de stabiliser des extraits d'anthocyanine avec un composé stabilisant comprenant un groupe thiol, dans le domaine des compositions alimentaires.

[0027] Néanmoins, ces documents ne concernent aucunement la formulation de compositions parfumantes, encore moins comprenant une teneur élevée en éthanol.

### **Exposé de l'invention**

[0028] Il subsiste donc un besoin de rechercher de nouvelles formulations parfumées colorées, notamment alcooliques ou hydroalcooliques, qui restent stables dans le temps et sous les effets de la lumière.

[0029] En particulier, il demeure un besoin de disposer de compositions cosmétiques parfumées colorées, dont l'évolution des propriétés organoleptiques, à savoir l'odeur et/ou la couleur, en particulier au moins la couleur, est contrôlée dans le temps, et ce si possible au moyen de composés qui respectent au moins l'un des douze principes de la chimie verte.

[0030] En outre, il existe un besoin de telles compositions dont la formulation respecte au moins l'un des douze principes de la chimie verte, en particulier comprenant des ingrédients issus de la chimie verte.

[0031] Enfin, il demeure un besoin de proposer des compositions cosmétiques parfumées colorées laissant peu, voire pas de traces, en particulier sur les vêtements, au cours de leur utilisation.

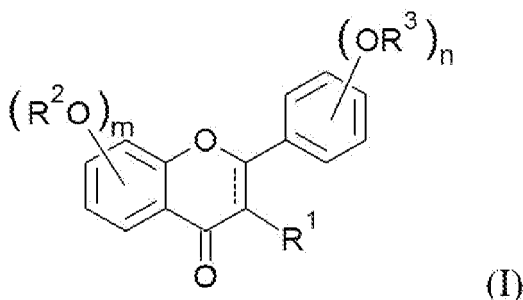
[0032] La présente invention vise précisément à répondre à ces besoins.

### **Résumé de l'invention**

[0033] Ainsi, selon un premier de ses aspects, la présente invention concerne une composition parfumée, notamment cosmétique, comprenant :

a) au moins un composé répondant à la formule (I), ou un de ses isomères géométriques, notamment optiques, de ses tautomères, ainsi que ses sels d'acide ou de base organique ou minéral, ou de ses solvates, en particulier les hydrates :

[0034] [Chem.1]



[0035] formule (I) dans laquelle :

----- représente une double liaison ou une simple liaison,

R<sup>1</sup> représente un atome ou un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un hydroxyle,
- un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle,
- un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy,
- un groupe sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que glycosyle, ou un groupe - O-sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que -O-glycosyle ;

R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ou un groupe sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que glycosyle,

R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle,

n représente un nombre entier compris entre 1 et 3 et m représente un nombre entier compris entre 0 et 3 ;

étant entendu que :

lorsque m représente un entier supérieur ou égal à 2, les radicaux R<sup>2</sup> peuvent être identiques ou différents, et

lorsque n représente un entier supérieur ou égal à 2, les radicaux R<sup>3</sup> peuvent être identiques ou différents ;

b) de l'éthanol en une teneur strictement supérieure à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition ;

c) au moins une matière colorante hydrosoluble ; et

d) au moins une substance parfumante.

[0036] Les inventeurs ont constaté, de manière surprenante, que l'association d'un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, au sein d'une composition parfumée comprenant une teneur élevée en éthanol, avec au moins une substance parfumante et au moins une matière colorante hydrosoluble, permet une stabilisation efficace de ladite composition, en particulier de sa couleur.

[0037] En effet, comme il ressort des exemples figurant ci-après, la composition selon

l'invention est stable, en ce sens que l'évolution de la couleur de la composition demeure faible dans le temps, même dans des conditions simulant un vieillissement accéléré de la composition, notamment en milieu hydroalcoolique à forte teneur en éthanol, et à la lumière.

- [0038] Ainsi, l'invention concerne également, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'un composé de formule (I), à titre de stabilisant dans une composition parfumée, notamment cosmétique, comprenant en outre de l'éthanol en une teneur strictement supérieure à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, ainsi qu'au moins une matière colorante hydrosoluble et au moins une substance parfumante.
- [0039] Certains composés répondant à la formule (I) ont déjà été proposés afin de stabiliser la couleur dans des compositions alimentaires, notamment dans la demande US 2004/091589 A1 ou encore dans les documents Cortez et al., *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(1), 2016, pp. 180-198 et Hocine et al., *Rudn Journal or Agronomy and Animal Industries*, 13(4), 2018, pp. 257-286.
- [0040] Néanmoins, ces documents ne concernent aucunement des compositions parfumées, encore moins contenant plus de 15 % en poids d'éthanol, alors que de telles compositions spécifiques sont précisément à l'origine d'une déstabilisation accrue des colorants hydrosolubles qui y sont incorporés.
- [0041] Une composition selon l'invention est destinée en particulier au traitement cosmétique des matières kératiniques.
- [0042] Ainsi, l'invention concerne, selon encore un autre de ces aspects, un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, en particulier de la peau, comprenant au moins une étape d'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition selon l'invention.
- [0043] L'invention concerne également un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, en particulier de la peau, ou d'un vêtement, comprenant au moins une étape d'application sur lesdites matières kératiniques et/ou ledit vêtement, d'une composition parfumée selon l'invention.
- [0044] Il est entendu que les procédés de traitement cosmétique visés dans la présente demande sont non-thérapeutiques.
- [0045] Une composition selon l'invention est destinée notamment à être mise en œuvre afin de parfumer les matières kératiniques et/ou les vêtements.
- [0046] Ainsi, l'invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, un procédé de parfumage des matières kératiniques, et notamment de la peau, et/ou d'un vêtement, comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques et/ou ledit vêtement de la composition telle que définie ci-dessus.
- [0047] Avantageusement, la teneur en matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) dans la composition colorée parfumée peut être inférieure ou égale à 300 ppm.

- [0048] En effet, les inventeurs ont constaté que, grâce à l'association revendiquée, même une faible teneur en matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) permet d'atteindre une intensité chromatique satisfaisante, tout en réduisant les risques de formation de taches sur les vêtements lors de son application, comparativement à des compositions comprenant des teneurs plus élevées en matière(s) colorante(s).
- [0049] Dans le contexte de la présente invention, et à défaut d'indication contraire, les définitions ci-dessous s'appliquent :
- [0050] Par « *composition parfumée* » ou « *composition parfumante* » au sens de la présente invention, on entend désigner toute composition laissant après application sur les matières kératiniques un parfum.
- [0051] Par « *matières kératiniques* » au sens de la présente invention, on entend désigner notamment la peau, les lèvres, les cheveux, le cuir chevelu, les cils et sourcils ou encore les ongles, en particulier la peau et/ou les lèvres, et de préférence la peau.
- [0052] Par « *matière colorante* » on entend désigner tout composé apte à colorer la composition parfumée, c'est-à-dire qui absorbe dans le spectre du visible, en particulier de sorte à apparaître à l'œil humain d'une couleur telle que jaune, orange, rouge, violet, bleu ou vert, en particulier orange, rouge, violet ou bleu.
- [0053] En d'autres termes, une composition parfumée selon l'invention est dite « *colorée* ». Par composition « *colorée* », on entend une composition qui apparaît à l'œil humain d'une couleur du spectre visible, c'est-à-dire qui à l'œil est distincte du blanc ou de l'incolore, à savoir qui absorbe dans la gamme des jaune, orange, rouge, pourpre, violet, bleu et vert. Une telle composition peut être opaque ou limpide, de préférence limpide.
- [0054] Par « *limpide* » au sens de la présente invention, on entend que la composition est transparente, c'est-à-dire qu'elle laisse passer la lumière et paraître avec netteté les objets qui se trouvent derrière.
- [0055] Par « *hydrosoluble* » au sens de la présente invention on entend que la matière colorante, généralement organique, naturelle ou synthétique, est soluble dans une phase aqueuse ou les solvants miscibles à l'eau.
- [0056] Une composition colorée parfumée peut se trouver sous toute forme convenant à son application sur les matières kératiniques et/ou les vêtements. Elle peut notamment se trouver sous forme liquide ou solide, par exemple sous forme de poudre.
- [0057] Par « *poudre* », on entend une composition sous forme pulvérulente, de préférence essentiellement dépourvue de poussière. Autrement dit, la distribution granulométrique des particules est telle que le taux pondéral des particules qui ont une taille inférieure ou égale à 50 micromètres (taux de poussières) de préférence inférieure ou égale à 10 micromètres (taux de poussières) est avantageusement inférieur ou égal à 5 %, de préférence inférieur à 2 % et plus particulièrement inférieur à 1 % (taille des particules

évaluées au moyen d'un granulomètre RETSCH AS 200 DIGIT ; Hauteur d'oscillation : 1,25 mm / temps de tamisage : 5 minutes). De manière avantageuse, la taille des particules est comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ . La « *poudre* » de matière(s) solide(s) peut être tamisée pour obtenir des particules de tailles limites supérieure correspondant aux orifices ou tailles des mailles du tamis compris particulièrement entre 35 et 80 mesh (US). Selon un mode particulier de l'invention, la taille des particules de la poudre de matière(s) naturelle(s) solide(s) est fine. Selon l'invention, on entend plus particulièrement une taille de particules inférieure ou égale à 900  $\mu\text{m}$ . Préférentiellement, la poudre est constituée de fines particules de taille comprises entre 7  $\mu\text{m}$  et 700  $\mu\text{m}$  et mieux encore entre 100 nm et 500  $\mu\text{m}$ .

- [0058] Par « *substance parfumante* » au sens de la présente invention, on entend désigner tout parfum, toute matière première odorante ou arôme susceptible de dégager une odeur agréable, en particulier telles que définie dans la suite du texte. Les substances « *parfumantes* », « *odorantes* » ou « *odorifères* » sont synonymes au sens de la présente invention.
- [0059] Une composition selon l'invention est généralement adaptée à une application sur les matières kératiniques, en particulier une application topique sur la peau, et comprend donc généralement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau.
- [0060] Il s'agit de préférence d'un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et ne génère pas d'inconforts inacceptables, c'est-à-dire picotements, tiraillements, rougeurs, susceptibles de détourner l'utilisateur d'appliquer cette composition.
- [0061] Au sens de la présente invention, un « *stabilisant* » entend désigner un composé apte à stabiliser la composition parfumée le comprenant, en particulier en termes de conservation de ses propriétés organoleptiques vis-à-vis des agressions extérieures, notamment de la lumière ou des différences de température, en particulier la couleur et/ou l'odeur de ladite composition, et encore plus particulièrement la couleur de ladite composition.
- [0062] Un groupement ( $\text{C}_x\text{-C}_z$ )alkyle représente une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée comprenant de x à z atomes de carbone. Par exemple, un groupe ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )alkyle représente une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.
- [0063] Un groupement ( $\text{C}_x\text{-C}_z$ )alkoxy représente un radical  $-\text{O}-(\text{C}_x\text{-C}_z)$ alkyle, dans lequel le groupement ( $\text{C}_x\text{-C}_z$ )alkyle est tel que défini précédemment.
- [0064] Un radical « *sucré* », on entend désigner un radical monosaccharide, oligosaccharidique ou polysaccharide, en particulier constitué de 1 à 5 unités saccharidiques, plus particulièrement de 2 à 3, et de préférence de 2 unités saccharidiques, lié par une

liaison covalente avec le composé portant le groupe. On peut citer comme radical sucre le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose.

- [0065] Par groupe « *glycosyle* », on entend désigner un radical monovalent obtenu à partir d'un mono- ou oligosaccharide par remplacement de l'un des groupes hydroxyle hémiacétal dudit mono- ou oligosaccharide par une liaison covalente avec le composé portant le groupe.
- [0066] Préférentiellement, le composé de formule (I) est choisi parmi les composés naturels ou d'origine naturelle.
- [0067] Par « *naturel* » au sens de la présente invention, on entend que la matière colorante est obtenue directement de la terre ou du sol, ou à partir de végétaux ou d'animaux, *via*, le cas échéant, un ou des processus physiques, comme par exemple un broyage, un raffinage, une distillation, une purification ou une filtration, ou encore issu d'un processus biotechnologique, notamment issu de cultures cellulaires ou microbiologiques, par exemple de champignons ou de bactéries. Les colorants ou pigments dits « *naturels* » incluent les composés qui sont présents dans la nature et qui peuvent être reproduits par (hémi)synthèse chimique.
- [0068] Par « *d'origine naturelle* » au sens de la présente invention, on entend que la matière colorante est obtenue à partir d'une substance naturelle ayant subi un ou des traitements chimiques ou industriels annexes, engendrant des modifications n'affectant pas les qualités essentielles de cette substance. A titre d'exemple non limitatif de traitement chimique ou industriel annexe engendrant des modifications n'affectant pas les qualités essentielles d'un composé naturel, on peut mentionner ceux autorisés par les organismes de contrôle tels qu'Ecocert (Référentiel des produits cosmétiques biologiques et écologiques, janvier 2003) ou définis dans les manuels reconnus dans le domaine, tels que « *Cosmetics and Toiletries Magazine* », 2005, vol. 120, 9:10.
- [0069] Selon l'invention, on considère qu'un composé est naturel ou d'origine naturelle lorsqu'il est majoritairement composé de constituants naturels, c'est-à-dire lorsque le rapport pondéral des constituants naturels sur les constituants non naturels qui le composent est supérieur à 1.
- [0070] Avantageusement encore, le composé de formule (I) est un composé dit « *vert* », à savoir qu'il respecte au moins un des douze principes de la chimie verte.
- [0071] Par « *isomère géométrique* » au sens de la présente invention, on entend désigner toute molécule de constitution identique à la formule (I) définie ci-dessus mais dont l'organisation spatiale des atomes est différente. En particulier, il peut s'agir de stéréoisomères de conformation, c'est-à-dire des composés différant par rotation autour d'une liaison simple, ou de stéréoisomères de configuration, en particulier énantiomères ou diastéréoisomères (ou isomères optiques), ou encore d'isomères de

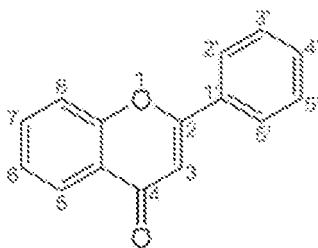
constitution, c'est-à-dire des composés différant par l'enchaînement des atomes, en particulier des tautomères en cas d'équilibre de tautomérie.

[0072] Par « *sel d'acide ou de base organique ou minéral* » au sens de la présente invention, on entend désigner un sel obtenu entre une forme ionique d'un composé de formule (I) et un contre-ion correspondant. En particulier, un tel sel est obtenu par addition d'une base ou d'un acide, organique ou minéral(e), notamment cosmétiquement acceptable au composé de formule (I). Comme exemples de bases minérales peuvent être citées les hydroxydes ou les carbonates de métal alcalin, alcalino-terreux, tels que sodium, potassium, calcium, ammonium, magnésium, lithium ou sodium. Comme exemples de base organiques peuvent être citées les amines ou les alcanolamines. Comme exemples d'acides peuvent être cités l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique, les acides alkylsulfoniques, les acides arylsulfoniques, l'acide citrique, l'acide succinique, l'acide tartrique, l'acide lactique, les acides alkoxyulfoniques, les acides aryloxyulfoniques, l'acide phosphorique, l'acide acétique.

[0073] Par « *solvate* » au sens de la présente invention, on entend désigner la forme du composé de formule (I) lorsque ce dernier est associé à un solvant. Les solvates incluent les solvates conventionnels formés au cours du procédé de préparation du composé de formule (I). Des exemples de solvates sont ceux obtenus en présence d'eau ou d'un alcool linéaire ou branché, en particulier l'éthanol ou l'isopropanol.

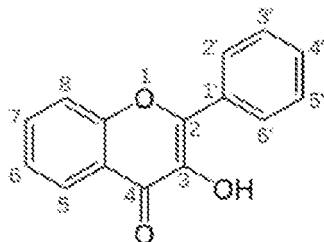
[0074] Par « *flavone* » au sens de la présente invention, on entend désigner tout composé comprenant un squelette structural 2-phenylchromen-4-one (2-phenyl-1-benzopyran-4-one) répondant à la formule suivante :

[0075] [Chem.2]



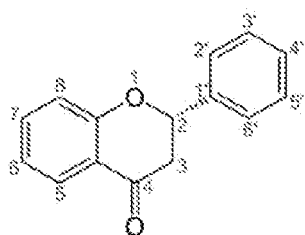
[0076] Par « *flavonol* » au sens de la présente invention, on entend désigner tout composé comprenant un squelette flavone tel que défini précédemment et substitué par un groupe hydroxyle en position 3, à savoir un squelette répondant à la formule suivante :

[0077] [Chem.3]



[0078] Par « flavanone » au sens de la présente invention, on entend désigner tout composé comprenant un squelette flavone tel que défini précédemment mais ne comprenant pas d'insaturation en position 2,3, à savoir un squelette répondant à la formule suivante :

[0079] [Chem.4]



[0080] L'expression « au moins un » est équivalente à « un ou plusieurs ».

[0081] L'expression « inclusivement » pour une gamme de concentrations signifie que les bornes de la gamme font partie de l'intervalle défini.

[0082] Les expressions « compris entre ... et ... », « comprend de ... à ... », « formé de ... à ... », et « allant de ... à ... » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

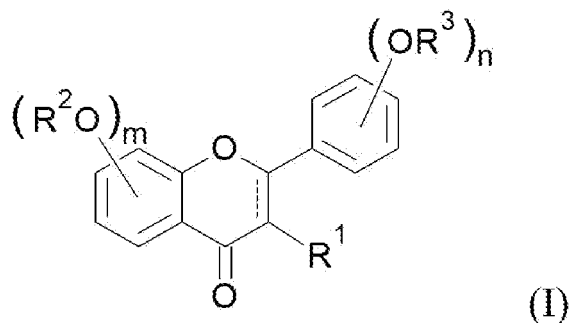
[0083] D'autres caractéristiques, variantes et avantages des compositions selon l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

## Description détaillée

### Composés de formule (I)

[0084] Comme mentionné précédemment, une composition parfumée selon l'invention comprend au moins un composé de formule (I), ou un de ses isomères géométriques, notamment optiques, de ses tautomères, ainsi que ses sels d'acide ou de base organique ou minéral, ou ses solvates, en particulier les hydrates :

[0085] [Chem.5]



[0086] formule (I) dans laquelle :

~~~~~ représente une double liaison ou une simple liaison,

R<sup>1</sup> représente un atome ou un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un hydroxyle,
- un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle,
- un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy,
- un groupe sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que glycosyle, ou un groupe - O-sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que -O-glycosyle ;

R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, ou un groupe sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que glycosyle,

R<sup>3</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle,

n représente un nombre entier compris entre 1 et 3 et m représente un nombre entier compris entre 0 et 3,

étant entendu que :

lorsque m représente un entier supérieur ou égal à 2, les radicaux R<sup>2</sup> peuvent être identiques ou différents, et

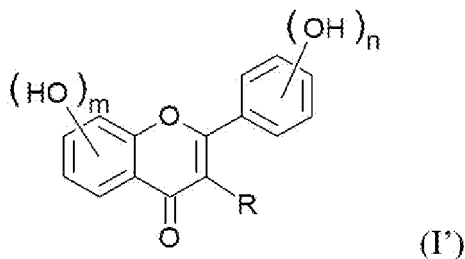
lorsque n représente un entier supérieur ou égal à 2, les radicaux R<sup>3</sup> peuvent être identiques ou différents.

[0087] Dans la formule (I) définie ci-dessus, il est entendu par ailleurs que le ou les groupements -OR<sup>2</sup> sont portés par l'un quelconque des atomes de carbone en position 5 à 8 du squelette flavone, flavonol ou flavanone et que le ou les groupements -OR<sup>3</sup> sont portés par l'un quelconque des atomes de carbone en position 2' à 6' du squelette flavone, flavonol ou flavanone.

[0088] De préférence, le ou les groupements -OR<sup>2</sup> sont portés par l'un quelconque des atomes de carbone en position 5 et/ou 7.

[0089] Avantagement, dans la formule (I), m vaut 2 et les deux groupements -OR<sup>2</sup> sont portés respectivement par les atomes de carbone en position 5 et 7.

- [0090] Selon un mode de réalisation, le ou les groupements  $-OR^3$  sont portés par l'un quelconque des atomes de carbone en position 3', 4' et/ou 5'.
- [0091] Avantageusement, dans la formule (I), n vaut 2 et les deux groupements  $-OR^3$  sont portés respectivement par les atomes de carbone en position 3' et 4', ou n vaut 3 et les trois groupements  $-OR^3$  sont portés respectivement par les atomes de carbone en position 3', 4' et 5'.
- [0092] Avantageusement, dans la formule (I),  $R^1$  représente un atome ou un groupe choisi parmi : i) l'hydrogène, ii) un hydroxyle, et iii) un groupe glycosyle ou -O-glycosyle.
- [0093] Avantageusement, dans la formule (I), chaque  $R^2$  représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe glycosyle, de préférence un atome d'hydrogène.
- [0094] Avantageusement, dans la formule (I), chaque  $R^3$  représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un méthyle, de préférence un atome d'hydrogène.
- [0095] Avantageusement, dans la formule (I), n et m, identiques ou différents, représentent indépendamment un nombre entier allant de 1 à 3.
- [0096] Les composés répondant à la formule (I) appartiennent génériquement à la famille des flavonoïdes, plus précisément aux familles des flavones, des flavonols et des flavanones.
- [0097] De préférence, une composition selon l'invention comprend un composé de formule (I) choisi parmi la lutéoline, la quercétine, la myricétine, la rutine, l'hespéridine, la narirutine, l'alpha-glycosyl rutine, la quercitrine, l'isoquercitrine, la morine, l'hespéretine, la chrysin, l'apigénine, la lutéoline-7-O-glucoside, la 6-hydroxyflavone, la 7,8-dihydroxyflavone ou tropoflavine, et leurs mélanges.
- [0098] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le composé de formule (I) est de formule (I') ci-dessous, ou un de ses isomères géométriques, de ses tautomères, ainsi que ses sels d'acide ou de base organique ou minéral, ou ses solvates, en particulier les hydrates :
- [0099] [Chem.6]



- [0100] formule (I') dans laquelle :
- R représente un atome ou un groupe choisi parmi :
- i) un atome d'hydrogène,
  - ii) un hydroxyle,

iii) un groupe sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que glycosyle, ou un groupe -O-sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que -O-glycosyle, de préférence un groupe glycosyle ou un groupe -O-glycosyle ;

iv) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, et

v) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy,

n et m représentent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier compris entre 1 et 3, de préférence égal à 1 ou 2.

- [0101] En particulier, les groupements -OH sont portés par l'un quelconque des atomes de carbone en position 5 et/ou 7 et 3', 4' et/ou 5'.
- [0102] Avantagement, dans la formule (I'), m vaut 2 et les deux groupements -OH sont portés respectivement par les atomes de carbone en position 5 et 7.
- [0103] Selon un mode de réalisation, le ou les groupements -OH sont portés par l'un quelconque des atomes de carbone en position 3', 4' et/ou 5'.
- [0104] Avantagement, dans la formule (I'), n vaut 2 et les deux groupements -OH sont portés respectivement par les atomes de carbone en position 3' et 4', ou n vaut 3 et les trois groupements -OH sont portés respectivement par les atomes de carbone en position 3', 4' et 5'.
- [0105] Les composés de formule (I) et (I') conformes à l'invention sont de préférence choisis parmi les composés naturels ou d'origine naturelle.
- [0106] Ils sont de préférence des composés « verts ».
- [0107] De préférence, une composition selon l'invention comprend un composé de formule (I) ou (I') choisi parmi la lutéoline, la quercétine, la myricétine, la rutine, l'alpha-glycosyl rutine, et leurs mélanges, encore plus préférentiellement choisi parmi la rutine, l'alpha-glycosyl rutine, et leurs mélanges.
- [0108] Selon un mode de réalisation, le composé de formule (I) est la rutine.
- [0109] Selon un autre mode de réalisation, le composé de formule (I) est l'alpha-glycosyl rutine.
- [0110] Les composés de formule (I) ou (I') peuvent se trouver dans de nombreux extraits végétaux, en particulier le raisin, les baies, les noix, l'écorce des agrumes, les câpres, les olives, le sarrasin, l'asperge, la framboise, le cassis, la prune, la mangue, les haricots verts, la rhubarbe, la myrtille, l'oignon, le coing, la pomme, la cerise, le brocoli, les feuilles de thé vert ou noir, ainsi que des plantes comme les plantes du genre Citrus, la *Sophora Japonica*, l'eucalyptus macrorrhyncha, la pensée sauvage, le mûrier blanc, le persil, le Ginkgo biloba, la livèche, le sureau, le *Vitis vinifera*.
- [0111] Les composés de formules (I) et (I') peuvent être obtenus par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple par extraction à partir d'un extrait végétal.
- [0112] Les composés de formules (I) ou (I') définies ci-dessus peuvent éventuellement être introduits dans une composition parfumée selon l'invention sous la forme d'un extrait

végétal. Par exemple, la rutine peut être mis en œuvre sous la forme d'un extrait de bourgeon de la plante *Sophora Japonica*.

- [0113] Un certain nombre de composés de formule (I) ou (I') sont également disponibles commercialement, comme par exemple l'alpha-glycosyl rutin commercialisé par la société Qingdao Taitong Pharmaceutical.
- [0114] Une composition parfumée selon l'invention peut comprendre de 0,01 % à 5,0 % en poids de composé(s) de formule (I), en particulier de 0,03 % à 2,0 % en poids, de préférence de 0,05 % à 1,0 % en poids, plus préférentiellement de 0,05 % à 0,2 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0115] Avantagement, la teneur en composé(s) de formule (I) est inférieure ou égale à 0,1 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Ainsi, une composition parfumée selon l'invention peut comprendre de 0,01 % à 0,1 % en poids de composé(s) de formule (I), en particulier de 0,03 % à 0,1 % en poids, de préférence de 0,05 % à 0,1 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0116] Comme mentionné ci-dessus, le composé de formule (I) peut être mis en œuvre sous la forme d'un extrait végétal dit encore « *matière première brute* », comprenant un ou plusieurs composés de formule (I) tels que défini précédemment. Ainsi, une composition parfumée selon l'invention peut comprendre de 0,05 % à 10 % en poids, d'extrait végétal contenant au moins un composé de formule (I), par rapport au poids total de ladite composition.
- [0117] En particulier, le ou lesdits extraits végétaux sont riches en composé(s) de formule (I), à savoir qu'ils peuvent comprendre une teneur en composé(s) de formule (I) allant de 80 % à 99 % en poids, en particulier de 85 % à 95 % en poids, par rapport à leur poids total.

### **Ethanol**

- [0118] Comme mentionné précédemment, une composition parfumée selon l'invention comprend de l'éthanol, en une teneur strictement supérieure à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0119] Comme déjà évoqué ci-dessus, l'éthanol est communément utilisé dans le domaine des compositions parfumées à titre de solvant.
- [0120] En particulier, l'éthanol peut être introduit dans la composition sous forme d'éthanol absolu, à savoir comprenant moins de 1 % en poids d'eau, en particulier moins de 0,5 % en poids d'eau, par exemple comprenant 0,2 % en poids d'eau, par rapport à son poids total.
- [0121] Alternativement, l'éthanol peut être de l'éthanol à 95 degrés.
- [0122] Avantagement, l'éthanol est d'origine naturelle, en particulier d'origine végétale, à savoir qu'il est produit à partir de la biomasse. L'éthanol d'origine naturelle est appelé « bioéthanol ».

[0123] Avantageusement, une composition selon l'invention peut comprendre une teneur en (bio)éthanol variant de 16 % à 99,5 % en poids, en particulier de 25 % à 97 % en poids, plus particulièrement de 35 % à 95 % en poids, encore plus particulièrement de 45 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0124] En particulier, une composition selon l'invention peut comprendre une teneur en (bio)éthanol allant de 65 % à 80 % en poids, par exemple de 68 %, de 70 % ou de 78 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

### **Matière colorante hydrosoluble**

[0125] Comme mentionné précédemment, une composition parfumée selon l'invention comprend au moins une matière colorante hydrosoluble, dite encore « *colorant hydrosoluble* ».

[0126] Comme mentionné précédemment, une matière colorante est apte à colorer la composition parfumée en absorbant dans le spectre du visible.

[0127] A titre de couleur visuelle et longueur d'onde d'absorption associée à ladite couleur on peut citer les couleurs suivantes : « jaune » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 400 nm jusqu'à 440 nm borne comprise, « orange » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 440 nm jusqu'à 490 nm borne incluse, « rouge » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 490 à jusqu'à 520 nm borne incluse, « pourpre » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 520 nm et 560 nm borne incluse, « violet » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 560 nm à 580 nm borne incluse, « bleu » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 580 nm jusqu'à 620 nm borne comprise, « bleu-vert » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 620 nm jusqu'à 650 nm borne incluse, et « vert » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 650 nm jusqu'à 780 nm borne comprise.

[0128] Avantageusement, la matière colorante hydrosoluble convenant à l'invention est apte à colorer la composition parfumée par absorption des couleurs suivantes : « orange » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 440 nm jusqu'à 490 nm borne incluse, « rouge » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 490 à jusqu'à 520 nm borne incluse, « pourpre » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 520 nm et 560 nm borne incluse, « violet » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 560 nm à 580 nm borne incluse et « bleu » =  $\lambda_{\max}$  supérieur à 580 nm jusqu'à 620 nm borne comprise.

[0129] De préférence, la matière colorante hydrosoluble est distincte du composé de formule (I) tel que défini ci-dessus.

[0130] En particulier, un colorant est hydrosoluble lorsque sa solubilité dans l'eau, mesurée à 25 °C, est au moins égale à 0,01 g/L.

[0131] De préférence, la matière colorante hydrosoluble est choisie parmi les matières colorantes hydrosolubles naturelles ou d'origines naturelles.

[0132] Selon un mode de réalisation particulier, les colorants hydrosolubles convenant à l'invention sont issus d'extraits d'animaux, de bactéries, de champignons, d'algues, de plantes utilisés dans leur totalité ou partiellement.

[0133] Le ou les colorants hydrosolubles convenant à l'invention sont préférentiellement issus d'extraits de plante ou de partie de plantes telles que les fruits dont les agrumes,

les légumes, les arbres, les arbustes. On peut aussi utiliser des mélanges de ces extraits.

[0134] Ainsi, la matière colorante hydrosoluble peut être introduite dans une composition parfumée selon l'invention sous la forme d'un extrait naturel.

[0135] De tels extraits peuvent être obtenus par extraction de diverses parties de plantes telles que par exemple la racine, le bois, l'écorce, la feuille, la fleur, le fruit, le pépin, la gousse ou la pelure.

[0136] Parmi les extraits de plantes, on peut citer les extraits de feuilles de roses, de gardénias, de *Clitoria ternatea* ou fleur de pois bleu, de rhizomes de curcuma ou alors des pelures de carottes, de patates douces, ou de radis.

[0137] Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, de raisin, ou les extraits de fèves et/ou cabosses de cacaoyer.

[0138] Parmi les extraits de légumes, on peut citer les extraits de pomme de terre, de pelures d'oignon et de betterave.

[0139] Parmi les extraits de bois d'arbres, on peut citer les extraits d'écorce de pin, les extraits de bois de campêche.

[0140] On peut également utiliser des mélanges d'extraits végétaux.

[0141] Comme exemple de matières colorantes hydrosolubles convenant plus particulièrement à l'invention peuvent être cités les colorants hydrosolubles naturels ou d'origine naturel, en particulier les colorants dérivés d'orthodiphénol naturel.

[0142] Plus particulièrement, les orthodiphénols utilisables selon l'invention sont choisis parmi :

- les flavanols, en particulier la catéchine et le gallate d'épicatéchine ;
- les pyranes, en particulier les anthocyanidines, en particulier la cyanidine, la Delphinidine, et la pétunidine, les anthocyanines ou les anthocyanes, en particulier la myrtilline ou les anthocyanosides ;
- les orthohydroxybenzoates, par exemple les sels d'acide gallique ;
- les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement oxylés (par exemple glycosylés) ;
- la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- les dihydroxycinnamates ;
- les orthopolyhydroxycoumarines ;
- les orthopolyhydroxyisocoumarines ;
- les orthopolyhydroxy-coumarones ;
- les orthopolyhydroxyisocoumarones ;
- les orthopolyhydroxychalcones ;
- les orthopolyhydroxychromones ;

- les quinones ;
- les hydroxyxanthones ;
- le 1,2 dihydroxybenzène et ses dérivés ;
- le 1,2,4 trihydroxybenzène et ses dérivés ;
- le 1,2,3 trihydroxybenzène et ses dérivés ;
- le 2,4,5 trihydroxytoluène et ses dérivés ;
- les proanthocyanidines, et notamment les proanthocyanidines A1, A2, B1, B2, B3 et C1 ;
- les proanthocyanines ;
- l'acide tannique ;
- l'acide gallique ;
- l'acide ellagique ;
- les néoflavanol et néoflavanones, en particulier les dérivés d'hématoxyline, d'hématéine, de braziline et de braziléine ; et
- les mélanges des composés précédents.

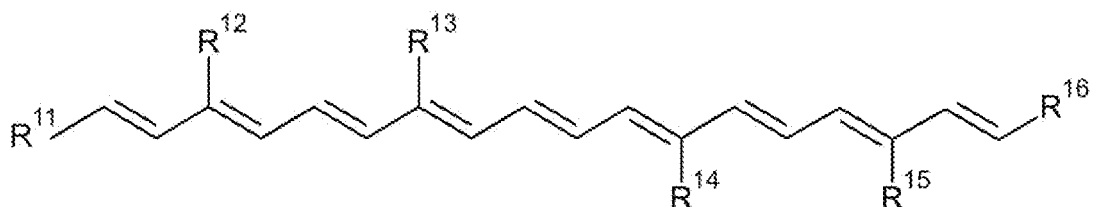
[0143] De préférence, les orthodiphénols utilisables selon l'invention sont choisis parmi les anthocyanidines, en particulier la cyanidine, la Delphinidine, et la Pétunidine ; les anthocyanines ou les anthocyanes, en particulier la myrtilline ; les proanthocyanidines et notamment les proanthocyanidines A1, A2, B1, B2, B3 et C1 ; les proanthocyanines ; et les mélanges des composés précédents.

[0144] Comme exemple de matières colorantes hydrosolubles convenant plus particulièrement à l'invention peuvent être cités celles choisies parmi :

- les colorants pyranes ou pyraniums, en particulier les anthocyanes et anthocyanosides, de préférence les extraits de radis rouge, les extraits de patates douces, notamment patates douces violettes ; et

- les colorants polyènes notamment choisis parmi les jasminoïdes, en particulier ceux dont les actifs colorés sont de formule suivante :

[0145] [Chem.7]



[0146] dans laquelle :

R<sup>11</sup> et R<sup>16</sup>, identiques ou différents représentent :

i) un groupe cycloalkyle éventuellement insaturé et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi a) oxo, b) hydroxyle, et c) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de

préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, en particulier méthyle ;

ii) un groupe cycloalkylcarbonyle dont le groupe cycloalkyle est éventuellement insaturé et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes a) à c) tels que définis précédemment ;

iii) -C(O)-O-R<sup>17</sup> avec R<sup>17</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, en particulier méthyle ;

iv) sucre, en particulier glycosyle, glycosyloxy ; ou

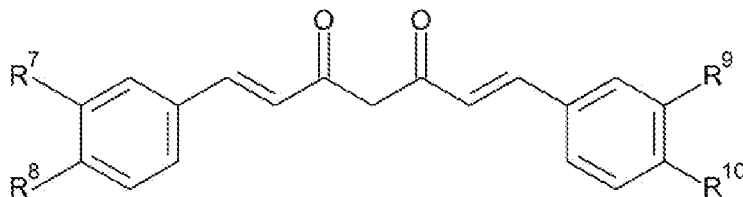
v) sucre-C(O)-, et

R<sup>12</sup> à R<sup>15</sup>, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence R<sup>12</sup> à R<sup>15</sup> représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, par exemple méthyle,

ainsi que ses isomères géométriques, ses sels de bases organiques ou minérales et ses solvates tels que ses hydrates.

[0147] Comme exemples de matières colorantes hydrosolubles convenant à l'invention peuvent encore être cités les extraits de gardénia rouge, bleu ou jaune, les carotènes, tels que le Bêta-carotène, le paprika, et le curcumin dont les actifs colorés sont de formule suivante, ou un de ses isomères géométriques, de ses sels de bases organiques ou minérales ou de ses solvates, en particulier ses hydrates :

[0148] [Chem.8]



[0149] dans laquelle R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup> représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, en particulier méthoxy, étant entendu qu'au moins un des groupes R<sup>7</sup> à R<sup>10</sup> représente un groupe hydroxyle.

[0150] De préférence, R<sup>8</sup> et R<sup>10</sup> représentent un groupe hydroxyle, R<sup>7</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy en particulier méthoxy, et R<sup>9</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, en particulier méthoxy.

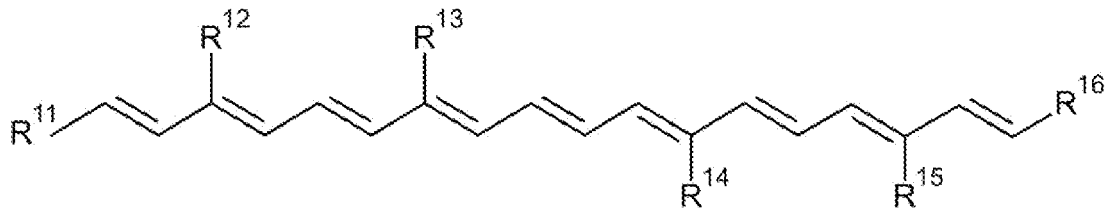
[0151] Selon un mode de réalisation préféré, la matière colorante hydrosoluble est choisie parmi :

- les colorants pyranes ou pyraniums, en particulier les anthocyanes et anthocyanosides, de préférence les extraits de radis rouge, les extraits de patates douces, notamment patates douces violettes ;

- les colorants polyènes notamment choisis parmi les jasminoïdes, en particulier ceux

dont les actifs colorés sont de formule suivante :

[0152] [Chem.9]



[0153] dans laquelle :

R<sup>11</sup> et R<sup>16</sup>, identiques ou différents représentent :

i) un groupe cycloalkyle éventuellement insaturé et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi a) oxo, b) hydroxyle, et c) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, en particulier méthyle,

ii) un groupe cycloalkylcarbonyle dont le groupe cycloalkyle est éventuellement insaturé et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes a) à c) tels que définis ci-dessus ;

iii) -C(O)-O-R<sup>17</sup> avec R<sup>17</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, en particulier méthyle ;

iv) sucre, en particulier glycosyle, glycosyloxy ; ou

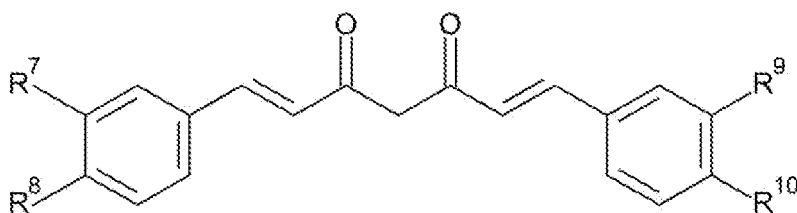
v) sucre-C(O)- ; et

R<sup>12</sup> à R<sup>15</sup>, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence R<sup>12</sup> à R<sup>15</sup> représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, par exemple méthyle ;

ainsi que ses isomères géométriques, ses sels de bases organiques ou minérales et ses solvates tels que ses hydrates ; et

- le curcumin dont les actifs colorés sont de formule suivante :

[0154] [Chem.10]



[0155] dans laquelle R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup> représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, en particulier méthoxy, étant entendu qu'au moins un des groupes R<sup>7</sup> à R<sup>10</sup> représente un groupe hydroxyle ; de préférence R<sup>8</sup> et R<sup>10</sup> représentent un groupe hydroxyle, R<sup>7</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy en particulier méthoxy, et R<sup>9</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy,

en particulier méthoxy,

ainsi que ses isomères géométriques, ses sels de bases organiques ou minérales et ses solvates tels que ses hydrates.

[0156] Comme autres exemples de matières colorantes hydrosolubles convenant à l'invention peuvent être cités les phtalocyanines et porphyrines, en particulier complexées à un métal de préférence de transition (tel que titane, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, notamment magnésium ou cuivre), telles que la chlorophylle, la chlorophylline et leurs complexes métalliques notamment leurs complexes métalliques de transition, en particulier titane, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, notamment magnésium ou cuivre, de préférence cuivre.

[0157] Plus préférentiellement, une matière colorante hydrosoluble convenant à l'invention peut être choisie parmi :

i) le Paprika, en particulier celui commercialisé sous la dénomination CAPSANTHIN/CAPSORUBIN par la société VITIVA ;

ii) le Bêta-carotène, en particulier celui commercialisé sous la dénomination BETA-CAROTHENE par la société VITIVA ;

iii) l'extrait de Radis Rouge, en particulier celui commercialisé sous la dénomination RAPHANUS SATIVUS ROOT EXTRACT par la société VITIVA, et dont l'actif colorant est l'encyanine ;

iv) l'extrait de Patate Douce violette, en particulier celui commercialisé sous la dénomination ANTHOCYANINS / IPOMOEIA BATATAS ROOT EXTRACT par la société VITIVA, qui est un extrait des racines d'Ipomoea batatas, Convolvulacées ;

v) le Gardenia Jaune, en particulier celui commercialisé sous la dénomination GARDENIA YELLOW- GARDENIA JASMINOIDES FRUIT EXTRACT par la société HENAN ZHONGDA BIOLOGICAL ;

vi) le Gardenia Rouge, en particulier celui commercialisé sous la dénomination GARDENIA FRUIT EXTRACT FOR WATER SOLUBLE RED par la société HENAN ZHONGDA BIOLOGICAL ;

vii) le Gardenia Bleu, en particulier celui commercialisé sous la dénomination GARDENIA BLUE - HYDROLYZED GARDENIA FLORIDA EXTRACT WITH MALTODEXTRIN par la société HENAN ZHONGDA BIOLOGICAL ;

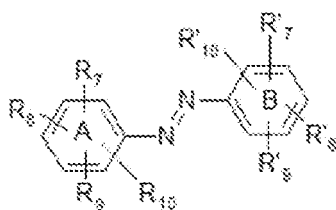
viii) le Curcumin, en particulier celui commercialisé sous la dénomination CURCUMA LONGA EXTRACT TBC par la société NATUREX ; et

ix) l'extrait de Pois bleu, en particulier celui commercialisé sous la dénomination CLITORIA TERNATEA FLOWER EXTRACT par la société NATURAL-SOLUTION.

[0158] Selon un mode de réalisation préféré, la matière colorante hydrosoluble est choisie parmi les colorants pyranes, les colorants polyènes, les extraits de gardenia rouge, bleu

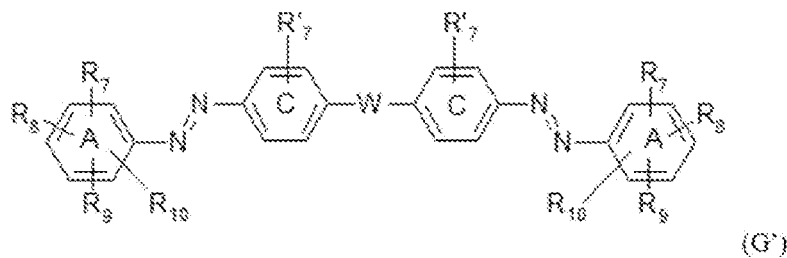
ou jaune, les carotènes, le paprika, le curcumin, et leurs mélanges, en particulier parmi le paprika, le bêta-carotène, l'extrait de radis rouge, l'extrait de patate douce violette, le gardenia jaune, rouge ou bleu, le curcumin, l'extrait de pois bleu, et leurs mélanges.

- [0159] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les matières colorantes de l'invention est(sont) choisie(s) parmi les pigments organiques.
- [0160] Parmi les pigments organiques de l'invention, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C (notamment azoïques, anthraquinones, nitrés et triarylméthane), et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium, de préférence les pigments de type D & C.
- [0161] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les matières colorantes de l'invention est(sont) choisie(s) parmi les colorants hydrosolubles anioniques, cationiques, zwitterioniques ou neutre, et plus particulièrement anioniques (i.e. communément appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines).
- [0162] Par « *colorants anioniques* » on entend tout comportant dans sa structure au moins un substituant  $\text{CO}_2\text{R}'$  ou  $\text{SO}_3\text{R}'$  avec  $\text{R}'$  désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium.
- [0163] Les colorants anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.
- [0164] A titre de colorants anioniques convenant à l'invention on peut citer les colorants choisis parmi ceux de formules (G), (G'), (J), (J'), (K), (K'), (L), et (M), suivantes et leurs mélanges, notamment de formule (G), (J) et (L) et leurs mélanges :
- [0165] a) les colorants azoïques anioniques de formules (G) et (G') ci-dessous :
- [0166] [Chem.11]



(G)

[0167] [Chem.12]



[0168] formule dans lesquelles  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R'_7$ ,  $R'_8$ ,  $R'_9$  et  $R'_{10}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, halogène ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- $R^\circ-C(X)-X'$ -,  $R^\circ-X'-C(X)$ -,  $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec  $R^\circ$  représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ;  $X$ ,  $X'$  et  $X''$ , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- $(O)_2S(O)-$ ,  $M+$  avec  $M+$  représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- $(O)CO-$ ,  $M+$  avec  $M+$  tel que défini précédemment ;
- $R''-S(O)_2-$ , avec  $R''$  représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle, (di)(alkyl)amino, aryl(alkyl)amino ; préférentiellement un groupement phénylamino ou phényle ;
- $R'''-S(O)_2-X'$ - avec  $R'''$  représentant un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué,  $X'$  étant tel que défini précédemment ;
- (di)(alkyl)amino ;
- aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii)  $(O)_2S(O)-$ ,  $M+$  et iv) alkoxy avec  $M+$  tel que défini précédemment ;
- hétéroaryle éventuellement substitué ; préférentiellement un groupement benzothiazolyle ;
- cycloalkyle ; notamment cyclohexyle ;
- $Ar-N=N-$  avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle,  $(O)_2S(O)-$ ,  $M+$  ou phénylamino ;
- ou alors deux groupements contigus  $R_7$  avec  $R_8$  ou  $R_8$  avec  $R_9$  ou  $R_9$  avec  $R_{10}$  formant ensemble un groupement fusionné benzo A' ; et  $R'_7$  avec  $R'_8$  ou  $R'_8$  avec  $R'_9$  ou  $R'_9$  avec  $R'_{10}$  formant ensemble un groupement fusionné benzo B' ; avec A' et B'

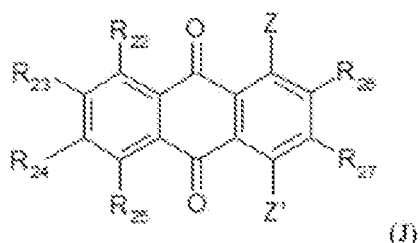
éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi nitro ; nitroso ;  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  ; hydroxy ; mercapto ; (di)(alkyl)amino ;  $R^\circ-C(X)-X'^-$  ;  $R^\circ-X'-C(X)-$  ;  $R^\circ-X'-C(X)-X''-$  ;  $Ar-N=N-$  et aryl(alkyl)amino éventuellement substitué ; avec  $M^+$ ,  $R^\circ$ ,  $X$ ,  $X'$ ,  $X''$  et  $Ar$  tels que définis précédemment ; et dans lesquelles :

-  $W$  représente une liaison sigma  $\sigma$ , un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent  $-NR-$  avec  $R$  tel que défini précédemment, ou méthylène  $-C(Ra)(Rb)-$  avec  $Ra$  et  $Rb$  identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement aryle, ou alors  $Ra$  et  $Rb$  forment ensemble avec l'atome de carbone qui les porte un cycloalkyle spiro ; préférentiellement  $W$  représente un atome de soufre ou  $Ra$  et  $Rb$  forment ensemble un cyclohexyle ; étant entendu que les formules (G) et (G') comprennent au moins un radical sulfonate  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  ou un radical carboxylate  $(O)CO^-$ -,  $M^+$  sur un des cycles A, A', B, B' ou C ; préférentiellement sulfonate de sodium.

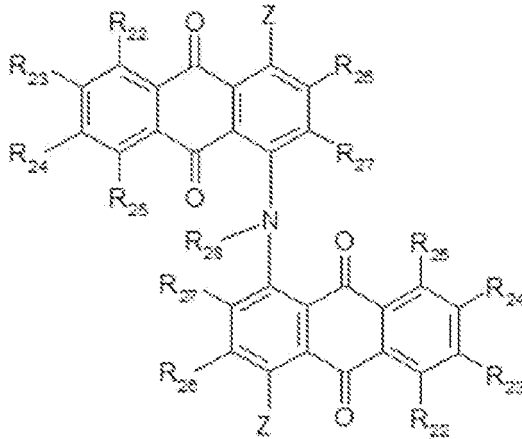
[0169] A titre d'exemple de colorants de formule (G) on peut citer : Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 28, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Pigment Red 57, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Orange 4, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Yellow 6, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1, Food Black 2, Food Yellow 3 ou sunset yellow ; et à titre d'exemple de colorants de formule (G') on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid Yellow 38.

[0170] b) les colorants anthraquinones de formules (J) et (J') ci-dessous :

[0171] [Chem.13]



[0172] [Chem.14]



(J)

[0173] formules (J) et (J') dans lesquelles  $R_{22}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ ,  $R_{26}$  et  $R_{27}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- hydroxy, mercapto ;
- alkoxy, alkylthio ;
- aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et  $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
- aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et  $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
- (di)(alkyl)amino ;
- (di)(hydroxyalkyl)amino ;
- $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;

et dans lesquelles :

$Z'$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement  $NR_{28}R_{29}$  avec  $R_{28}$  et  $R_{29}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- polyhydroxyalkyle tel que l'hydroxyéthyle ;
- aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements particulièrement i) alkyle tel que le méthyle, le n-dodécyle, le n-butyle ; ii)  $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ; iii)  $R^\circ-C(X)-X'$ -,  $R^\circ-X'-C(X)$ -,  $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec  $R^\circ$ ,  $X$ ,  $X'$  et  $X''$  tels que définis précédemment, préférentiellement  $R^\circ$  représente un groupement alkyle ;

- cycloalkyle ; notamment cyclohexyle ;

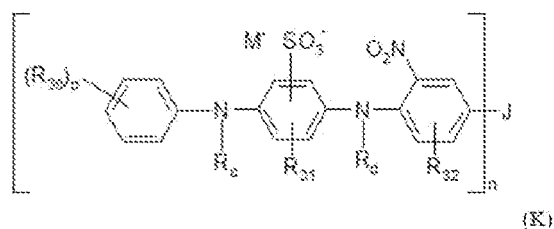
Z, représente un groupement choisi parmi hydroxy et  $\text{NR}'_{28}\text{R}'_{29}$  avec  $\text{R}'_{28}$  et  $\text{R}'_{29}$ , identiques ou différents, représentent les même atomes ou groupements que  $\text{R}_{28}$  et  $\text{R}_{29}$  tels que définis précédemment ;

étant entendu que les formules (J) et (J') comprennent au moins un radical sulfonate  $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}-)$ ,  $\text{M}^+$  ou un radical carboxylate  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $\text{M}^+$  ; préférentiellement sulfonate de sodium.

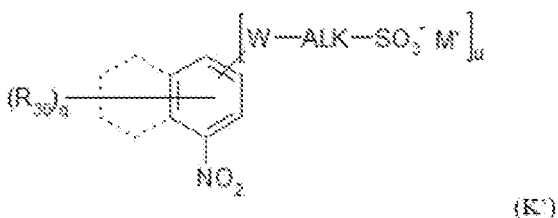
[0174] A titre d'exemple de colorants de formule (J) on peut citer : Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43, Mordant Red 3, EXT violet N° 2 ; et à titre d'exemple de colorants de formule (J') on peut citer : Acid Black 48.

[0175] d) les colorants nitrés de formules (K) et (K') ci-dessous :

[0176] [Chem.15]



[0177] [Chem.16]

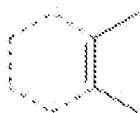


[0178] dans lesquelles  $\text{R}_{30}$ ,  $\text{R}_{31}$  et  $\text{R}_{32}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- polyhalogénoalkyle ;
- $\text{R}^\circ-\text{C}(\text{X})-\text{X}'-$ ,  $\text{R}^\circ-\text{X}'-\text{C}(\text{X})-$ ,  $\text{R}^\circ-\text{X}'-\text{C}(\text{X})-\text{X}''-$  avec  $\text{R}^\circ$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{X}'$  et  $\text{X}''$  tels que définis précédemment ;
- $(\text{O})_2\text{S}(\text{O}-)$ ,  $\text{M}^+$  avec  $\text{M}^+$  tel que défini précédemment ;
- $(\text{O})\text{CO}-$ ,  $\text{M}^+$  avec  $\text{M}^+$  tel que défini précédemment ;

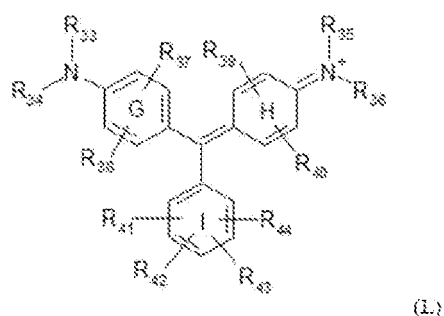
- (di)(alkyl)amino ;
  - (di)(hydroxyalkyl)amino ;
  - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ; particulièrement  $R_{30}$ ,  $R_{31}$  et  $R_{32}$  représentent un atome d'hydrogène ;
- et dans lesquelles :
- $R_c$  et  $R_d$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
  - $W$  est tel que défini précédemment ;  $W$  représente particulièrement un groupement  $-NH-$  ;
  - $ALK$  représente un groupement alkylène divalent linéaire ou ramifié, en  $C_1-C_6$  ; particulièrement  $ALK$  représente un groupement  $-CH_2-CH_2-$  ;
  - $n$  vaut 1 ou 2 ;
  - $p$  représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;
  - $q$  représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4 ;
  - $u$  vaut 0 ou 1 ;
  - lorsque  $n$  vaut 1,  $J$  représente un groupement nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro ;
  - lorsque  $n$  vaut 2,  $J$  représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent  $-S(O)_m-$  avec  $m$  représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement  $J$  représente un radical  $-SO_2-$  ;
  - $M'$  représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0179] [Chem.17]



- [0180] présent ou absent représente un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement  $R_{30}$  tel que défini précédemment ;  
 étant entendu que les formules (K) et (K') comprennent au moins un radical sulfonate  $(O)_2S(O)-$ ,  $M+$  ou un radical carboxylate  $-C(O)O-$ ,  $M+$  ; préférentiellement sulfonate de sodium.
- [0181] A titre d'exemple de colorants de formule (K) on peut citer : Acid Brown 13, Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de colorants de formule (K') on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide 2(4'-N,N(2''-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique, Acide 4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène sulfonique ; EXT D&C yellow 7.
- [0182] e) les colorants triarylméthane de formule (L) ci-dessous :

[0183] [Chem.18]



[0184] formule (L) dans laquelle :

-  $R_{33}$ ,  $R_{34}$ ,  $R_{35}$  et  $R_{36}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi alkyle, aryle éventuellement substitué et arylalkyle éventuellement substitué ; particulièrement un groupement alkyle et benzyle éventuellement substitué par un groupement  $(O)_mS(O^-)$ ,  $M+$  avec  $M+$  et  $m$  tels que définis précédemment ;

-  $R_{37}$ ,  $R_{38}$ ,  $R_{39}$ ,  $R_{40}$ ,  $R_{41}$ ,  $R_{42}$ ,  $R_{43}$  et  $R_{44}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- (di)(alkyl)amino ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- $R^\circ-C(X)-X'$ -,  $R^\circ-X'-C(X)$ -,  $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec  $R^\circ$  représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ;  $X$ ,  $X'$  et  $X''$ , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

-  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M+$  avec  $M+$  représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

-  $(O)CO^-$ -,  $M+$  avec  $M+$  tel que défini précédemment ;

- ou alors deux groupements contigus  $R_{41}$  avec  $R_{42}$  ou  $R_{42}$  avec  $R_{43}$  ou  $R_{43}$  avec  $R_{44}$  forment ensemble un groupement fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi nitro ; nitroso ;  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M+$  ; hydroxy ; mercapto ; (di)(alkyl)amino ;  $R^\circ-C(X)-X'$  ;  $R^\circ-X'-C(X)$  ; ix)  $R^\circ-X'-C(X)-X''$  ; avec  $M+$ ,  $R^\circ$ ,  $X$ ,  $X'$ ,  $X''$  tels que définis précédemment ;

particulièrement  $R_{37}$  à  $R_{40}$  représentent un atome d'hydrogène, et  $R_{41}$  à  $R_{44}$ , identiques ou différents représentent un groupement hydroxy ou  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M+$  ; et lorsque  $R_{43}$  avec  $R_{44}$  forment ensemble un groupement benzo, il est substitué préférentiellement par un groupement  $(O)_2S(O^-)$  ;

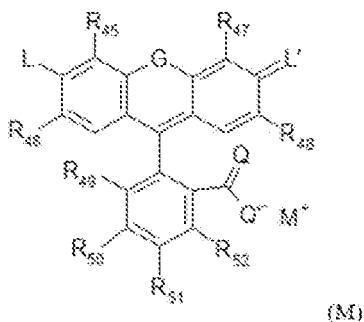
étant entendu qu'au moins un des cycles G, H, I ou I' comprennent au moins un

radical sulfonate  $(O)_2S(O^-)$ - ou un radical carboxylate  $-C(O)O^-$  ; préférentiellement sulfonate.

[0185] A titre d'exemple de colorants de formule (L) on peut citer : Acid Blue 1, Acid Blue 3, Acid Blue 7, Acid Blue 9, Acid Violet 49, Acid green 3, Acid green 5, Acid Green 50.

[0186] f) les colorants dérivés du xanthène de formule (M) ci-dessous :

[0187] [Chem.19]



[0188] formule (M) dans laquelle  $R_{45}$ ,  $R_{46}$ ,  $R_{47}$  et  $R_{48}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène et  $R_{49}$ ,  $R_{50}$ ,  $R_{51}$  et  $R_{52}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
  - alkoxy, alkylthio ;
  - hydroxy, mercapto ;
  - nitro, nitroso ;
  - $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
  - $(O)CO^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
- particulièrement  $R_{49}$ ,  $R_{50}$ ,  $R_{51}$  et  $R_{52}$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ;

et dans laquelle :

- G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement  $NRe$  avec  $Re$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;
- L représente un alcoolate  $O^-$ ,  $M^+$  ; un thioalcoolate  $S^-$ ,  $M^+$  ou un groupement  $NRf$ , avec  $Rf$  représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, et  $M^+$  tel que défini précédemment ;  $M^+$  est particulièrement du sodium ou du potassium ;
- L' représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement ammonium :  $N+RfRg$ , avec  $Rf$  et  $Rg$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué ; L' représente particulièrement

un atome d'oxygène ou un groupement phénylamino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou  $(O)_mS(O^-)$ ,  $M^+$  avec  $m$  et  $M^+$  tels que défini précédemment ;

-  $Q$  et  $Q'$ , identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ; particulièrement  $Q$  et  $Q'$  représentent un atome d'oxygène ;

-  $M^+$  est tel que défini précédemment.

[0189] A titre de matières colorantes convenant à l'invention peuvent notamment être cités les colorants hydrosolubles synthétiques ou naturels tels que par exemple le FDC Red 4, le DC Red 6, le DC Red 22, le DC Red 28, le DC Red 30, le DC Red 33, le DC Orange 4, le DC Yellow 5, le DC Yellow 6, le DC Yellow 8, le FDC Green 3, le DC Green 5, le FDC Blue 1 et leurs mélanges, plus préférentiellement choisis parmi le FDC Red 4, le DC Red 33, le DC Orange 4, le DC Yellow 5, le DC Green 5 et le FDC Blue 1, ainsi que leur mélanges.

[0190] Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention comme matière colorante, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, le carmin & l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéïnes, la bétanine (betterave), la chlorophylline métallique notamment cuivrée, le bleu de méthylène, le caramel, le bois de santal, le gardénia, la spiruline et la riboflavine.

[0191] De préférence, à titre de colorants hydrosolubles convenant à l'invention peuvent notamment être cités les colorants hydrosolubles synthétiques ou naturels tels que par exemple le FDC Red 4, le DC Red 6, le DC Red 22, le DC Red 28, le DC Red 30, le DC Red 33, le DC Orange 4, le DC Yellow 5, le DC Yellow 6, le DC Yellow 8, le FDC Green 3, le DC Green 5, le FDC Blue 1, la bétanine (betterave), le carmin, la chlorophylline cuivrée, le bleu de méthylène, les dérivés d'orthodiphénol, en particulier les anthocyanines (radis rouge, chou rouge, patate douce violette, maïs violet, carotte noire, hibiscus, pois bleu sureau), le caramel, le bois de santal, le gardénia, la spiruline et la riboflavine.

[0192] Les matières colorantes hydrosolubles convenant à l'invention peuvent se trouver sous la forme de sels d'acides ou de bases, en particulier des acides minéraux ou organiques, en particulier l'acide chlorhydrique ou des bases minérales ou organiques, tels que des hydroxydes alcalins dont la soude.

[0193] Les matières colorantes hydrosolubles convenant à l'invention peuvent être glycosylées, c'est-à-dire comporter un ou plusieurs groupements glycosyle.

[0194] Tous les énantiomères des matières colorantes définies ci-dessus peuvent convenir à titre de matière colorante, de même que les mélanges racémiques.

[0195] La matière colorante hydrosoluble, en particulier issue d'extrait(s) naturel(s), convenant à l'invention peut se présenter sous toute forme permettant sa solubilisation

dans la composition parfumée, en particulier en milieu aqueux, alcoolique ou hydroalcoolique. Elle peut notamment se trouver sous forme de poudre ou de liquide, de préférence sous forme de poudre.

- [0196] Pour des raisons évidentes, la quantité de matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) présente(s) dans une composition selon l'invention est susceptible de varier significativement au regard de la teinte ou de l'intensité chromatique recherchée par sa présence.
- [0197] De préférence, la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) présente(s) dans la composition selon l'invention représente(nt) de 0,0001 % à 20 % en poids du poids total de la ou des compositions contenant la ou les matière(s) colorante(s) ou le ou les extraits les contenant.
- [0198] En ce qui concerne la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) pure(s) b), la teneur dans la composition parfumante les contenant varie de préférence de 0,0001 % à 5 % en poids, de préférence de 0,001 % à 3,0 % en poids, plus préférentiellement de 0,01 % à 1,0 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 0,5 % en poids, de matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s), par rapport au poids total de ladite composition.
- [0199] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité totale en matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) contenue(s) dans la composition varie de 1 à 300 ppm (partie(s) par million), et plus particulièrement de 1 à 200 ppm.
- [0200] Avantagusement, une teneur en matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) inférieure ou égale à 300 ppm dans la composition colorée parfumée permet de prévenir la formation de traces lors de son application, en particulier sur les vêtements, et ce quel que soit la matière colorante mise en œuvre.
- [0201] Comme mentionné ci-dessus, la matière colorante hydrosoluble peut être introduite dans la composition parfumée de l'invention sous la forme d'un extrait naturel.
- [0202] Ainsi, une composition parfumée selon l'invention peut comprendre de 0,05 % à 15 % en poids d'extrait naturel comprenant une matière colorante hydrosoluble, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0203] De préférence, une composition selon l'invention comprend de 0,0001 % à 20 % en poids de la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) du poids total de la composition contenant la ou les matière(s) colorante(s) ou le ou les extraits les contenant, de préférence :
- lorsque la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) est(sont) pure(s), la teneur dans la composition parfumante varie de 0,0001 % à 5 % en poids, de préférence de 0,001 % à 3,0 % en poids, plus préférentiellement de 0,01 % à 1,0 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 0,5 % en poids, de la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s), par rapport au poids total de ladite composition ;

- lorsque la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) est(sont) sous forme d'extrait(s), la teneur dans la composition en extrait(s) varie de 0,01 % à 20 % en poids, particulièrement de 0,1 % à 10 % en poids, particulièrement de 0,2 % à 8,0 % en poids, préférentiellement de 0,3 % à 3,0 % en poids, et plus préférentiellement de 0,4 % à 2,0 % en poids, mieux de 0,5 % à 1 % en poids d'extrait(s) dans ladite composition, par rapport au poids total de ladite composition.

### **Substance parfumante**

- [0204] Comme mentionné précédemment, une composition parfumée selon l'invention comprend au moins une substance parfumante.
- [0205] Les parfums sont des compositions contenant notamment les matières premières décrites dans S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals (Montclair, N.J., 1969)*, dans S. Arctander, *Perfume and Flavor Materials of Natural Origin (Elizabeth, N.J., 1960)* et dans « *Flavor and Fragrance Materials – 1991* », Allured Publishing Co. Wheaton, Ill.
- [0206] Une composition parfumée selon l'invention comprend de préférence au moins une substance parfumante choisie parmi les huiles essentielles, les parfums et arômes d'origine synthétique ou naturelles, et leurs mélanges.
- [0207] Il peut s'agir de produits naturels, tels que les huiles essentielles, absolus, résinoïdes, résines, concrètes, et/ou des produits synthétiques, tels que les hydrocarbures terpéniques ou sesquiterpéniques, alcools, phénols, aldéhydes, cétones, éthers, acides, esters, nitriles, peroxydes, saturés ou insaturés, aliphatiques ou cycliques.
- [0208] Selon la définition donnée dans la norme internationale ISO 9235 et adoptée par la Commission de la Pharmacopée Européenne, une huile essentielle est un produit odorant généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par distillation sèche, soit par un procédé mécanique approprié sans chauffage (expression à froid). L'huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de la composition.
- [0209] Le choix du mode d'obtention des huiles essentielles dépend principalement de la matière première : son état originel et ses caractéristiques, sa nature proprement dit. Le rendement « *huile essentielle/matière première végétale* » peut être extrêmement variable selon les plantes : 15 ppm à plus de 20 %. Ce choix conditionne les caractéristiques de l'huile essentielle, en particulier viscosité, couleur, solubilité, volatilité, enrichissement ou appauvrissement en certains constituants.
- [0210] L'entraînement à la vapeur correspond à la vaporisation en présence de vapeur d'eau d'une substance peu miscible à l'eau. La matière première est mise en présence d'eau portée à ébullition ou de vapeur d'eau dans un alambic. La vapeur d'eau entraîne la vapeur d'huile essentielle qui est condensée dans le réfrigérant pour être récupérée en

phase liquide dans un vase florentin (ou essencier) où l'huile essentielle est séparée de l'eau par décantation. On appelle « *eau aromatique* » ou « *hydrolat* » ou « *eau distillée florale* », le distillat aqueux qui subsiste à l'entraînement à la vapeur d'eau, une fois la séparation de l'huile essentielle effectuée.

- [0211] L'obtention par distillation sèche consiste à obtenir l'huile essentielle par distillation des bois, écorces ou racines, sans addition d'eau ou de vapeur d'eau dans une enceinte fermée conçue pour que le liquide soit récupéré dans sa partie basse. L'huile de Cade constitue l'exemple le plus connu de ce mode d'obtention.
- [0212] Le mode d'obtention par expression à froid ne s'applique qu'aux fruits agrumes (*Citrus spp*) par des procédés mécaniques à température ambiante. Le principe de la méthode est le suivant : les zestes sont dilacérés et le contenu des poches sécrétrices qui ont été rompues est récupéré par un procédé physique. Le procédé classique consiste à exercer sous un courant d'eau une action abrasive sur toute la surface du fruit. Après élimination des déchets solides, l'huile essentielle est séparée de la phase aqueuse par centrifugation. La plupart des installations industrielles permettent en fait la récupération simultanée ou séquentielle des jus de fruits et de l'huile essentielle.
- [0213] Les huiles essentielles sont en général volatiles et liquides à température ambiante, ce qui les différencie des huiles dites fixes. Elles sont plus ou moins colorées et leur densité est en général inférieure à celle de l'eau. Elles ont un indice de réfraction élevée et la plupart dévient la lumière polarisée. Elles sont liposolubles et solubles dans les solvants organiques usuels, entraînaibles à la vapeur d'eau, très peu solubles dans l'eau.
- [0214] Parmi les huiles essentielles utilisables selon l'invention, on peut citer celles obtenues à partir des plantes appartenant aux familles botaniques suivantes :  
 Abiétacées ou Pinacées, par exemple les conifères ; Amaryllidacées ; Anacardiées ; Anonacées, par exemple l'ylang ; Apiacées, par exemple les ombellifères, en particulier l'aneth, l'angénique, la coriandre, la criste marine, la carotte ou le persil ; Aracées ; Aristolochiacées ; Astéracées par exemple l'achillée, l'armoise, la camomille, et l'hélichryse ; Bétulacées ; Brassicacées ; Burséracées, par exemple l'encens ; Caryophyllacées ; Canellacées ; Césalpiniacées par exemple le copaïfera (copahu) ; Chénopodiacées ; Cistacées par exemple la ciste ; Cypéracées ; Diptérocarpacées ; Ericacées par exemple la gaulthérie (wintergreen) ; Euphorbiacées ; Fabacées ; Geraniacées par exemple le géranium ; Guttifères ; Hamamélidacées ; Hernandiées ; Hypéricacées par exemple le millepertuis ; Iridacées ; Juglandacées ; Lamiacées, par exemple le thym, l'origan, la monarde, la sarriette, le basilic, les marjolaines, les menthes, le patchouli, les lavandes, les sauges, le cataire, le romarin, l'hysope, la mélisse, le romarin ; Lauracées, par exemple le ravensara, le laurier, le bois de rose, la cannelle, le litséa ; Liliacées, par exemple l'ail ; Magnoliacées, par exemple le magnolia ;

Malvacées ; Méliacées ; Monimiacées ; Moracées, par exemple le chanvre, ou le houblon ; Myricacées ; Myrsinacées, par exemple la muscade ; Myrtacées, par exemple l'eucalyptus, le tea tree, le niaouli, le cajepout, le backousia, la girofle, la myrte ; Oléacées ; Pipéracées, par exemple le poivre ; Pittosporacées ; Poacées, par exemple la citronnelle, le lemongrass, le vétiver ; Polygonacées ; Renonculacées ; Rosacées, par exemple les roses ; Rubiacées ; Rutacées, par exemple tous les citrus ; Salicacées ; Santalacées, par exemple le santal ; Saxifragacées ; Schisandracées ; Styracacées, par exemple le benjoin ; Thymélacées, par exemple le bois d'agar ; Tilliacées ; Valérianacées, par exemple la valériane, le nard ; Verbénacées, par exemple la lantana, la verveine ; Violacées ; Zingibéracées, par exemple le galanga, le curcuma, la cardamome, le gingembre ; Zygophyllacées.

- [0215] On peut citer également les huiles essentielles extraites de fleurs (lis, lavande, rose, jasmin, ylang-ylang, néroli), de tiges et de feuilles (patchouli, géranium, petit-grain), de fruits (coriandre, anis, cumin, genièvre), d'écorces de fruits (bergamote, citron, orange), de racines (angélique, céleri, cardamome, iris, acore, gingembre), de bois (bois de pin, santal, gaïac, cèdre rose, camphre), d'herbes et de graminées (estragon, romarin, basilic, lemon grass, sauge, thym), d'aiguilles et de branches (épicéa, sapin, pin, pin nain), de résines et de baumes (galbanum, élémi, benjoin, myrrhe, oliban, opopanax).
- [0216] Des exemples de substances parfumantes sont notamment : le géranol, l'acétate de géranyle, le farnésol, le bornéol, l'acétate de bornyle, le linalol, l'acétate de linalyle, le propionate de linalyle, le butyrate de linalyle, le tétrahydrolinalol, le citronellol, l'acétate de citronellyle, le formate de citronellyle, le propionate de citronellyle, le dihydromyrcenol, l'acétate de dihydromyrcenyle, le tétrahydromyrcenol, le terpinéol, l'acétate de terpinyle, le nopol, l'acétate de nopyle, le nérol, l'acétate de néryle, le 2-phényléthanol, l'acétate de 2-phényléthyle, l'alcool benzylique, l'acétate de benzyle, le salicylate de benzyle, l'acétate de styrallyle, le benzoate de benzyle, le salicylate d'amyle, le diméthylbenzyl-carbinol, l'acétate de trichlorométhylphénylcarbinyle, l'acétate de p-tert-butylcyclohexyle, l'acétate d'isononyle, l'acétate de vétivéryle, le vétivérol, l'alpha-hexylcinnamaldéhyde, le 2-méthyl-3-(p-tert-butylphényl)propanal, le 2-méthyl-3-(p-isopropylphényl)propanal, le 3-(p-tert-butylphényl)-propanal, le 2,4-diméthylcyclohex-3-enyl-carboxaldéhyde, l'acétate de tricyclodécényle, le propionate de tricyclodécényle, le 4-(4-hydroxy-4-méthylpentyl)-3-cyclohexèncarboxaldéhyde, le 4-(4-méthyl-3-pentényl)-3-cyclohexèncarboxaldéhyde, le 4-acétoxy-3-pentyl-tétrahydropyrane, le 3-carboxyméthyl-2-pentylcyclopentane, la 2-n-4-heptylcyclopentanone, la 3-méthyl-2-pentyl-2-cyclopentènone, la menthone, la carvone, la tagétone, la géranyl acétone, le n-décanal, le n-dodécanal, le 9-décèno-1,

l'isobutyrate de phénoxyéthyle, le phényl-acétaldéhyde diméthyl-acétal, le phénylacétaldéhyde diéthylacétal, le géranonitrile, le citronellonitrile, l'acétate de cédryle, le 3-isocamphylcyclohexanol, le cédryl méthyl éther, l'isolongifolanone, l'aubépinonitrile, l'aubépine, l'héliotropine, la coumarine, l'eugénol, la vanilline, l'oxyde de diphenyle, le citral, le citronellal, l'hydroxycitronellal, la damascone, les ionones, les méthylionones, les isométhylionones, la solanone, les irones, le cis-3-hexénol et ses esters, les muscs-indanes, les muscs-tétralines, les muscs-isochromanes, les cétones macrocycliques, les muscs-macrolactones, les muscs aliphatiques, le brassylate d'éthylène et leurs mélanges.

- [0217] Une composition parfumée selon l'invention comprend de préférence une substance parfumante choisie parmi les huiles essentielles, les parfums et arômes d'origine synthétique ou naturelles, et leurs mélanges.
- [0218] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on utilise un mélange de différentes substances parfumantes qui engendrent en commun une note plaisante pour l'utilisateur.
- [0219] Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, la composition parfumée comprend au moins 1 % en poids d'un mélange de substances parfumantes, en particulier d'au moins deux substances parfumantes distinctes, par rapport au poids total de la composition, et de préférence d'au moins trois substances parfumantes distinctes.
- [0220] On choisira de préférence les substances parfumantes de telle sorte qu'elles produisent des notes (tête, cœur et fond) dans les familles suivantes : les hespéridés, les aromatiques, les notes florales en particulier fleurs roses et fleurs blanches, les épiciées, les boisées, les gourmands, les chyprés, les fougères, les cuirés, et les muscs.
- [0221] Pour des raisons évidentes, la quantité de substance(s) parfumante(s) présente dans une composition selon l'invention est susceptible de varier significativement au regard de l'odeur ou de l'intensité odorante recherchée par sa présence.
- [0222] A titre illustratif, une composition parfumée selon l'invention peut comprendre de 0,0001 % à 10 % en poids, particulièrement de 0,001 % à 8,0 % en poids, plus particulièrement de 0,01 % à 5,0 % en poids, préférentiellement de 0,1 % à 1,0 % en poids de substance(s) parfumante(s), par rapport au poids total de ladite composition.
- [0223] Comme mentionné ci-dessus, les substances parfumantes peuvent être introduites dans une composition parfumée conforme à l'invention sous la forme d'un concentré de parfum.
- [0224] Le concentré de parfum peut être une concrète ou un absolu, de préférence un absolu.
- [0225] Ainsi, une composition parfumée selon l'invention comprend particulièrement de 1,0 % à 50 % en poids de concentré de parfum, plus particulièrement de 2,0 % à 40 % en poids, préférentiellement de 5,0 % à 30 % en poids, plus préférentiellement de 10 % à 20 % en poids, par exemple 15 % en poids, par rapport au poids total de la com-

position.

### **Composition**

[0226] Une composition parfumée selon l'invention peut se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées pour une application topique et notamment sous forme d'une solution ou suspension alcoolique ou hydroalcoolique, d'une émulsion de consistance liquide ou semi-liquide du type lait, obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), ou d'une suspension ou émulsion de consistance molle de type crème (H/E) ou (E/H), ou d'un gel anhydre, ou de toute autre forme cosmétique.

[0227] De préférence, une composition parfumée selon l'invention est une composition alcoolique, à savoir comprenant un alcool ou mélange d'alcools à titre de solvant(s), ou hydroalcoolique, à savoir comprenant un mélange d'eau et d'alcool à titre de solvants.

[0228] Selon un mode de réalisation préféré, une composition parfumée selon l'invention est une composition alcoolique ou hydroalcoolique, de préférence la composition comprend à titre de solvant(s) de l'éthanol, éventuellement en mélange avec de l'eau et/ou du pentylène glycol.

[0229] De préférence, la composition selon l'invention est hydroalcoolique.

[0230] Outre l'éthanol présent en une teneur strictement supérieure à 15 % en poids, une composition selon l'invention peut comprendre en outre d'autres alcools distincts de l'éthanol, dits « alcools additionnels ».

### **Alcools additionnels**

[0231] Les alcools additionnels convenant tout particulièrement à l'invention sont choisis parmi i) les monoalcools, ayant de 3 à 6 atomes de carbone tel que l'isopropanol, et ii) les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le pentylène glycol et le dipropylène glycol.

[0232] En particulier, une composition parfumée selon l'invention comprend, à titre de solvant(s), de l'eau et du (bio)éthanol éventuellement en mélange avec du pentylène glycol.

[0233] De préférence, la composition de l'invention comprend une teneur en alcools additionnels, allant de 0,01 % à 80 % en poids, particulièrement de 0,01 % à 50 % en poids.

### **Solvants hydrosolubles**

[0234] Une composition selon l'invention est de préférence hydroalcoolique.

[0235] Une composition parfumée hydroalcoolique selon l'invention peut comprendre, outre de l'eau et de l'éthanol, un ou plusieurs solvants hydrosolubles distincts des alcools additionnels définis ci-dessus.

[0236] Par « *solvant hydrosoluble* », on désigne dans la présente invention un composé

liquide à température ambiante et miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à une température allant de 20 °C à 25 °C et pression atmosphérique).

[0237] Les solvants hydrosolubles utilisables dans la composition de l'invention peuvent en outre être volatils. Parmi les solvants hydrosolubles pouvant être utilisés dans la composition conforme à l'invention, on peut citer notamment les cétones en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> et les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

[0238] Alternativement, une composition parfumée selon l'invention peut être anhydre, à savoir qu'elle comprend moins de 2 % en poids d'eau, de préférence moins de 1 % en poids d'eau, préférentiellement moins de 0,5 % en poids d'eau, voire est totalement exempte d'eau.

### **Polyols**

[0239] Une composition parfumée selon l'invention peut également comprendre au moins un polyol en C<sub>2</sub>-C<sub>32</sub>. Par « *polyol* », il faut comprendre, au sens de la présente invention, toute molécule organique comportant au moins trois groupements hydroxyle (-OH) libres. De préférence, un polyol conforme à la présente invention est présent sous forme liquide à température ambiante. Un polyol convenant à l'invention peut être un composé de type alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, portant sur la chaîne alkyle au moins trois fonctions -OH, en particulier au moins quatre fonctions -OH.

[0240] Les polyols convenant avantageusement pour la formulation d'une composition selon la présente invention sont ceux présentant notamment de 2 à 32 atomes de carbone, de préférence 3 à 16 atomes de carbone.

[0241] De préférence, le polyol peut être par exemple choisi parmi le pentaérythritol, le triméthylolpropane, le glycérol, les polyglycérols, en particulier les oligomères du glycérol, de préférence le diglycérol, et leurs mélanges.

### **Corps gras**

[0242] Une composition parfumée selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs corps gras liquide à température ambiante et/ou un corps gras solide à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Au sens de l'invention, on entend par « *température ambiante* » une température égale à 25 °C.

[0243] De préférence, les corps gras convenant à la présente invention sont liquides à température ambiante et à pression atmosphérique.

[0244] Les huiles peuvent être polaires ou non polaires, de différentes natures chimiques, seules ou en mélange.

[0245] En particulier, on peut citer comme huiles polaires :

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, à l'image par exemple des huiles de germe de blé,

de maïs, de tournesol, de karité, de ricin et d'amandes douces ;

- les esters et les éthers de synthèse ;

- les alcools gras saturés en C<sub>12</sub> à C<sub>26</sub>;

et leurs mélanges.

[0246] Par ailleurs, les huiles non polaires peuvent être choisies en particulier parmi les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes volatils ou non, linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante (20 °C +/- 5 °C) et pression atmosphérique, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale.

[0247] Comme exemples de corps gras solides peuvent être citées les cires, notamment les cires hydrocarbonées ou siliconées, d'origine naturelle ou synthétique, dans la mesure où celles-ci sont compatibles avec les autres composants de la composition, et où elles n'altèrent pas les propriétés notamment olfactives et colorielles de la composition parfumée.

[0248] De préférence, les corps gras sont des huiles végétales. A titre d'huiles végétales, peuvent être citées l'huile de tournesol, l'huile d'olive vierge, l'huile de sésame raffinée...

### **Tensioactifs**

[0249] Une composition parfumée selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs tensioactifs, anioniques, cationiques, non ioniques, zwitterioniques ou amphotères.

[0250] A titre de tensioactif non-ionique, peuvent être tout particulièrement cités les esters d'acide gras et de sucre, notamment ceux choisis dans le groupe comprenant les esters ou les mélanges d'esters d'acide gras en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> et de sucrose, de maltose, de glucose ou de fructose, et les esters ou les mélanges d'esters d'acide gras en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub> et de méthylglucose. On peut citer, à titre d'exemple d'esters ou de mélanges d'esters d'acide gras et de sucrose, de maltose, de glucose ou de fructose, le monostéarate de sucrose, le distéarate de sucrose, le tristéarate de sucrose et leurs mélanges, et à titre d'exemple d'esters ou de mélanges d'esters d'acide gras et de méthylglucose, le distéarate de méthyl glucose et de polyglycérol-3, vendu par la société Goldschmidt sous la dénomination de Tego-care 450.

[0251] En outre, la composition parfumée selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs co-émulsionnants. Ce ou ces co-émulsionnants peuvent être choisis par exemple parmi les alcools gras en C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub> ou les esters de polyols en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> avec des acides gras en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>, et leurs mélanges. Comme co-émulsionnant, on peut citer par exemple l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool cétéarylique (mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique), le stéarate de glycéryle, et leurs mélanges, et de préférence l'alcool cétylique.

[0252] Une composition parfumée peut comprendre de 0,01 % à 10 % en poids, plus parti-

culièrement de 0,1 % à 5 % en poids, et préférentiellement comprend de 1 % à 3 % en poids, de tensioactif(s) par rapport au poids total de la composition parfumée.

### **Conservateurs**

- [0253] Une composition parfumée selon l'invention peut comprendre en outre au moins un conservateur.
- [0254] Par « *conservateur* » ou « *agent de conservation* » on entend tout composé cosmétiquement, ou pharmaceutiquement acceptable, qui permet d'éviter la croissance microbienne (ou de microorganisme) pouvant se produire dans les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, depuis leur conception, en passant par le stockage, jusqu'à leur utilisation classique par les consommateurs et consommatrices. Comme conservateur, on peut notamment citer les conservateurs décrits dans *Cosmetics*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc. Martin M. Rieger; 5.2 preservatives & table 3, 04/12/2000, <https://doi.org/10.1002/0471238961.0315191318090507.a01>.
- [0255] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les conservateurs sont choisis parmi les conservateurs organiques à groupe aromatique.
- [0256] Une composition parfumée selon l'invention peut comprendre en outre au moins un conservateur, notamment choisi parmi i) les acides benzéniques carboxyliques éventuellement substitués sur le groupe phényle par un ou plusieurs groupes choisis parmi hydroxyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle et (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkylacarbonyle, ainsi que leurs sels de bases notamment de métaux alcalin et alcalino terreux, ii) les esters d'acide hydroxybenzoïque et éventuellement substitué sur le groupe phényle par un ou plusieurs groupes choisis parmi (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle tels que les parabènes notamment méthylparabène et éthylparabène et propyl parabène, et iii) alcools aromatiques. De préférence, le ou les conservateurs différents de a) sont choisis parmi i) et en particulier l'acide benzoïque [Cas n°65-85-0] ainsi que ses sels de bases notamment de métaux alcalin et alcalino terreux ; ainsi que l'acide salicylique éventuellement substitué par un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylcarbonyle, de préférence l'acide salicylique. Le ou les conservateurs sont notamment choisis parmi les aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkanol et aryloxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkanol, tel que le phénoxyéthanol, les parabènes, tels que le propylparabène, le méthylparabène, le butylparabène, l'éthylparabène, l'isobutylparabène, l'alcool benzylique et/ou la chlorophénésine.

### **Agents alcalins**

- [0257] Une composition parfumée selon l'invention peut également comprendre au moins un agent alcalin, organique ou minéral, par exemple une amine, en particulier un (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alcanolamine, en particulier le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, ou minéral comme par exemple les hydroxydes de métaux alcalin ou alcalino terreux, tels que l'hydroxyde de

sodium.

### **Agents chélatants**

[0258] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend un ou plusieurs agents chélatants.

[0259] Par « agent chélatant », on entend un ligand ou chélateur qui permet de former un complexe métallique avec un cation ou un atome métallique dit chélaté. Généralement l'agent chélatant est électrodonneur et le chélaté est électrodéficient. Le « chélate » se distingue du simple « complexe » par le fait que le cation métallique est fixé au ligand chélateur ou agent chélatant par au moins deux liaisons de coordination. Le métal est ainsi « pincé » entre les fonctions chimiques du ligand. Le nombre de liaisons métal-ligand d'une molécule de ligand définit la « denticité » : on parle de coordinats ou ligands bidentes, tridentes, tétradentes (ou bidentés, tridentés, tétradentés). L'atome central est lié aux atomes voisins par au moins deux liaisons en formant une structure annulaire, un cycle chélate. Les cycles chélates les plus stables sont les cycles chélates à 5 et à 6 chaînons. Grâce à cet effet, les chélates sont des complexes plus stables que les complexes de ligands monodentés comportant les mêmes fonctions chimiques.

[0260] En particulier, le ou les agents chélatants sont choisis parmi les acides aminocarboxyliques, par exemple l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide aminotriacétique, l'acide diéthylène triamine pentaacétique, et leurs sels en particulier alcalins, comme l'EDTA disodique ou l'EDTA dipotassique, les acides aminopolycarboxyliques, comme l'acide éthylène diamine disuccinique (EDDS), et leurs sels, en particulier alcalins ou alors un ou plusieurs chélatants phosphatés tels que le métaphosphate de métaux alcalin tel que le métaphosphate sodium, l'hexamétaphosphate de métaux alcalin tel que l'hexamétaphosphate de sodium, le pyrophosphate tétraalcalin tel que le pyrophosphate tétrapotassique, les acides contenant du phosphore, comme l'acide phytique, et leurs sels, en particulier alcalins ou alcalino-terreux, tels que les sels de l'acide éthylènediaminetétraméthylènephosphonique, le phytate de métal alcalin tel que le phytate de sodium ou le phytate de potassium, et leurs mélanges, de préférence choisis parmi l'EDTA tel que défini précédemment et le phytate de métal alcalin tel que le phytate de sodium.

### **Sels métalliques**

[0261] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition de l'invention comprend un ou plusieurs sels métalliques, complexes métalliques, oxydes métalliques, oxanions métalliques, les hydrates et leurs formes supportées.

[0262] De préférence, une composition selon l'invention comprend un ou plusieurs sels métalliques.

[0263] Plus particulièrement, le ou les métaux sont de degré d'oxydation I ou II plus particu-

lièrement II, de préférence choisi parmi 1) Cu ; 2) Fe ; 3) Zn, 4) Mg et de 5) Mn.

[0264] Par « *sel métallique* », on entend un composé différent des alliages, i.e. le sel est constitué d'un métal combiné avec certains éléments non métalliques.

[0265] La formation des sels métalliques découle d'une attaque oxydante. Le métal est oxydé en une espèce cationique et se combine alors avec une espèce anionique pour donner un sel. Cette formation a lieu en appliquant les principes et réaction d'oxydoréduction (réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert d'électrons dans laquelle l'atome qui capte les électrons est appelé « oxydant » ; celui qui les cède, « réducteur ») ; ou par réactions d'échange chimique entre un sel et un autre sel ou un acide, en présence ou pas d'oxygène de l'air. Ces réactions sont connues par l'homme du métier.

[0266] Préférentiellement, les sels selon l'invention sont solubles dans l'eau à une proportion d'au moins 0,0001 g/L.

[0267] Les sels de métalliques selon l'invention peuvent être introduits sous forme solide dans les compositions ou bien provenir d'une eau naturelle, minérale ou thermale, riche en ces ions ou encore d'eau de mer (mer morte notamment). Ils peuvent aussi provenir de composés minéraux comme les extraits végétaux les contenant (cf. par exemple le document FR 2 814 943).

[0268] Par « *complexe métallique* » ou « *coordination compounds* », on entend des systèmes dans lesquels l'ion métallique, l'atome central, est lié chimiquement à un ou plusieurs donneurs d'électron (ligands). Un ligand comprenant différents groupes coordinants (capable de coordination avec un métal) donne des composés métalliques répondant à des principes de sphère de coordination à nombre d'électrons déterminés (complexes internes ou chelates), tel que décrit dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, « *Metal complex dyes* », 2005, p. 1-42.

[0269] Plus particulièrement, par complexe métallique on entend :

i) des colorants métalliques ou « *metal-complex dyes* » qui sont des colorants complexés issus de colorants azoïques, azométhiniques, hydrazono, formazans (libres, bidentates, tridentates, quadridentates) tels que ceux décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, « *Metal complex dyes* », 2005, p. 1-42, qui comprennent préférentiellement du Cu et Mg ;

ii) les composés de type « *aza[18]annulènes* » ou également appelées « *(métallo)porphyrines* » et « *phtalocyanines* » qui contiennent 4 et 8 atomes d'azote respectivement compris dans le périmètre du macrocycle, tel que décrit dans l'ouvrage « *Color Chemistry* » H. Zollinger, 3th Ed., Wiley-VCH, 2003, chap. 5, Aza[18]annulenes, p. 123-160. L'ion métallique se trouve alors au centre dudit macrocycle lié par coordination à 2 atomes d'hydrogènes aux atomes d'azote de pyrroles, le métal pouvant également être stabilisé par un ou plusieurs ligands bidentates ou

non ; l'ion métallique étant préférentiellement du  $Mg^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$ ;

particulièrement, le complexe métallique est :

- une « *métalloporphyrine* » constitué d'un squelette à 4 groupes pyrroles qui sont reliés à leur position  $\alpha, \alpha'$  par 4 groupes méthines et contiennent 16 atomes hybridés  $sp^2$ , complexant un métal tel que Cu, Mg ; ou
- une « *chlorine* » (correspondant à une porphyrine dont une double liaison C=C externe d'un groupe pyrrole a été réduite) complexé à un métal préférentiellement  $Mg^{2+}$  tel que le chromophore de la chlorophylle : la chlorophylline ;
- les « *phtalocyanines* » analogues tétraaza de tétrabenzoporphyrines, telles que le Monastral Fast Blue B (C.I. Pigment Blue 15) ; Monastral Fast Blue G (C.I. Pigment Blue 16) (voir « *Color Chemistry*, » H. Zollinger, 3th Ed., Wiley-VCH, 2003, chap. 5, Aza[18]annulenes, p. 140) ; les dérivés sulfonylés Sirius light Turquoise Blue G (C.I. Direct Blue 86, acide phtalocyanine tétrasulfonique de Cuivre) et les « phtalocyanines » telles que décrites dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, « Phtalocyanines », 2005, p. 1-34 qui comprennent du Cu et Si.

- [0270] Par « *oxyde(s) métallique(s)* », on entend les composés de formule générique  $A_xO_y$  avec A représentant un élément métallique, x étant supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 4, et y étant supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 12.
- [0271] Par « *oxanion(s) métallique(s)* », on entend les composés de formule générique  $Z_zA_xO_y$  avec A représentant un élément métallique, Z représentant un métal alcalin tel que Li, Na, K ou un atome d'hydrogène ou un ion ammonium, z étant supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 6, x étant supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 4, et y étant supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 12.
- [0272] Par « *forme(s) supportée(s)* », on entend les formes où le dérivé métallique b) est imprégné sur un matériau appelé « support ». Les supports éventuels de ces dérivés métalliques peuvent être choisis parmi le charbon, la silice, l'alumine, des polymères éventuellement chargés comprenant des contre-anions ou contre-cations (contre-cation ou contre-anion de l'espèce métallique). A titre d'exemple, les polymères peuvent être le polyéthylène glycol (PEG).
- [0273] Selon un mode de réalisation de l'invention, le ou les sels métalliques sont choisis parmi les (poly)hydroxyalkyl( $C_1-C_{16}$ )carboxyates de Métaux de degré d'oxydation II, notamment les (poly)hydroxyalkyl( $C_1-C_{16}$ )carboxyates de Fe II, Cu II, Zn II, Mg II et Mn II. Particulièrement, le ou les sels métalliques sont choisis parmi les gluconate de Cu, gluconate de Fe, gluconate de Zn ou gluconate de Mg, les gluconates de métaux de degré d'oxydation II tels que les gluconates de Fe, de Cu, de Zn ou de Mg, les lactates de métaux de degré d'oxydation II tels que les lactates de Fe, de Cu, de Zn ou de Mg. De préférence, les sels métalliques sont des Gluconate de Fe, de Cu, de Mg ou de Zn, de préférence de Fe et de Cu.

### **Tampons pH aqueux**

- [0274] Une composition parfumée selon l'invention peut également comprendre au moins un tampon pH aqueux, à savoir au moins un composé qui permet de maintenir un pH constant en solution aqueuse.
- [0275] Le(s) tampon(s) pH aqueux convenant particulièrement à l'invention peuvent être choisis parmi l'acide benzoïque, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide succinique et leurs sels, en particulier alcalins ou alcalino terreux, par exemple le benzoate de sodium.

### **Matières colorantes annexes**

- [0276] Une composition parfumée selon l'invention peut également comprendre une ou plusieurs matière colorante annexe, distincte des colorants hydrosolubles définis ci-dessus.
- [0277] Cette (ou ces) matière(s) colorante(s) est (ou sont) de préférence choisie(s) parmi les colorants liposolubles, les matériaux particuliers colorants, et leurs mélanges.
- [0278] Par « *colorant liposoluble* », au sens de l'invention, on entend désigner tout colorant généralement organique, naturel ou synthétique, soluble dans une phase huileuse ou les solvants miscibles à un corps gras.
- [0279] Les matériaux particuliers colorants peuvent être des pigments colorés (i.e. différents des filtres UV pigments), des nacres et/ou des particules à reflets métalliques.
- [0280] Par « *pigments* » au sens de la présente invention, on entend désigner des particules solides blanches ou colorées, minérales ou organiques.
- [0281] Les pigments sont naturellement insolubles dans les phases hydrophiles et lipophiles liquides usuellement employés en cosmétique. Ils peuvent alternativement être rendus insolubles par formulation sous forme de laque, le cas échéant.
- [0282] Plus particulièrement, le pigment est peu ou pas soluble dans les milieux hydroalcooliques.
- [0283] Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, des oxydes métalliques, en particulier le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer, de titane, ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique.
- [0284] Ces matières colorantes annexes peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier de 0,05 % à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

### **Adjuvants**

- [0285] Une composition parfumée selon l'invention peut comprendre en outre tout adjuvant

usuellement utilisé dans le domaine des parfums comme par exemple les émoullients ou adoucissants, en particulier les huiles d'amande douce, de noyau d'abricot, les agents hydratants, en particulier la glycérine, les agents apaisants, en particulier l' $\alpha$ -bisabolol, l'allantoïne et aloes vera ; les vitamines et leurs dérivés, les acides gras essentiels, les propulseurs, les peptisants, des charges, des co-solvants, des filtres UV, des stabilisants ou conservateurs distincts des composés de formule (I) tels que définie selon l'invention, et leurs mélanges.

[0286] Il relève des opérations de routine de l'homme de l'art d'ajuster la nature et la quantité des adjuvants présents dans les compositions conformes à l'invention, de telle sorte que les propriétés cosmétiques désirées de celles-ci n'en soient pas affectées.

[0287] Quand ils sont présents dans la composition de l'invention, ces adjuvants peuvent être présents en une quantité allant de 0,001 % à 10 % en poids, et mieux de 0,01 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

### **Préparation de la composition**

[0288] Une composition selon l'invention peut être obtenue par toute méthode connue de l'homme du métier pour la formulation de compositions parfumées colorées.

[0289] En particulier, une composition parfumée selon l'invention peut être obtenue par simple mélange, à température ambiante, à savoir à une température allant de 20 °C à 25 °C, des composés constituant la composition.

[0290] Selon un mode de réalisation particulier, une composition parfumée selon l'invention résulte du mélange entre une solution colorante d'une part et d'une solution parfumée comprenant le composé de formule (I) d'autre part.

[0291] Ladite solution colorante comprend donc au moins une matière colorante, en particulier telle que définie ci-dessus, dans un milieu physiologiquement acceptable, en particulier en milieu aqueux ou hydroalcoolique.

[0292] Ladite solution parfumée comprend quant à elle au moins une substance parfumante, en particulier telle que définie ci-dessus, au moins un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus, et de l'éthanol en une teneur suffisante pour que la composition finale comprenne strictement plus de 15 % en poids d'éthanol par rapport à son poids total, dans un milieu physiologiquement acceptable.

[0293] Ladite solution parfumée peut elle-même résulter d'un mélange entre une solution parfumée intermédiaire, comprenant au moins une substance parfumante, en particulier telle que définie ci-dessus, dans un milieu physiologiquement acceptable, en particulier en milieu aqueux ou hydroalcoolique et un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus, directement ou se trouvant en solution dans un milieu physiologiquement acceptable, en particulier en milieu aqueux ou hydroalcoolique.

[0294] Alternativement, le ou les composés de formule (I) peuvent être introduits, directement ou en solution, dans une composition parfumée, comprenant en outre au

moins une substance parfumante, au moins une matière colorante et de l'éthanol en une teneur suffisante pour que la composition finale comprenne strictement plus de 15 % en poids d'éthanol par rapport à son poids total, dans un milieu physiologiquement acceptable.

[0295] Il relève des compétences de l'homme du métier d'adapter les conditions de préparation d'une composition parfumée selon l'invention.

### **Destination de la composition**

[0296] L'invention s'applique non seulement aux produits parfumants mais aussi aux produits de soin, de traitement cosmétique des matières kératiniques, en particulier de la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres, contenant une substance odorante.

[0297] Une composition selon l'invention peut ainsi constituer une composition de parfumage, de soin ou de traitement cosmétique des matières kératiniques, et notamment se présenter sous forme d'eau fraîche, d'eau de toilette, d'eau de parfum, de lotion après-rasage, d'eau de soin, d'huile de soin siliconée ou hydrosiliconée. Elle peut également se présenter sous la forme d'une lotion bi-phasique parfumée (phase eau de toilette/phase huile hydrocarbonée et/ou huile siliconée), de lait pour le corps ou de shampoing.

[0298] Les compositions selon l'invention peuvent être conditionnées sous forme de flacons.

[0299] Une composition parfumée selon l'invention peut être diffusée selon différents systèmes comme des sprays, des aérosols, des dispositifs piézoélectriques.

[0300] Elle peut également être appliquée sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation mécanique ou à gaz propulseur. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les flacons-pompes ou « *sprays* », les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols utilisant l'air comprimé comme propulseur. Ces derniers sont notamment décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517.

[0301] Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple le diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane.

[0302] Les compositions selon l'invention sont selon une forme particulière de l'invention des lotions et ont de préférence une viscosité allant de 10 à 120 UD, plus préférentiellement de 30 à 120 UD, et encore plus préférentiellement de 40 à 80 UD ; la viscosité étant mesurée au Rhéomat TVE-05, à 25 °C, vitesse de rotation 200 tours/min, mobile 1, 10 minutes.

[0303] Ces faibles viscosités permettent de conditionner les compositions de l'invention au moyen de dispositifs de pressurisation mécanique ou à gaz propulseur de manière à être appliquées sous forme de fines particules (vaporisation).

[0304] Une composition parfumée selon l'invention peut également se trouver sous forme

de lait pour le corps, ou encore sous forme de shampoing.

[0305] L'invention est illustrée plus en détail par les exemples présentés ci-après. Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

## Exemples

### Méthodes de mesure et évaluation

[0306] La stabilité des compositions est évaluée par observation de l'évolution de la couleur au cours du temps, visuellement et à l'aide d'un spectrocolorimètre ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) Konica Minolta CM 3600A.

[0307] En particulier, les compositions sont versées dans des flacons bouillottes en verre borosilicate de 50 mL puis sont observées après stockage pendant 2 mois, sous pression atmosphérique et sous différentes conditions :

- a) Au réfrigérateur, à une température de 4 °C ;
- b) A température ambiante, à savoir comprise entre 20 °C et 25 °C, à l'abri de la lumière ;
- c) Dans une étuve, à une température de 37 °C ;
- d) Dans une étuve, à une température de 45 °C ; ou
- e) A la lumière naturelle et à température ambiante, à savoir comprise entre 20 °C et 25 °C, puis en complément:
  - e.1) 16 heures dans un dispositif de vieillissement SunTest CPS+ de la marque ATLAS, équipé d'une lampe Xénon, source lumineuse irradiante dont la répartition spectrale est proche de celle du soleil, délivrant une énergie de 765 W/m<sup>2</sup>, simulant une exposition aux lumières néons en boutique ; ou
  - e.2) 2 semaines dans une étuve à une température de 55 °C, simulant une condition extrême pour le parfum.

[0308] Le stockage des compositions pendant 2 mois à 45 °C simule un vieillissement accéléré du produit correspondant à 3 ans de durée de vie.

[0309] L'écart d'intensité DL entre une composition de référence et une composition testée après stockage dans les conditions mentionnées ci-dessus peut-être calculé à partir des valeurs  $L^*a^*b$  selon la formule suivante :

[0310] [Math.1]

$$DL = L_2^* - L_1^*$$

[0311] dans laquelle  $L_1^*$  est l'intensité de la couleur de la composition de référence et  $L_2^*$  est l'intensité de la couleur de la composition testée après stockage.

### Exemple 1

#### Préparation des solutions colorantes

[0312] Les solutions colorantes C1 à C13 sont préparées à partir des proportions pondérales

telles que détaillées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

[0313] Les valeurs sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la solution colorante.

[0314] [Tableaux1]

| Composé                                                                                                   | C1         | C2         | C3   | C4   | C5         | C6   | C7   | C8   | C9   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------|------|------------|------|------|------|------|
| Ethanol absolu                                                                                            | qsp<br>100 | qsp<br>100 | -    | -    | -          | -    | -    | 99,7 | 99,5 |
| Ethanol                                                                                                   | -          | -          | 63,0 | 63,0 | -          | -    | -    | -    | -    |
| Eau distillée                                                                                             | -          | -          | 27,0 | 27,0 | qsp<br>100 | 68,0 | 49,0 | -    | -    |
| Pentylène glycol                                                                                          | -          | -          | -    | -    | -          | 30,0 | 50,0 | -    | -    |
| CAPSANTHIN/CAPSORUBIN<br>(Vitiva)                                                                         | 0,3        | -          | -    | -    | -          | -    | -    | -    | -    |
| BETA-CAROTHENE (Vitiva)                                                                                   | -          | 1,0        | -    | -    | -          | -    | -    | -    | -    |
| RAPHANUS SATIVUS ROOT<br>EXTRACT (Vitiva)                                                                 | -          | -          | 10   | -    | -          | -    | -    | -    | -    |
| ANTHOCYANENS / IPOMOEA<br>BATATAS ROOT EXTRACT (Vitiva)                                                   | -          | -          | -    | 10   | -          | -    | -    | -    | -    |
| GARDENIA YELLOW – GARDENIA<br>JASMINOIDES FRUIT EXTRACT<br>(Henan Zhongda Biological)                     | -          | -          | -    | -    | 0,1        | -    | -    | -    | -    |
| GARDENIA FRUIT EXTRACT FOR<br>WATER SOLUBLE RED (Henan<br>Zhongda Biological)                             | -          | -          | -    | -    | -          | 2,0  | -    | -    | -    |
| GARDENIA BLUE – HYDROLYZED<br>GARDENIA FLORIDA EXTRACT<br>WITH MALTODEXTRIN (Henan<br>Zhongda Biological) | -          | -          | -    | -    | -          | -    | 1,0  | -    | -    |
| CURCUMA LONGA EXTRACT TBC<br>(Naturex)                                                                    | -          | -          | -    | -    | -          | -    | -    | 0,3  | -    |
| CLITORIA TERNATEA FLOWER<br>EXTRACT (Naturalsolution)                                                     | -          | -          | -    | -    | -          | -    | -    | -    | 0,5  |

**Tableau 1**

[0315] [Tableaux2]

| <b>Composé</b> | <b>C10</b> | <b>C11</b> | <b>C12</b> | <b>C13</b> |
|----------------|------------|------------|------------|------------|
| Ethanol        | 70         | 70         | 70         | 70         |
| Eau distillée  | 29,7       | 29,7       | 29,7       | 29,7       |
| Yellow 5       | 0,3        | -          | -          | -          |
| Green 5        | -          | 0,3        | -          | -          |
| Red 33         | -          | -          | 0,3        | -          |
| Red 4          | -          | -          | -          | 0,3        |

**Tableau 2****Protocole de préparation des solutions colorantes**

[0316] Les compositions colorantes sont préparées par mise en solution des colorants dans le solvant ou mélange de solvants approprié.

[0317] En particulier, pour une solution colorante de 100 g, la quantité nécessaire de colorant est pesée dans un bécher. La quantité de solvants (éthanol, eau et/ou propylène glycol) est ensuite ajoutée et le mélange est laissé agiter sous agitation magnétique pendant 20 minutes.

**Exemple 2****Préparation des compositions parfumées colorées**

[0318] Des compositions parfumées P1, P2, P3, P4 et P5 selon l'invention, et une composition parfumée P6, hors invention, sont préparées à partir des proportions pondérales telles que détaillées dans le tableau 3 ci-dessous.

[0319] Les valeurs sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la composition parfumée.

[0320] [Tableaux3]

| Composé                                                                                          | P1<br>Invention | P2<br>Invention | P3<br>Invention | P4<br>Invention | P5<br>Invention | P6<br>Hors<br>invention |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|
| Ethanol                                                                                          | 78              | 78              | 78              | 78              | 78              | 78                      |
| Eau                                                                                              | qsp 100         | qsp 100         | qsp 100         | qsp 100         | qsp 100         | qsp 100                 |
| SOPHORA<br>JAPONICA BUD<br>EXTRACT<br>(Sophorae Japonica<br>Extract 85 – Guilin<br>Layn Natural) | 0,1             | -               | -               | -               | -               | -                       |
| ALPHA GLUCOSYL<br>RUTIN (Qingdao<br>Taitong<br>Pharmcaeutical)                                   | -               | 0,1             | -               | -               | -               | -                       |
| LUTEOLINE<br>(Luteolin – Guilin<br>Layn Natural)                                                 | -               | -               | 0,1             | -               | -               | -                       |
| MYRICETINE<br>(Ampelopsis<br>Grossedentata<br>Extract (Myricetin)<br>– Guilin Layn<br>Natural)   | -               | -               | -               | 0,1             | -               | -                       |
| QUERCETINE                                                                                       | -               | -               | -               | -               | 0,1             | -                       |
| Concentré de<br>parfum(***)                                                                      | 15,0            | 15,0            | 15,0            | 15,0            | 15,0            | 15,0                    |
| Solution colorante<br>CI à C13                                                                   | 0,05            | 0,05            | 0,05            | 0,05            | 0,05            | 0,05                    |

(\*) Parfum du type floral boisé musqué caractérisé par :

- ses notes de tête de type pêche, coriandre, prunes, notes vertes,
- ses notes de cœur de type pivoine, lys, freesia, muguet, jasmin, ylang-ylang, rose, café, et
- ses notes de fond de type fève tonka, musc, vanille, santal, cèdre ; et/ou

(\*\*) Parfum du type hespéridé caractérisé par :

- ses notes de tête de type citron vert, cédrat, menthe, eucalyptus, et
- ses notes de cœur de type noix de coco.

**Tableau 3**

[0321] **Protocole de préparation des compositions parfumées colorées P1 à P6**

[0322] 15 g de concentré parfum sont pesés dans un bécher.

[0323] L'éthanol à 95° est ajouté au concentré de parfum, puis l'eau est ensuite ajoutée.

- [0324] Pour la composition P1, 0,1 g d'extrait contenant au moins 85 % de rutine (*Sophora Japonica Bud Extract*) sont ajoutés puis le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 10 minutes, afin d'obtenir une solution parfumée.
- [0325] 0,05 g de la solution colorante sont ensuite ajoutées à l'aide d'une pipette.
- [0326] Les compositions P2 à P5 sont préparées selon le même protocole, en remplaçant l'extrait contenant de la rutine par l'alpha-glycosyl rutine, la lutéoline, la myricétine ou la quercétine respectivement.
- [0327] La composition P6, hors invention, est préparée selon le même protocole, à l'exception de l'ajout de composé répondant à la formule (I).

### **Exemple 3**

#### **Essais de stabilité**

- [0328] La stabilité des compositions parfumées colorées est évaluée visuellement selon le protocole détaillé ci-dessus.
- [0329] L'évolution de la couleur des compositions selon l'invention (P1, P2, P3, P4 et P5) et hors invention (P6), en fonction de la solution colorante utilisée, est observée visuellement après 16 heures dans le dispositif de vieillissement SunTest. Les résultats sont détaillés dans le tableau 4 ci-dessous.

[0330] [Tableaux4]

| Composition | P6<br>(Hors invention)<br>Avant<br>vieillessement | P6<br>(Hors invention)<br>Après<br>vieillessement | P1 à P5<br>(Invention)<br>Avant<br>vieillessement | P1 à P5<br>(Invention)<br>Après<br>vieillessement |
|-------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| C1          | Limpide - Orange                                  | Limpide –<br>Incolore                             | Limpide -<br>Orange                               | Limpide – Orange                                  |
| C2          | Limpide - Jaune                                   | Limpide –<br>Incolore                             | Limpide - Jaune                                   | Limpide – Jaune<br>clair                          |
| C3          | Limpide - Rouge                                   | Limpide –<br>Incolore                             | Limpide -<br>Rouge                                | Limpide –Rouge<br>orangé                          |
| C4          | Limpide - Violet                                  | Limpide –<br>Incolore                             | Limpide - Violet                                  | Limpide – Rose<br>clair                           |
| C5          | Limpide - Jaune                                   | Limpide –<br>Incolore                             | Limpide - Jaune                                   | Limpide – Jaune<br>clair                          |
| C6          | Limpide - Violet                                  | Limpide –<br>Incolore                             | Limpide - Violet                                  | Limpide – Rose                                    |
| C7          | Limpide - Bleu                                    | Limpide –<br>Incolore                             | Limpide - Bleu                                    | Limpide – Bleu<br>clair                           |
| C8          | Limpide - Jaune                                   | Limpide –<br>Incolore                             | Limpide - Jaune                                   | Limpide – Jaune<br>clair                          |
| C9          | Limpide - Bleu                                    | Limpide –<br>Incolore                             | Limpide - Bleu                                    | Limpide – Bleu<br>clair                           |
| C10         | Limpide – Jaune                                   | Limpide -<br>incolore                             | Limpide - Jaune                                   | Limpide - Jaune                                   |
| C11         | Limpide – Bleu<br>clair                           | Limpide -<br>incolore                             | Limpide – Bleu<br>Clair                           | Limpide – Bleu<br>Clair                           |
| C12         | Limpide – rouge                                   | Limpide -<br>incolore                             | Limpide -<br>Rouge                                | Limpide – Rouge<br>clair                          |
| C13         | Limpide - Fuchsia                                 | Limpide -<br>Incolore                             | Limpide -<br>Fuchsia                              | Limpide - Rose                                    |

**Tableau 4**

[0331] L'étude a été réalisée avec différents concentrés de parfum de familles olfactives différentes, des résultats similaires étant obtenus pour chaque concentré de parfum.

[0332] Pour les compositions parfumée P1 à P5, selon l'invention, la coloration est toujours visible, quel que soit la solution colorante testée, après vieillissement dans le dispositif SunTest. En outre il n'a pas été noté de différence olfactive après le SunTest.

[0333] Au contraire, la composition P6, ne comprenant pas de composé répondant à la formule (I) tel que défini selon l'invention, devient incolore après vieillissement.

[0334] Ainsi, la composition selon l'invention conserve significativement plus longtemps sa coloration. Par ailleurs, il n'a pas été noté de changement d'odeur significatif au cours

du temps.

[0335] En outre, le composé de formule (I) mis en œuvre dans la composition selon l'invention est d'origine naturelle.

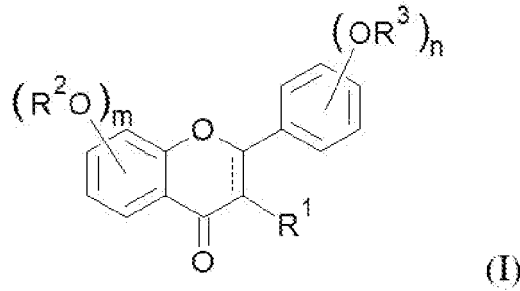
[0336] En conclusion, la composition parfumée selon l'invention est plus stable dans le temps qu'une composition non conforme à l'invention.

## Revendications

[Revendication 1]

Composition parfumée, notamment cosmétique, comprenant :

a) au moins un composé répondant à la formule (I), ou un de ses isomères géométriques, notamment optiques, de ses tautomères, ainsi que ses sels d'acide ou de base organique ou minéral, ou ses solvates, en particulier les hydrates :



formule (I) dans laquelle :

----- représente une double liaison ou une simple liaison,

$R^1$  représente un atome ou un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un hydroxyle,
- un groupe  $(C_1-C_6)$ alkyle,
- un groupe  $(C_1-C_6)$ alkoxy,
- un groupe sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que glycosyle, ou un groupe -O-sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que - O-glycosyle ;

$R^2$  représente un atome d'hydrogène, un groupe  $(C_1-C_6)$ alkyle ou un groupe sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que glycosyle,

$R^3$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe  $(C_1-C_6)$ alkyle,

$n$  représente un nombre entier compris entre 1 et 3 et  $m$  représente un nombre entier compris entre 0 et 3,

étant entendu que :

lorsque  $m$  représente un entier supérieur ou égal à 2, les radicaux  $R^2$  peuvent être identiques ou différents, et

lorsque  $n$  représente un entier supérieur ou égal à 2, les radicaux  $R^3$  peuvent être identiques ou différents ;

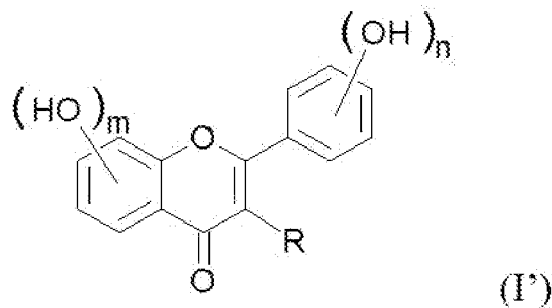
b) de l'éthanol en une teneur strictement supérieure à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition ;

c) au moins une matière colorante hydrosoluble ; et

d) au moins une substance parfumante.

[Revendication 2] Composition selon la revendication précédente, ledit composé de formule (I) étant choisi parmi la lutéoline, la quercétine, la myricétine, la rutine, l'hespéridine, la narirutine, l'alpha-glycosyl rutine, la quercitrine, l'isoquercitrine, la morine, l'hespérétine, la chrysine, l'apigénine, la lutéoline-7-O-glucoside, la 6-hydroxyflavone, la 7,8-dihydroxyflavone ou tropoflavine, et leurs mélanges.

[Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit composé de formule (I) étant de formule (I'), ou un de ses isomères géométriques, de ses tautomères, ainsi que ses sels d'acide ou de base organique ou minéral, ou ses solvates, en particulier les hydrates :



formule (I') dans laquelle :

R représente un atome ou un groupe choisi parmi :

i) un atome d'hydrogène,

ii) un hydroxyle,

iii) un groupe sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que glycosyle, ou un groupe -O-sucre mono-osidique ou di-osidique, tel que -O-glycosyle, de préférence un groupe glycosyle ou un groupe -O-glycosyle ;

iv) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle,

v) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy,

n et m représentent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier compris entre 1 et 3,

ledit composé étant de préférence choisi parmi la lutéoline, la quercétine, la myricétine, la rutine, l'alpha-glycosyl rutine, et leurs mélanges.

[Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit composé de formule (I) ou (I') étant choisi parmi les composés naturels ou d'origine naturelle.

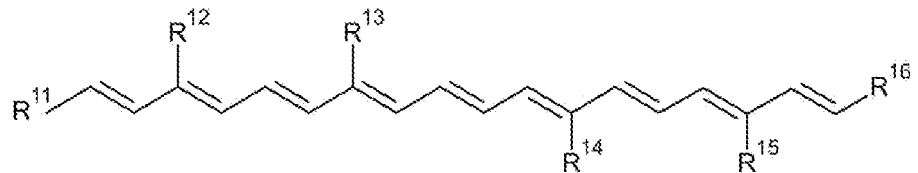
[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 0,01 % à 5,0 % en poids de composé(s) de formule (I), en particulier de 0,03 % à 2,0 % en poids, de préférence de 0,05 % à 1,0

% en poids, plus préférentiellement de 0,05 % à 0,2 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

[Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite matière colorante hydrosoluble étant choisie parmi les matières colorantes hydrosolubles naturelles ou d'origines naturelles.

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite matière colorante étant choisie parmi :

- les colorants pyranes ou pyraniums, en particulier les anthocyanes et anthocyanosides, de préférence les extraits de radis rouge, les extraits de patates douces, notamment patates douces violettes ;
- les colorants polyènes notamment choisis parmi les jasminoïdes, en particulier ceux dont les actifs colorés sont de formule suivante :



dans laquelle :

R<sup>11</sup> et R<sup>16</sup>, identiques ou différents, représentent :

i) un groupe cycloalkyle éventuellement insaturé et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi a) oxo, b) hydroxyle, et c) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, en particulier méthyle ;

ii) un groupe cycloalkylcarbonyle dont le groupe cycloalkyle est éventuellement insaturé et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes a) à c) tels que définis ci-dessus ;

iii) -C(O)-O-R<sup>17</sup> avec R<sup>17</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, en particulier méthyle ;

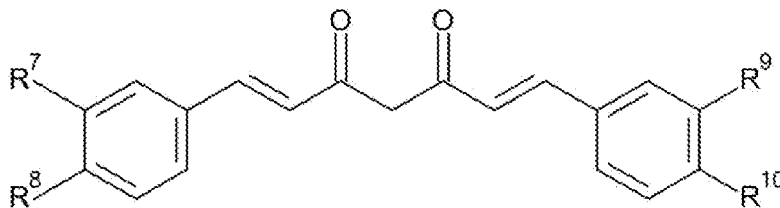
iv) sucre, en particulier glycosyle, glycosyloxy ; ou

v) sucre-C(O)- ; et

R<sup>12</sup> à R<sup>15</sup>, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence R<sup>12</sup> à R<sup>15</sup> représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, par exemple méthyle ;

ainsi que ses isomères géométriques, ses sels de bases organiques ou minérales et ses solvates tels que ses hydrates ; et

- le curcumin dont les actifs colorés sont de formule suivante :



dans laquelle  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  et  $R^{10}$  représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle ou un groupe ( $C_1$ - $C_6$ )alkoxy, de préférence ( $C_1$ - $C_4$ )alkoxy, en particulier méthoxy, étant entendu qu'au moins un des groupes  $R^7$  à  $R^{10}$  représente un groupe hydroxyle ; de préférence  $R^8$  et  $R^{10}$  représentent un groupe hydroxyle,  $R^7$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe ( $C_1$ - $C_4$ )alkoxy en particulier méthoxy, et  $R^9$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe ( $C_1$ - $C_4$ )alkoxy, en particulier méthoxy, ainsi que ses isomères géométriques, ses sels de bases organiques ou minérales et ses solvates tels que ses hydrates.

[Revendication 8]

Composition selon l'un quelconque des revendications précédentes, ladite matière colorante étant choisie parmi les pigments organiques, notamment choisie parmi le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium, de préférence les pigments de type D&C, plus préférentiellement choisis parmi les colorants hydrosolubles synthétiques ou naturels tels que par exemple le FDC Red 4, le DC Red 6, le DC Red 22, le DC Red 28, le DC Red 30, le DC Red 33, le DC Orange 4, le DC Yellow 5, le DC Yellow 6, le DC Yellow 8, le FDC Green 3, le DC Green 5, le FDC Blue 1 ainsi que leurs mélanges, encore plus préférentiellement choisie parmi le FDC Red 4, le DC Red 33, le DC Orange 4, le DC Yellow 5, le DC Green 3, le DC Green 5, le FDC Blue 1 ainsi que leurs mélanges.

[Revendication 9]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 0,0001 % à 20 % en poids de la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) du poids total de la composition contenant la ou les matière(s) colorante(s) ou le ou les extraits les contenant, de préférence :

- lorsque la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) est(sont) pure(s), la teneur dans la composition parfumante varie de 0,0001 % à 5 % en poids, de préférence de 0,001 % à 3,0 % en poids, plus préférentiellement de 0,01 % à 1,0 % en poids, et encore plus préférentiellement

de 0,1 % à 0,5 % en poids, de la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s), par rapport au poids total de ladite composition ;  
 - lorsque la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) est(sont) sous forme d'extrait(s), la teneur dans la composition en extrait(s) varie de 0,01 % à 20 % en poids, particulièrement de 0,1 % à 10 % en poids, particulièrement de 0,2 % à 8,0 % en poids, préférentiellement de 0,3 % à 3,0 % en poids, et plus préférentiellement de 0,4 % à 2,0 % en poids, mieux de 0,5 % à 1 % en poids d'extrait(s) dans ladite composition, par rapport au poids total de ladite composition.

- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite substance parfumante étant choisie parmi les huiles essentielles, les parfums et arômes d'origine synthétique ou naturelles, et leurs mélanges.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 0,0001 % à 10 % en poids de substance(s) parfumante(s), particulièrement de 0,001 % à 8,0 % en poids, plus particulièrement de 0,01 % à 5,0 % en poids, et préférentiellement de 0,1 % à 1,0 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, la teneur en (bio)éthanol variant de 16 % à 99,5 % en poids, en particulier de 25 % à 97 % en poids, plus particulièrement de 35 % à 95 % en poids, encore plus particulièrement de 45 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, se présentant sous forme d'eau fraîche, d'eau de toilette, d'eau de parfum, de lotion après-rasage, d'eau de soin, d'huile de soin siliconée ou hydro-siliconée, de lotion biphasique parfumée, de lait pour le corps ou de shampoing.
- [Revendication 14] Utilisation d'un composé de formule (I) telle que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, à titre de stabilisant dans une composition parfumée, notamment cosmétique, comprenant en outre de l'éthanol en une teneur strictement supérieure à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, ainsi qu'au moins une matière colorante hydrosoluble et au moins une substance parfumante.
- [Revendication 15] Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, en particulier de la peau, ou d'un vêtement, comprenant au moins une étape d'application sur lesdites matières kératiniques et/ou ledit vêtement, d'une composition parfumée telle que définie selon l'une quelconque

des revendications 1 à 13.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

**FA 908221**  
**FR 2207386**

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                     |                                                                                                                                                      | Revendication(s)<br>concernée(s)                                                                                                                         | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                 | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                                                   |                                                                                                                                                          |                                                 |
| X                                                                                         | JP H04 363395 A (HASEGAWA T CO LTD; TOYO SUGAR REFINING)<br>16 décembre 1992 (1992-12-16)                                                            | 1-6, 9-15                                                                                                                                                | A61K8/49<br>A61K8/34<br>A61K8/60                |
| Y                                                                                         | * exemple 1 *<br>* alinéas [0008], [0032]; revendication 1 *                                                                                         | 1-15                                                                                                                                                     | A61K8/9783<br>A61K8/31<br>A61K8/35<br>A61K8/37  |
| X                                                                                         | US 7 854 922 B2 (HAYASHIBARA BIOCHEM LAB [JP]) 21 décembre 2010 (2010-12-21)<br><br>* exemple 48 *<br>* colonne 15, ligne 25 - colonne 16, ligne 6 * | 1, 2, 5, 6,<br>9, 11, 14,<br>15                                                                                                                          | A61K8/19<br>A61K8/92<br>A61Q13/00               |
| Y                                                                                         | FR 3 118 418 A1 (OREAL [FR])<br>1 juillet 2022 (2022-07-01)<br>* alinéas [0025] - [0034]; exemples 1, 2 *                                            | 1-15                                                                                                                                                     |                                                 |
| Y                                                                                         | US 2012/083460 A1 (EMURA KAZUHIRO [JP] ET AL) 5 avril 2012 (2012-04-05)<br>* alinéa [0002] *                                                         | 1-15                                                                                                                                                     | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)         |
| Y                                                                                         | JP 4 258618 B2 (SANEI GEN FFI INC)<br>30 avril 2009 (2009-04-30)<br>* alinéa [0005] *                                                                | 1-15                                                                                                                                                     | A61K<br>A61Q                                    |
| Date d'achèvement de la recherche                                                         |                                                                                                                                                      | Examineur                                                                                                                                                |                                                 |
| <b>21 mars 2023</b>                                                                       |                                                                                                                                                      | <b>Tullberg, Erik</b>                                                                                                                                    |                                                 |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS                                                             |                                                                                                                                                      | T : théorie ou principe à la base de l'invention                                                                                                         |                                                 |
| X : particulièrement pertinent à lui seul                                                 |                                                                                                                                                      | 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. |                                                 |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie |                                                                                                                                                      | D : cité dans la demande                                                                                                                                 |                                                 |
| A : arrière-plan technologique                                                            |                                                                                                                                                      | L : cité pour d'autres raisons                                                                                                                           |                                                 |
| O : divulgation non-écrite                                                                |                                                                                                                                                      | .....                                                                                                                                                    |                                                 |
| P : document intercalaire                                                                 |                                                                                                                                                      | & : membre de la même famille, document correspondant                                                                                                    |                                                 |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207386 FA 908221**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **21-03-2023**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche |           | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|----------------------------------------------|-----------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| <b>JP H04363395</b>                          | <b>A</b>  | <b>16-12-1992</b>   | <b>AUCUN</b>                         |                     |
| -----                                        |           |                     |                                      |                     |
| <b>US 7854922</b>                            | <b>B2</b> | <b>21-12-2010</b>   | <b>CN 1761450 A</b>                  | <b>19-04-2006</b>   |
|                                              |           |                     | <b>EP 1600143 A1</b>                 | <b>30-11-2005</b>   |
|                                              |           |                     | <b>EP 3143983 A1</b>                 | <b>22-03-2017</b>   |
|                                              |           |                     | <b>JP 4904811 B2</b>                 | <b>28-03-2012</b>   |
|                                              |           |                     | <b>JP WO2004071472 A1</b>            | <b>01-06-2006</b>   |
|                                              |           |                     | <b>KR 20050105461 A</b>              | <b>04-11-2005</b>   |
|                                              |           |                     | <b>KR 20120023809 A</b>              | <b>13-03-2012</b>   |
|                                              |           |                     | <b>TW I353861 B</b>                  | <b>11-12-2011</b>   |
|                                              |           |                     | <b>US 2007003502 A1</b>              | <b>04-01-2007</b>   |
|                                              |           |                     | <b>WO 2004071472 A1</b>              | <b>26-08-2004</b>   |
| -----                                        |           |                     |                                      |                     |
| <b>FR 3118418</b>                            | <b>A1</b> | <b>01-07-2022</b>   | <b>FR 3118418 A1</b>                 | <b>01-07-2022</b>   |
|                                              |           |                     | <b>WO 2022144367 A1</b>              | <b>07-07-2022</b>   |
| -----                                        |           |                     |                                      |                     |
| <b>US 2012083460</b>                         | <b>A1</b> | <b>05-04-2012</b>   | <b>JP 5002072 B2</b>                 | <b>15-08-2012</b>   |
|                                              |           |                     | <b>JP WO2010110328 A1</b>            | <b>04-10-2012</b>   |
|                                              |           |                     | <b>US 2012083460 A1</b>              | <b>05-04-2012</b>   |
|                                              |           |                     | <b>WO 2010110328 A1</b>              | <b>30-09-2010</b>   |
| -----                                        |           |                     |                                      |                     |
| <b>JP 4258618</b>                            | <b>B2</b> | <b>30-04-2009</b>   | <b>JP 4258618 B2</b>                 | <b>30-04-2009</b>   |
|                                              |           |                     | <b>JP 2004000180 A</b>               | <b>08-01-2004</b>   |
| -----                                        |           |                     |                                      |                     |