

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 712 804

②1 N° d'enregistrement national :

94 13965

⑤1 Int Cl⁶ : A 61 K 7/021

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.11.94.

③0 Priorité : 25.11.93 DE 4340145.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 02.06.95 Bulletin 95/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : MERCK PATENT GESELLSCHAFT
MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG — DE.

⑦2 Inventeur(s) : Kurz Thekla et Stoessel Sieglinde.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Regimbeau.

⑤4 Composition provoquant une coloration de la peau.

⑤7 Composition colorant la peau contenant un dérivé hydroxycarbonylé à propriétés auto-brunissantes dans un véhicule acceptable pour les usages cosmétiques.

Cette composition se caractérise en ce qu'elle contient en outre au moins un produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur.

En raison d'une augmentation locale de la température de la peau provoquée par l'agent hyperémiant ou vasodilatateur, la réaction provoquant le brunissement est plus rapide et conduit à une coloration plus intense et plus durable.

FR 2 712 804 - A1



COMPOSITION PROVOQUANT UNE COLORATION DE LA PEAU

La présente invention concerne une composition colorant la peau, qui contient un dérivé hydroxycarboxylé à propriétés auto-brunissantes dans un véhicule acceptable pour les applications cosmétiques, cette composition
 5 contenant au moins un produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur.

On sait depuis longtemps que les composés contenant un groupement céto



de préférence des hydroxyméthylcétones, plus spécialement la dihydroxyacétone ou encore le méthylglyoxal, ont
 15 un effet d'auto-brunissement sur la peau humaine. Cet effet d'auto-brunissement est dû essentiellement à une réaction de Maillard entre le groupement céto de ces composés et les aminoacides de la peau.

On sait d'autre part que l'on peut encore renforcer
 20 la coloration due à cette réaction en ajoutant certains adjuvants.

Ainsi par exemple, dans les brevets européens n° 04 56 545 et 05 00 446, on propose d'introduire dans de telles compositions des dérivés de l'indole voisins
 25 de la mélamine naturelle. Toutefois, en raison de leur faible adhérence sur la peau, ces additifs doivent être utilisés à des concentrations relativement fortes.

On a maintenant trouvé que l'on pouvait réaliser une coloration de la peau analogue au brunissement naturel mais à plus forte intensité et à plus longue per-
 30 sistance lorsque la composition colorant la peau contenait, outre un dérivé hydroxycarboxylé, au moins un produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur.

La présente invention visait en effet à la mise

au point de compositions colorant la peau qui provoqueraient une coloration analogue au brunissement naturel persistant pendant de longues durées. On a trouvé avec surprise qu'on obtenait de telles compositions colorant la peau lorsqu'on leur ajoutait un produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur.

En raison de l'addition du produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur, il se produit une augmentation locale de la température de la peau conduisant à un déroulement plus rapide de la réaction de Maillard.

Dans ses modes de réalisation préférés, l'invention concerne :

- a) des compositions colorant la peau dans lesquelles le composé à propriétés autobrunissantes est la dihydroxyacétone ou le méthylglyoxal.
- b) Une composition colorant la peau dans laquelle le produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur est un dérivé de terpène, un ester nicotinique ou la caféine.
- c) Une composition colorant la peau dans laquelle le produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur est un mélange de plusieurs dérivés de terpène, d'esters nicotiniques et/ou de caféine.
- d) Une composition colorant la peau dans laquelle le produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur est un mélange d'une ou plusieurs huiles essentielles et un ou plusieurs dérivés terpéniques cycliques.
- e) Une composition colorant la peau qui contient de 0,1 à 10, de préférence de 1 à 6% en poids d'un composé provoquant une coloration de la peau et de 0,01 à 10, de préférence d'environ 1,0 à 6% en poids d'au moins un produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur, dans les deux cas par rapport à la composition totale.
- f) Une composition colorant la peau dans laquelle les proportions relatives en poids entre le produit hyperé-

miant et le composé colorant la peau vont de 0,5 à 2,0.

- g) Une composition colorant la peau dans laquelle le véhicule acceptable pour les usages cosmétiques est choisi dans le groupe consistant en :
- 5 l'eau ;
un mélange d'eau et d'un ou plusieurs composants organiques ;
un mélange de matières grasses et d'un ou plusieurs solvants organiques.
- 10 h) Des compositions colorant la peau dans lesquelles les composants ou solvants organiques sont choisis dans le groupe consistant en :
- 15 les alcools à chaîne courte en C1-C4, les monoalcools à chaîne longue en C10-C18, les polyalcools en C2-C8, les alkylène-glycols, les éthers de glycols, les acétates d'alkyle, les éthers monoalkyliques en C1-C3 de l'éthylène-glycol et les esters des acides gras saturés en C14-C16, plus spécialement l'éthanol,
- 20 l'alcool cétylique, le propylène-glycol, l'éther monoéthylique de l'éthylène-glycol et l'éther monobutylique de l'éthylène-glycol.
- i) Des compositions colorant la peau dans lesquelles les matières grasses sont choisies dans le groupe consistant en :
- 25 les huiles végétales et animales, les huiles minérales, les acides gras, les alcools gras, les esters d'acides gras et les triglycérides d'acides gras.
- j) Des compositions colorant la peau dont le pH est de 2 à 10, de préférence de 3 à 6.
- 30 k) Des compositions colorant la peau qui contiennent au moins un filtre à UV pour la protection contre les radiations UV-A et/ou UV-B.
- l) Des compositions colorant la peau qui contiennent des agents tensio-actifs, des agents hydratants,
- 35 des agents adoucissants, des agents opacifiants, des dérivés du dihydroxyindole, des vitamines, des parfums,

des agents gélifiants, des agents épaississants,
des colorants adhérant à la peau, de préférence un
colorant rouge, en particulier un dérivé d'éosine,
des pigments, de préférence des pigments à effets,
5 en particulier un pigment nacré ou un pigment transpa-
rent, ou des conservateurs.

L'invention concerne en outre un procédé
pour provoquer une coloration de la peau en une nuance
analogue au brunissement naturel, ce procédé se caracté-
risant en ce que l'on applique sur la peau une composi-
10 tion telle que définie ci-dessus, cette composition
étant en particulier mélangée avec des pigments sous
forme d'un fond de maquillage.

Un autre objet de l'invention consiste en
15 un système à deux composants pour la préparation
d'une composition colorant la peau, prête à l'emploi,
telle que définie ci-dessus, ce système se caractérisant
en ce que l'un des composants contient au moins un
dérivé hydroxycarbonylé et l'autre composant contient
20 au moins un produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur.

Les composés à propriétés auto-brunissantes
qui sont les plus appréciées sont ceux qui contiennent
un groupement cétol :



en particulier la dihydroxyacétone, le méthylglyoxal,
l'aldéhyde glycérique, l'érythrulose, l'alloxane,
30 le dialdéhyde 2,3-dihydroxysuccinique, le dialdéhyde
2,3-diméthoxysuccinique, le dialdéhyde 2-amino-3-hydroxy-
succinique ou le dialdéhyde 2-benzylamino-3-hydroxy-
succinique.

Les agents hyperémiants les plus appréciés
35

sont des antiphlogistiques, des analgésiques ou des antirhumatismaux pour l'application topique, de préférence des dérivés terpéniques tels que des huiles essentielles, en particulier des extraits végétaux naturels tels que les extraits de fleurs de camomille, de marrons d'Inde, de bouleau ou d'armoise, la teinture d'arnica, l'essence de lavande, le thymol, les extraits de *Symphytum officinale* ou le camphre ou des esters nicotiniques, plus spécialement le nicotinate de méthyle ou le nicotinate de benzyle, mais également des dérivés de l'héparine, l'isothiocyanate de benzyle, la cantharidine.

Les produits à effet vasodilatateur qui sont les plus appréciés, sont des dérivés de la théobromine pour applications topique, par exemple de la caféine ou la pentoxifylline.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée en tant que produit pour le brunissement de l'épiderme humain, elle peut prendre des formes variées, usuelles pour ce type de produit. Ainsi, en particulier, elle peut prendre la forme de lotions huileuses ou huileuses-alcooliques, d'émulsions, par exemple de crèmes ou de laits, de gels huileux-alcooliques, huileux-aqueux ou aqueux-alcooliques, ou encore de bâtons solides, ou la forme d'aérosols.

Ces compositions peuvent contenir des adjuvants cosmétiques du type habituellement utilisé dans ce genre de produit, par exemple des agents épaississants, des agents adoucissants, des agents humectants, des agents tensio-actifs, des conservateurs, des agents anti-mousse, des parfums, des cires, la lanoline, des gaz propulseurs, des colorants et/ou des pigments colorant le produit lui-même, des filtres à UV pour

protection contre les radiations UV-A et/ou UV-B et d'autres constituants utilisés habituellement en cosmétique.

5 On peut utiliser en tant qu'agent solubilisant une huile, une cire ou un autre corps gras, un monoalcool inférieur ou un polyol inférieur ou un mélange de ces produits. Parmi les monoalcools et polyols préférés, on citera l'éthanol, l'isopropanol, le propylène-glycol, le glycérol et le sorbitol.

10 Un mode de réalisation préféré de la composition selon l'invention consiste en une émulsion à l'état de crème ou de lait qui, outre le composé de formule I, contient des alcools gras, des esters d'acides gras, en particulier des triglycérides d'acides gras, 15 des acides gras eux-mêmes, de la lanoline, des huiles ou cires naturelles ou synthétiques et des agents émulsionnants, en présence d'eau.

Parmi les autres modes de réalisation appréciés, on citera les lotions huileuses à base d'huiles et 20 cires naturelles ou synthétiques, de lanoline, d'esters d'acides gras, en particulier de triglycérides d'acides gras ou des solutions huileuses-alcooliques à base d'un alcool inférieur tel que l'éthanol ou à base d'un glycol tel que le propylène-glycol et/ou d'un 25 polyol tel que le glycérol, et des huiles, des cires et des esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras.

Les produits cosmétiques selon l'invention peuvent également être sous forme d'un gel alcoolique 30 contenant un ou plusieurs alcools ou polyols inférieurs comme l'éthanol, le propylène-glycol ou le glycérol, et un agent épaississant tel que de la silice. Les gels huileux-alcooliques contiennent en outre une huile ou cire naturelle ou synthétique.

35 Les bâtons solides consistent en cires et

huiles naturelles ou synthétiques, alcools gras, esters d'acides gras, lanoline et autres matières grasses.

5 L'invention a également pour objet des produits cosmétiques antisolaires qui peuvent contenir au moins un dérivé alpha-hydroxycarboxylé à propriétés auto-brunissantes, au moins un colorant adhérent à la peau et des filtres contre les radiations UV-B et/ou UV-A.

10 Parmi les produits convenant à l'utilisation en tant que filtres des radiations UV, on citera par exemple des dérivés de l'acide cinnamique, le benzylidène-camphre et ses dérivés, l'acide p-aminobenzoïque et ses dérivés, des dérivés de l'acide salicylique, des dérivés de la benzophénone et des dérivés
15 du dibenzoylméthane. En général, ces filtres à UV sont contenus dans les compositions en proportions de 0,2 à 10% en poids par rapport aux composés à propriétés auto-brunissantes.

20 Lorsqu'un produit est conditionné en aérosol, on utilise en général les gaz propulseurs usuels tels que des alcanes, des fluoralcanes et des chlorofluoralcanes.

25 La composition selon l'invention peut contenir le cas échéant des agents épaississants. On peut utiliser à cet effet les produits usuels ou agents gélifiants connus du spécialiste, par exemple la gomme guar, des hétérobiopolysaccharides, une gomme de xanthane, des scléroglycannes, des dérivés de la
30 cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxyméthylpropylcellulose, des sels alcalins de la carboxyméthylcellulose et des acides polyacryliques.

35 L'invention a encore pour objet des compositions cosmétiques qui contiennent :

- a) un dérivé alpha-hydroxycarbonylé à propriétés auto-brunissantes,
b) un produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur,
c) un colorant adhérent sur la peau,
5 d) un pigment coloré, en particulier un pigment à effet à base d'un substrat en tablettes sur lesquelles on a déposé un oxyde métallique et
e) le cas échéant du dioxyde de titane.

10 La Demanderesse pense que les explications données ci-dessus sont suffisantes pour permettre à un spécialiste l'exploitation la plus large de l'invention. En conséquence, les exemples qui suivent servent uniquement d'illustration mais ne sauraient limiter le cadre de l'invention.

15 Toutes les demandes de brevets, brevets et publications mentionnés ci-dessus et ci-après sont inclus à titre de référence dans la présente demande.

EXEMPLE 1

20 LAIT AUTO-BRUNISSANT

(Les numéros de références figurant dans la troisième colonne du tableau ci-après identifient les fabricants des produits mis en oeuvre).

25

			<u>g</u>
	A	Arlatone 983 S	(2) 1,50
		Arlatone 985	(2) 2,50
		Brij 76	(2) 1,50
		Huile de paraffine liquide (N° 7162)	(1) 5,00
5		Miglyol 812	(3) 5,00
	B	Karion F liquide (N° 2993)	(1) 2,50
		propane-diol-1,2 (n° 7478)	(1) 2,50
		camphre	(1) 1,00
		essence de romarin	(1) 2,00
10		essence de lavande	(1) 1,00
		conservateur	(1)q.s.
		eau déminéralisée	pour 100,00
	C	dihydroxyacétone (N° 10150)	(1) 5,00
		eau déminéralisée	(1) 5,00

15

PREPARATION

Chauffer la phase A à 75°C et la phase B à 80°C.
Introduire lentement sous agitation la phase B dans la
phase A. Homogénéiser. Refroidir sous agitation et
ajouter la phase C à 40°C.

20

OBSERVATIONS

Les échantillons contiennent en tant que
conservateurs :

0,05 % de 4-hydroxybenzoate de propyle (N° 7427 de
la firme Merck)

0,15 % de 4-hydroxybenzoate de méthyle (N° 6757 de
la firme Merck).

25

FABRICANTS

1. E. Merck, Darmstadt, Allemagne
2. ICI, Essen
3. Hüls Troisdorf AG, Witten
4. Kronos Titan GmbH, Leverkusen

30

35

EXEMPLE D'APPLICATION 1

On applique 0,05 g de la composition de l'exemple 1 (A) sur plusieurs sujets (sujets 1 à 3).

5 On apprécie les colorations obtenues au bout de deux jours (tableau 1) par les critères de la "Lab-Methode" (voir par exemple Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volume A20, pages 262-263, 1992, Verlag Chemie) :

10 L = luminosité
 a = fraction de rouge
 b = fraction de jaune
 C = intensité de coloration
 h = nuance colorée (angle de ton de couleur)
 et on compare avec les colorations de la peau non
 15 traitée (B) et de la peau traitée par la composition colorante sans agent hyperémiant (C).

La composition selon l'invention donne une intensité de coloration (C) nettement plus forte.

TABLEAU 1

20 Résultats des mesures effectuées deux jours après l'application.

Sujet n°	C
A 1	20,43
25 2	19,28
3	13,32
B 1	16,44
2	16,67
30 3	6,7
C 1	18,21
2	17,64
3	11,62

35

EXEMPLES 2 A 5LAIT AUTO-BRUNISSANT

		<u>g</u>
	A Arlatone 983 S (2)	1,50
	Arlatone 985 (2)	2,50
5	Brij 76 (2)	1,50
	huile de paraffine fluide (N°7162) (1)	5,00
	Miglyol 812 (3)	5,00
	B Karion F liquide (N° 2993) (1)	2,50
	propane-diol-1,2 (N° 7478) (1)	2,50
10	extrait végétal (5)	4,00
	conservateur (1) q.s.	
	eau déminéralisée pour	100,00
	C dihydroxyacétone (N° 10150) (1)	5,00
	eau déminéralisée (1)	5,00

15 PREPARATION

Chauffer la phase A à 75°C et la phase B à 80°C. Introduire lentement sous agitation la phase B dans la phase A. Homogénéiser. Refroidir sous agitation et ajouter la phase C à 40°C.

20 OBSERVATIONS

Les échantillons contiennent en tant que conservateurs 0,05% de 4-hydroxybenzoate de propyle (N° 7427 de la firme Merck)
0,15% de 4-hydroxybenzoate de méthyle (N° 6757 de la firme Merck)

FABRICANTS

1. E. Merck, Darmstadt, Allemagne
 2. ICI, Essen
 3. Hüls Troisdorf AG, Witten
 - 30 4. Kronos Titan GmbH, Leverkusen
- | | |
|------------|-----------------|
| Exemple n° | extrait végétal |
| 2 | bouleau |
| 3 | marron d'Inde |
| 4 | arnica |
| 35 5 | armoise |

EXEMPLES D'APPLICATION 2 A 5

On applique 0,05 g des compositions préparées dans les exemples 2 à 5 (A) sur plusieurs sujets (sujets 1 à 4).

5 On apprécie les colorations obtenues au bout de 24 heures (tableau 2) et au bout de 42 heures (tableau 3) par les critères de la "Lab-Methode" (voir par exemple Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volume A 20, pages 262-263, 1992, Verlag Chemie) comme décrit dans l'exemple d'application 1 et on compare avec les colorations de la peau traitée par la composition colorante sans agent hyperémiant (B).

Les compositions selon l'invention donnent une intensité de coloration (C) nettement plus forte.

15 TABLEAU 2

Résultats des mesures effectuées 24 heures après l'application :

	Sujet	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5
	A 1	18,23	20,74	18,91	19,16
20	2	21,05	20,87	21,78	21,88
	3	19,62	20,94	17,21	18,60
	4	20,81	20,95	19,37	19,58
	B 1	16,42			
25	2	17,46			
	3	18,25			
	4	19,40			

30

35

TABLEAU 3

Résultats des mesures effectuées 42 heures après
l'application.

	Sujet	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5
5	A 1	17,80	19,68	16,79	16,97
	2	22,36	20,11	20,09	21,24
	3	19,91	21,79	19,37	20,43
	4	21,49	21,66	20,18	19,76
10	B 1	16,09			
	2	17,45			
	3	19,43			
	4	20,78			

REVENDICATIONS

1 - Composition pour colorer la peau, contenant un dérivé hydroxycarboxylé à propriétés auto-brunissantes dans un véhicule acceptable pour les usages cosmétiques, caractérisée en ce qu'elle contient
5 au moins un produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur, en particulier un produit qui provoque une augmentation locale de la température de la peau.

2 - Composition colorant la peau selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé
10 à propriétés auto-brunissantes est la dihydroxyacétone ou le méthylglyoxal.

3 - Composition colorant la peau selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur est un dérivé
15 terpénique, un ester nicotinique ou la caféine.

4 - Composition colorant la peau selon la revendication 3, caractérisée en ce que le produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur consiste en un mélange de plusieurs dérivés terpéniques, d'esters
20 nicotiniques et/ou de caféine.

5 - Composition colorant la peau selon la revendication 4, caractérisée en ce que le produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur consiste en
25 un mélange d'une ou plusieurs huiles essentielles et d'un ou plusieurs dérivés terpéniques cycliques.

6 - Composition colorant la peau selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,1 à 10, de préférence de 1 à 6% en poids d'un composé colorant la peau et de 0,01 à 10, de
30 préférence d'environ 1,0 à 6% en poids d'au moins un produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur, dans les deux cas sur la composition totale.

7 - Composition colorant la peau selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les proportions relatives en poids entre le produit hyperémiant et le composé colorant la peau sont de 0,5 à 2,0.

8 - Composition colorant la peau selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le véhicule acceptable pour les usages cosmétiques est choisi dans le groupe consistant en :

l'eau ;
un mélange d'eau et d'un ou plusieurs composants organiques ;
un mélange de matières grasses et d'un ou plusieurs solvants organiques.

9 - Composition colorant la peau selon la revendication 8, caractérisée en ce que les composants ou solvants organiques sont choisis dans le groupe consistant en :

les alcools à chaîne courte en C1-C4, les monoalcools à chaîne longue en C10-C18, les polyalcools en C2-C8, les alkylène-glycols, les éthers de glycols, les acétates d'alkyle, les éthers monoalkyliques en C1-C3 de l'éthylène-glycol et les esters des acides gras saturés en C14-C16.

10 - Composition colorant la peau selon la revendication 8, caractérisée en ce que les solvants organiques sont choisis dans le groupe consistant en :

l'éthanol, l'alcool cétylique, le propylène-glycol, l'éther monoéthylique de l'éthylène-glycol et l'éther monobutylique de l'éthylène-glycol.

11 - Composition colorant la peau selon la revendication 8, caractérisée en ce que les matières grasses sont choisies dans le groupe consistant en :

les huiles végétales et animales, les huiles minérales, les acides gras, les alcools gras, les esters d'acides gras et les triglycérides d'acides gras.

12 - Composition colorant la peau selon
5 l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le pH est de 2 à 10, de préférence de 3 à 6.

13 - Composition colorant la peau selon
10 l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un filtre à UV pour protection contre les radiations UV-A et/ou UV-B.

14 - Composition colorant la peau selon
15 l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle contient des agents tensio-actifs, des agents hydratants, des agents adoucissants, des agents opacifiants, des dérivés du dihydroxyindole, des vitamines, des parfums, des agents gélifiants, des agents épaississants, des colorants adhérant à la peau, des pigments ou des conservateurs.

15 - Composition colorant la peau selon
20 la revendication 14, caractérisée en ce que le pigment est un pigment à effet, en particulier un pigment nacré ou un pigment transparent.

16 - Système à deux composants pour la préparation d'une composition colorant la peau, prête à
25 l'emploi, selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'un des composants contient au moins un dérivé hydroxycarboxylé et l'autre composant au moins un produit à effet hyperémiant ou vasodilatateur.

17 - Procédé pour colorer la peau en une
30 nuance analogue au brunissement naturel, caractérisé en ce que l'on applique sur la peau une composition selon l'une des revendications 1 à 15.