

Brevet N° **85047**
 du **14 octobre 1983**
 Titre délivré : **19 JUIN 1985**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

Demande de Brevet d'Invention

Déclaration d'un quatorzième inventeur suivant requête
 I. Requête *recue le 26.10.1983*

La société anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Royale, 75008 Paris, France, représentée par Maître Alain RUKAVINA, avocat à Luxembourg, 11a, boulevard Joseph II, agissant en qualité de mandataire, (1)

dépose(nt) ce quatorze octobre 1900 quatre-vingt-trois (3)

à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Dérivé protéinique comportant, en greffage, des restes de molécules colorées, son procédé de préparation et compositions le contenant". (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Paris le 10 octobre 1983

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. // planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 14 octobre 1983

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

Monsieur Gérard LANG, 44, avenue Lacour, 95210 Saint Gratien (5)

Monsieur Serge FORESTIER, 14, Hameau des Lauriers, 77410 Claye-

Souilly; Monsieur Gérard MALLE, 52, avenue du Parc, 93290

Tremblay-les-Gonnesse. Tous les trois en France.

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

// déposée(s) en (7) //

le // (8)

au nom de // (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

11a, boulevard Joseph II (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les

annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

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

14 octobre 1983

à 15.00 heures



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

Demande de brevet

de 14 octobre 1983

85 047

Désignation de l'Inventeur

(1) Le soussigné Maître Alain RUKAVINA, avocat, 11a, boulevard
Joseph II

agissant en qualité de déposant — de mandataire du déposant —

(2) L'OREAL S.A., 14, rue Royale, 75008 Paris, France

(3) de l'invention concernant :

"Dérivés protéiniques comportant, en greffage, des restes de \$
molécules colorées, son procédé de préparation et compositions
le contenant".

désigne comme ~~inventeur(s)~~ quatrième inventeur :

1. Nom et prénoms JUNINO Alex

Adresse 21, rue du Moulin de la Vile 93600 Aulnay, France.

2. Nom et prénoms

Adresse

3. Nom et prénoms

Adresse

Il affirme la sincérité des indications susmentionnées et déclare en assumer l'entière responsabilité.

Luxembourg, le 26 octobre 1983.

(signature)

A 68026

(1) Nom, prénoms, firme, adresse.

(2) Nom, prénoms et adresse du déposant.

(3) Titre de l'invention comme dans la demande de brevet.

T. S. V. P.

Brevet N° **85047**
 du **14 octobre 1983**
 Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

Demande de Brevet d'Invention

Déposition d'un quatorzième inventeur suivant requête
 I. Requête *recue le 26.10.1983*

La société anonyme dite: **L'OREAL**, 14, rue Royale, 75008 (1)
 Paris, France, représentée par Maître Alain RUKAVINA, avocat
 à Luxembourg, 11a, boulevard Joseph II, agissant en qualité (2)
 de mandataire,

dépose(nt) ce **quatorze octobre 1900 quatre-vingt-trois** (3)
 à **15.00** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"**Dérivé protéinique comportant, en graffage, des restes de**
molécules colorées, son procédé de préparation et compositions
le contenant". (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de **Paris** le **10 octobre 1983**

3. la description en langue **française** de l'invention en deux exemplaires;

4. **//** planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le **14 octobre 1983**

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

Monsieur Gérard LANG, 44, avenue Lacour, 95210 Saint Gratien (5)

Monsieur Serge FORESTIER, 14, Hameau des Lauriers, 77410 Claye-

Souilly; Monsieur Gérard MALLE, 52, avenue du Parc, 93290

Tremblay-les-Gonnesse. Tous les trois en France.

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

le **//** déposée(s) en (7) **//** (8)

au nom de **//** (9)

élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

11a, boulevard Joseph II (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les

annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **dix-huit** mois. (11)

Le **mandataire**

II. Procès-verbal de Dépôt

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

14 octobre 1983

à **15.00** heures



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

M E M O I R E D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

au Grand-Duché de LUXEMBOURG

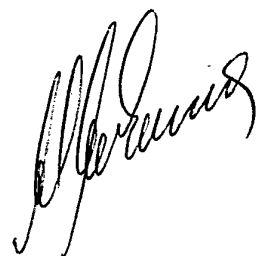
au nom de L'OREAL S.A.

pour: "Dérivé protéinique comportant,

en greffage, des restes de molécules

colorées, son procédé de préparation

et compositions le contenant".

A handwritten signature in black ink, located in the bottom right corner of the page. The signature is stylized and appears to be a personal name, possibly 'M. J. ...'.

DERIVE PROTEINIQUE COMPORTANT, EN GREFFAGE, DES RESTES DE MOLECULES COLOREES, SON PROCEDE DE PREPARATION ET COMPOSITIONS LE CONTENANT.

La présente invention se rapporte à un dérivé protéinique qui a été chimiquement modifié de manière à présenter des restes de molécules colorées, qui sont greffés sur la chaîne protéinique. L'invention se rapporte également à un procédé de préparation de ce dérivé protéinique et à des compositions colorantes qui renferment ce dérivé protéinique comme substance active et qui sont destinées soit à la coloration des supports kératiniques, tels que les fibres kératiniques et notamment les cheveux humains, soit à être appliquées sur le revêtement cutané.

On entend ici par "molécules colorées" des molécules porteuses de groupements chromophores ou chromogènes.

On connaît déjà un grand nombre d'hydrolysats de protéine, qui présentent des propriétés intéressantes en cosmétique pour le traitement du revêtement cutané ou des cheveux. On sait, par ailleurs, greffer sur des chaînes de polymères synthétiques des restes de molécules colorées ; ces polymères synthétiques greffés peuvent être utilisés pour réaliser des compositions colorantes ; on a cependant constaté que ces polymères sont généralement peu solubles dans les solvants cosmétiques usuels et qu'ils forment des films dont la texture est trop rigide.

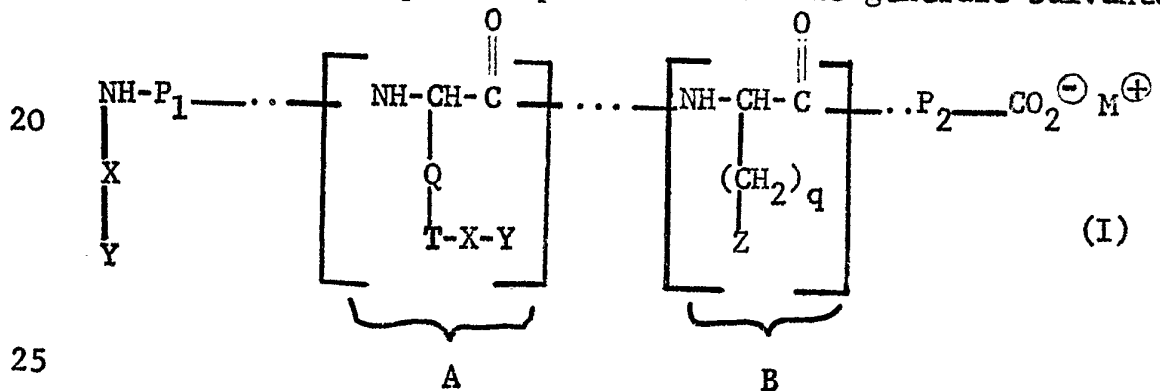
La présente invention vise à proposer un dérivé protéinique traité chimiquement et utilisable simultanément à titre de produit de traitement et de produit de coloration. Le produit selon l'invention utilise une chaîne polymérique naturelle comme support pour le greffage de molécules colorées ; son usage sur la peau et les cheveux conduit donc à bénéficier à la fois de l'effet de traitement dû à la présence des chaînes protéiniques et de l'effet de coloration dû à la présence des molécules greffées. En outre, on constate que les films protecteurs formés sur la peau ont une souplesse sa-



tisfaisante, de sorte que l'utilisation des compositions contenant les produits de l'invention est plus agréable que celle des compositions comportant des polymères synthétiques à greffages colorants.

5 Par ailleurs, on a constaté que, par rapport aux polymères synthétiques colorés, les dérivés protéiniques selon l'invention sont plus solubles dans les solvants cosmétiques usuels, et, notamment, dans l'eau. En outre, on estime que dans les milieux non aqueux où les protéines colorées sont
10 dispersées, celles-ci, après application sur la peau, forment un film protecteur ayant une souplesse satisfaisante et meilleure que celle apportée par les polymères synthétiques connus.

La présente invention a donc pour objet un
15 dérivé protéinique, chimiquement modifié, caractérisé par le fait qu'il a un poids moléculaire compris entre environ 500 et 50 000 et qu'il répond à la formule générale suivante :



formule dans laquelle :

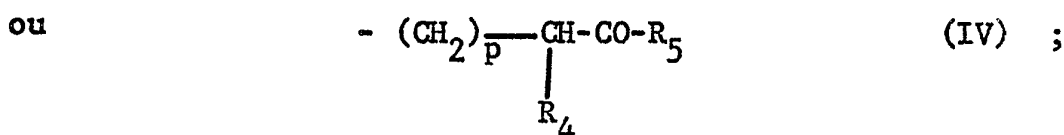
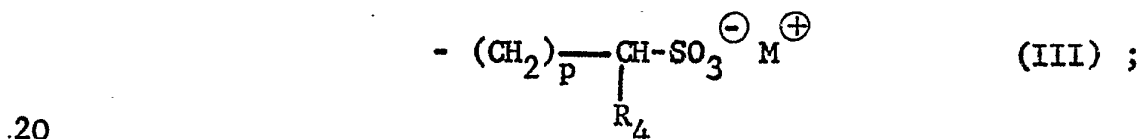
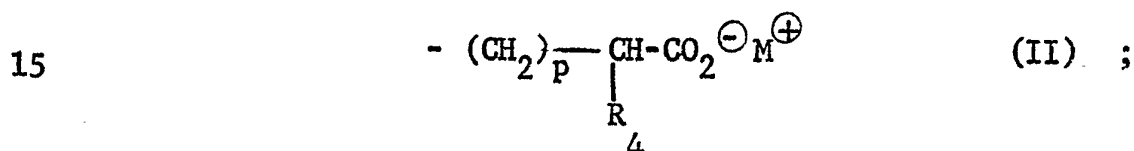
- Y est un reste d'une molécule colorée ;
- X est un groupement assurant la liaison chimique
30 entre la molécule colorée et le dérivé protéinique, ou bien représente une liaison directe covalente ;
- P₁ et P₂ sont des restes de protéine non acylés et non modifiés chimiquement par addition ou substitution nucléophile ;
- 35 - M⁺ représente H⁺, un cation dérivant d'un

métal alcalin ou du magnésium, ou bien $N^+(R_2)_4$, formule dans laquelle les radicaux R_2 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou bien un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant au plus 4 atomes de carbone ;

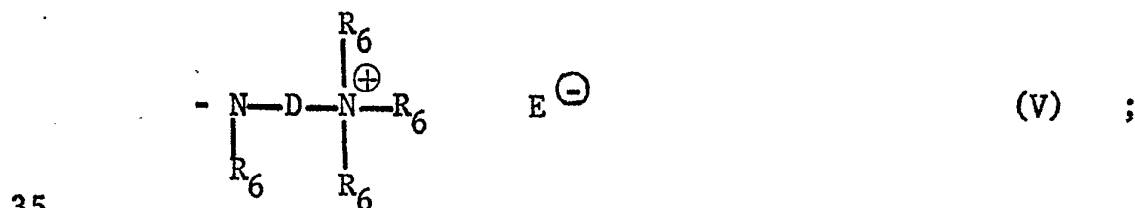
5 - Q est un reste alkyle, aryle ou aralkyle des amino-acides constitutifs de la protéine ;

- T représente O, NH ou, lorsque la protéine contient de la cystéine, S ;

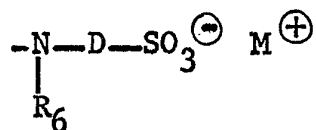
- Z est :
10 . un reste $SO_3^- M^+$, le cation M^+ ayant la même signification que ci-dessus ;
. ou SR_3 , formule dans laquelle R_3 représente :



25 formules dans lesquelles le cation M^+ a la même signification que ci-dessus ; p est un nombre entier compris entre 0 et 5 (bornes incluses) ; R_4 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone ; et R_5
30 représente :



ou



(VI) ;

- 5 formules dans lesquelles D est un groupement alkylène linéaire ou ramifié comportant au total de 2 à 10 atomes de carbone, le cation $\text{M}^{\oplus}$ ayant la même signification que ci-dessus, les radicaux R_6 étant identiques ou différents et représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle
 10 ayant au plus 4 atomes de carbone, $\text{E}^{\ominus}$ étant un ion halogénure, ou $\text{RCOO}^{\ominus}$, $\text{RSO}_3^{\ominus}$ ou $\text{RSO}_4^{\ominus}$, avec R représentant un radical hydrocarboné renfermant de 1 à 10 atomes de carbone ;

. ou encore un reste aminé provenant d'un aminoacide basique de la protéine mono- ou di- substitué
 15 par un reste R_3 , R_3 ayant la même signification que ci-dessus ;

Z ne pouvant représenter $\text{SO}_3^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$ et SR_3 que lorsque la protéine contient de la cystine ;

- q est un nombre entier compris entre 1 et 5
 20 (bornes incluses), sauf que lorsque Z représente un reste $\text{SO}_3^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$ ou SR_3 , q est nécessairement égal à 1 et la protéine contient de la cystine ;

- les motifs A représentant de 1 à 70 % en poids du dérivé protéinique ;

- 25 - les motifs B représentant de 0 à 15 % en poids du dérivé protéinique.

La protéine à partir de laquelle le dérivé protéinique de formule (I) est préparé peut provenir de différentes sources. Ainsi, la protéine de base peut être issue d'une
 30 matière d'origine animale et prise dans le groupe formé par la kératine, la gélatine, l'albumine de blanc d'oeuf, l'albumine de sang, la caséine et la lactalbumine. La kératine peut être issue d'une matière prise dans le groupe formé par les cheveux, la laine, la corne, les poils ou soies et les plumes.
 35 De même, la protéine de base peut être issue d'une matière

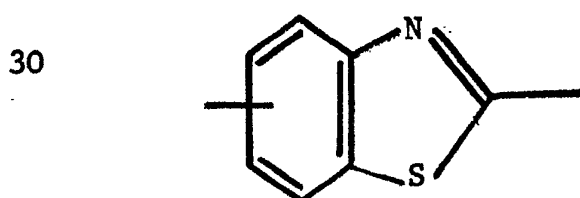
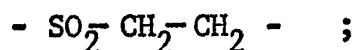
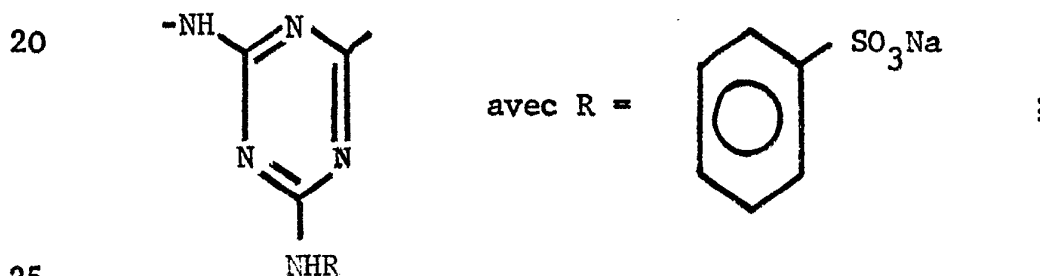


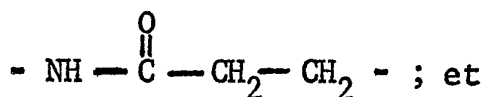
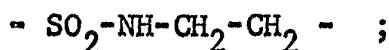
d'origine végétale prise dans le groupe formé par le soja, l'arachide et les graines de coton.

Par ailleurs, le dérivé protéinique peut être un hydrolysate de protéine, lequel a été modifié chimiquement pour le greffage des restes des molécules colorées, après l'hydrolyse qui lui a donné naissance.

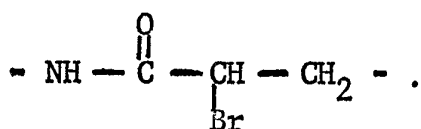
Le radical Y du dérivé protéinique chimiquement modifié de formule (I) peut être un reste d'un colorant azoïque, d'un colorant anthraquinonique, d'un dérivé de phtalocyanine ou d'un dérivé nitré de la série benzénique.

En particulier, Y peut appartenir au groupe constitué par les restes des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques ou des dérivés de phtalocyanine correspondant aux formules indiquées dans le "Colour Index" (3ème édition, volume 3, pages 3391 à 3560 (1971) et 3ème édition révisée, volume 6, pages 6265 à 6345 (1975)) sous les dénominations "reactive", le reste -X- étant alors pris dans le groupe constitué par :



5



10

En particulier, Y peut appartenir au groupe constitué par les restes des colorants correspondant aux formules indiquées dans le "Colour Index" sous les références :

15

CI 13 245 ("Reactive Yellow 3")

CI 14 824 ("Reactive Red 22")

CI 16 202 ("Reactive Red 23")

CI 17 865 ("Reactive Orange 2")

CI 17 756 ("Reactive Orange 7")

CI 17 757 ("Reactive Orange 16")

CI 17 910 ("Reactive Red 9")

20

CI 18 096 ("Reactive Violet 4")

CI 18 097 ("Reactive Violet 5")

CI 18 105 ("Reactive Red 4")

CI 18 156 ("Reactive Red 12")

CI 18 157 ("Reactive Violet 2")

25

CI 18 159 ("Reactive Red 3")

CI 18 852 ("Reactive Yellow 17")

CI 18 972 ("Reactive Yellow 2")

CI 18 990 ("Reactive Yellow 13")

CI 19 036 ("Reactive Yellow 14")

30

CI 61 200 ("Reactive Blue 19")

CI 61 210 ("Reactive Blue 5")

CI 61 211 ("Reactive Blue 2")

CI 74 460 ("Reactive Blue 7")

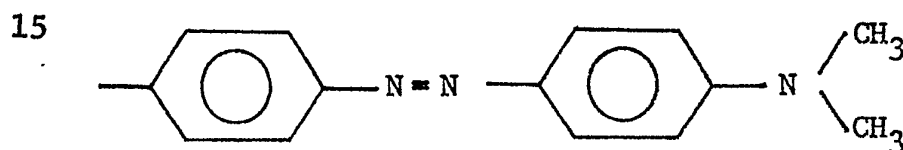
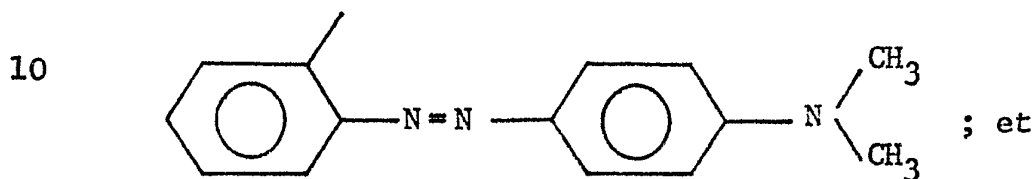
CI 74 459 ("Reactive Blue 15").

35

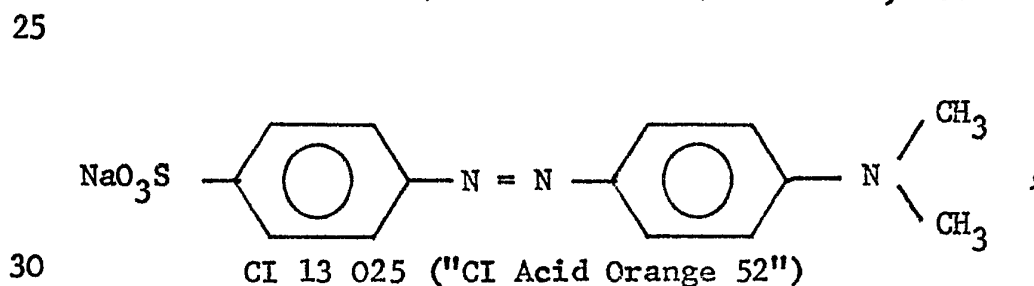
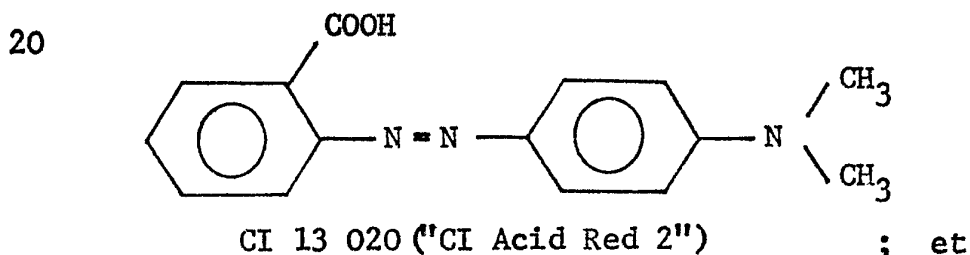
Parmi les restes Y, on peut également citer ceux

qui proviennent de colorants possédant une fonction acide
 carboxylique ou une fonction acide sulfonique, le reste
 -X- associé à l'un ou l'autre de ces deux restes Y étant
 5 respectivement $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}$ ou $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}\text{—}$, et le reste -T- associé
 représentant NH.

On citera en particulier les restes Y qui sont re-
 présentés par les deux formules suivantes :



et qui proviennent respectivement des colorants suivants :

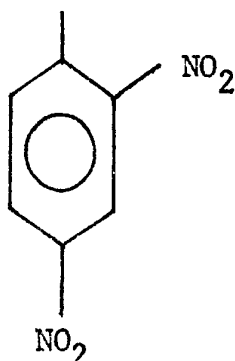


où le greffage sur la chaîne protéinique s'effectue donc par
 formation respectivement d'un amide ou d'un sulfonamide.

On citera également le cas où Y est représenté par
 la formule :



5



- 10 provenant soit du dinitro-2,4 chlorobenzène, soit du dinitro-2,4 fluorobenzène, ces composés pouvant réagir sur les fonctions amino de la protéine avec élimination respectivement d'acide chlorhydrique ou d'acide fluorhydrique. Dans ces conditions, le reste -X- associé est représenté par une
- 15 liaison directe et le reste -T- associé par -NH-.

On préfère également que le dérivé protéinique chimiquement modifié ait un poids moléculaire compris entre 5 000 et 30 000.

- De la même façon, lorsque Z représente SR_3 , on préfère que p soit égal à 0 et que R_4 soit un atome d'hydrogène dans les formules (II) et (IV).
- 20

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation du dérivé protéinique chimiquement modifié de formule (I), caractérisé par le fait que

- 25 - éventuellement, en premier lieu, on soumet la protéine de départ à une hydrolyse acide ou enzymatique, de manière que le poids moléculaire de l'hydrolysât obtenu soit compris entre environ 500 et 50 000 ;

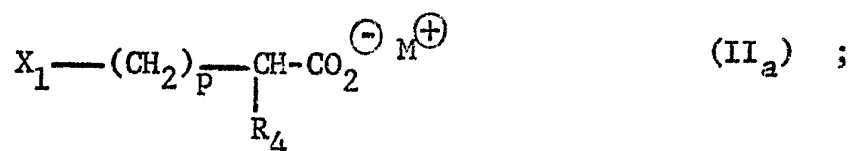
- en second lieu, on réalise le greffage sur la
- 30 molécule de protéine, éventuellement hydrolysée, de restes de molécules colorées, en faisant réagir sur la totalité ou sur une partie des groupements amino, alcool ou thiol de la protéine éventuellement hydrolysée, un ou plusieurs composés répondant à la formule suivante :

35

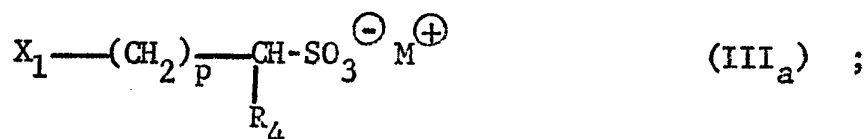
Y-X'

formule dans laquelle Y a la même signification que précédemment, et X' représente un groupe réactif contenant un ou plusieurs nucléofuges ou bien une ou plusieurs doubles liaisons activées ;

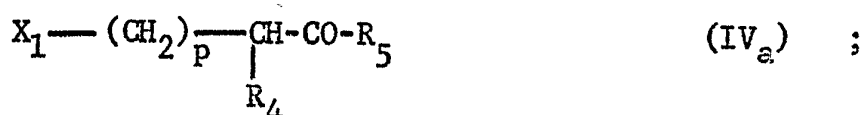
- 5 - éventuellement, en troisième lieu, et dans le cas où il reste des fonctions amine disponibles après le greffage chimique des molécules colorées,
 on procède à une phase de N-alcoylation au moyen d'un agent d'alcoylation répondant à l'une des formules
 10 suivantes :



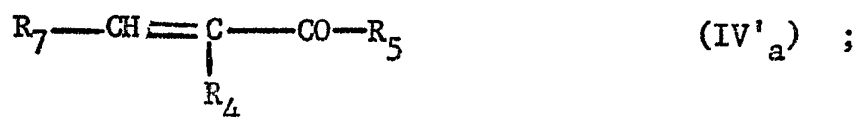
15



20



25 ou



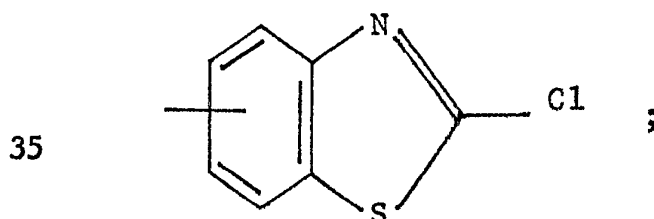
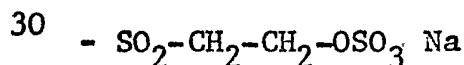
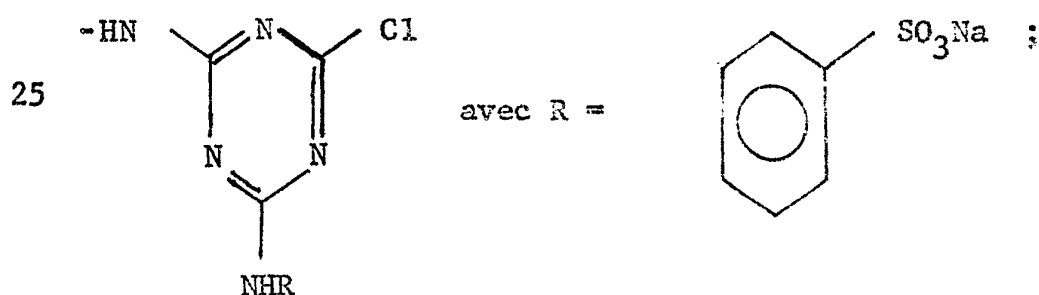
- formules dans lesquelles X_1 représente un atome d'halogène,
 30 R_4 , R_5 et p ont les significations données précédemment, et R_7 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone ;

- éventuellement, en quatrième lieu, et dans le cas où la protéine utilisée contient de la cystine, ou bien,
 35 on oxyde tout ou partie des ponts disulfure des groupements

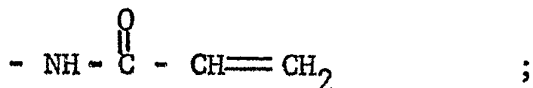
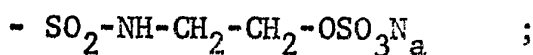
- cystine de la protéine ayant subi le (ou les) traitement(s) précédent(s), de façon à obtenir des groupements acides $-SO_3H$, cette oxydation étant suivie ou non d'une salification des groupements acides $-SO_3H$ précités ; ou
- 5 bien on réduit tout ou partie des ponts disulfure des groupements cystine de la protéine ayant subi le (ou les) traitement(s) précédent(s), de façon à obtenir des groupements thiol, cette réduction étant suivie d'une S-alcoylation au moyen d'un agent d'alcoylation répondant à l'une des
- 10 formules (II_a), (III_a), (IV_a) et (IV'_a) définies ci-dessus.

Les groupes réactifs qui constituent X' peuvent être choisis parmi ceux décrits dans "The Chemistry of Synthetic dyes", Vol. VI, pages 1 à 209 (Ed. K. VENKATARAMAN, Academic Press, New York 1972).

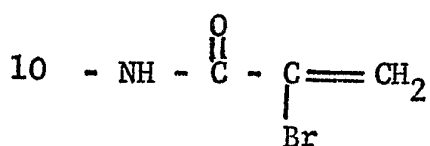
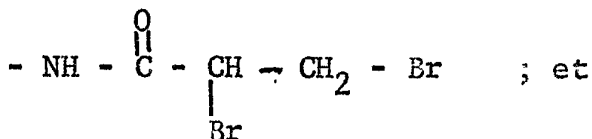
- 15 Lorsque Y appartient au groupe constitué par les restes des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques ou des dérivés de phtalocyanine correspondant aux formules indiquées dans le "Colour Index" (3ème édition, volume 3, pages 3391 à 3560 (1971) et 3ème édition révisée,
- 20 volume 6, pages 6265 à 6345 (1975)) sous les dénominations "reactive", X' représente un groupement pris dans le groupe constitué par :




11

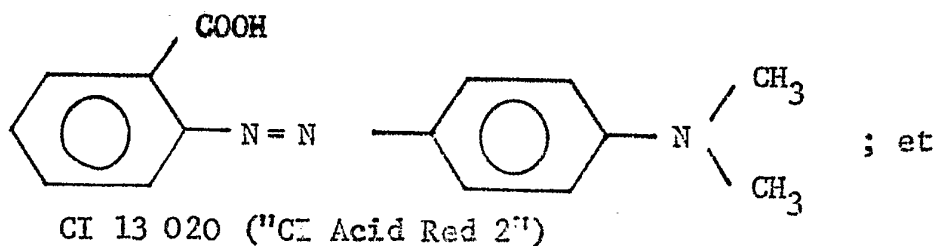


5

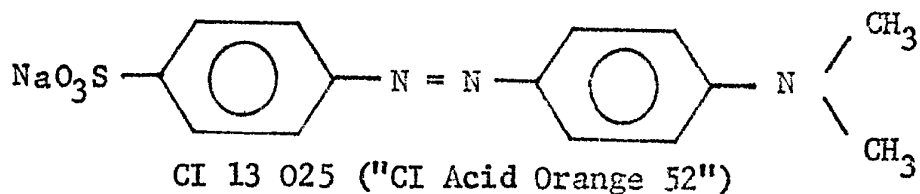


15 Dans le cas où le reste Y est un reste d'un colorant possédant une fonction acide carboxylique ou une fonction acide sulfonique, comme par exemple le reste d'un colorant correspondant aux formules :

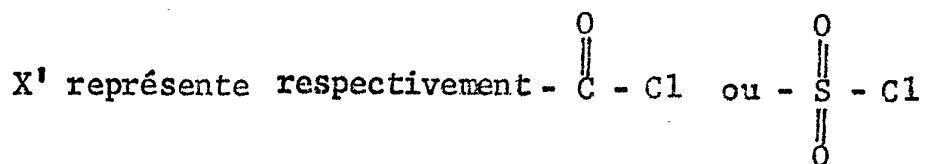
20



25

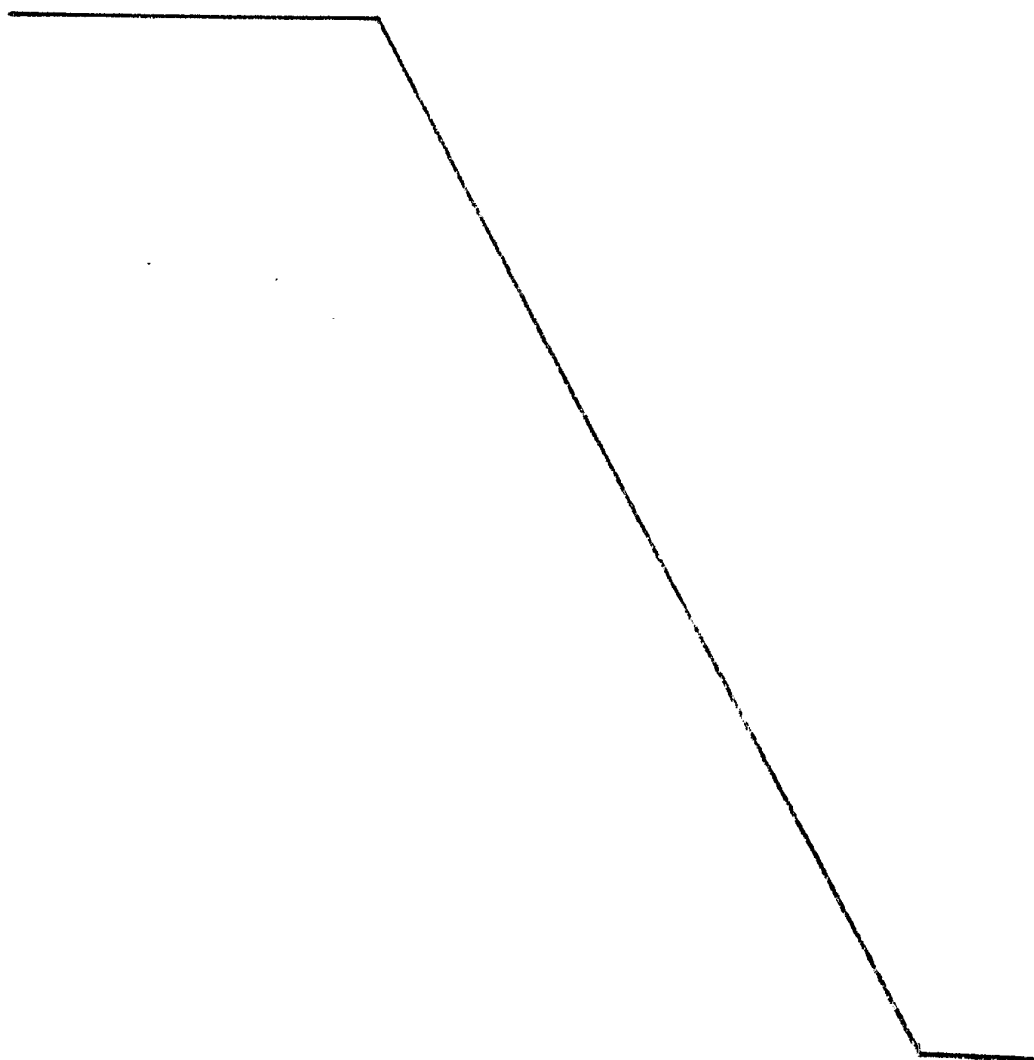
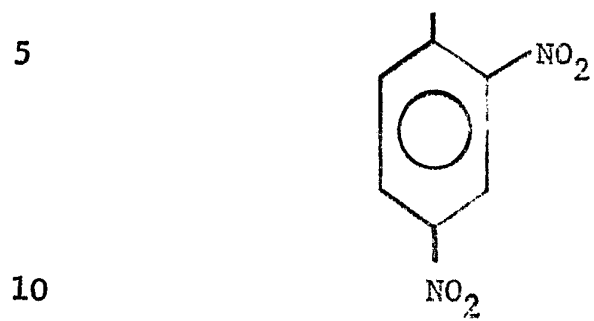


30

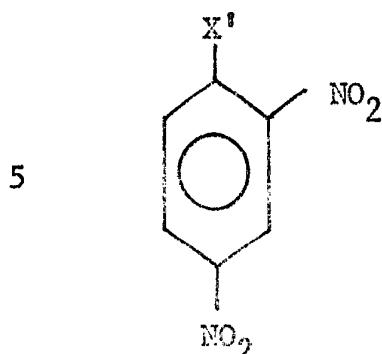


12

Dans le cas où Y-X- est représenté par :



on a vu que Y-X' est :



avec X' = Cl ou F.

10 Le procédé de préparation du dérivé protéinique
comporte des phases successives, à savoir éventuellement une
première phase d'hydrolyse, une seconde phase de greffage
chimique, éventuellement une troisième phase de N-alcoyla-
tion, et, éventuellement une quatrième phase, soit d'oxyda-
15 tion, soit de S-alcoylation sur des groupements -SH réduits.
Les phases 2, 3 et 4 peuvent être interverties.

La première phase éventuelle du procédé de
préparation peut être une hydrolyse acide classique ou une
hydrolyse enzymatique au moyen d'enzymes protéolytiques
20 connues (protéinase "PSF 2019", pronase, trypsine, papaïne,
etc...). Les conditions opératoires de l'hydrolyse diffèrent
selon l'enzyme utilisée, en ce qui concerne le pH et le
rapport enzyme/substrat.

La deuxième phase du procédé de préparation consiste
25 notamment à greffer sur les sites amino, alcool ou thiol de
la protéine éventuellement hydrolysée des composés porteurs de
groupements chromophores ou chromogènes. Ces composés possè-
dent un groupement réactif contenant un ou plusieurs nucléo-
fuges ou bien une ou plusieurs doubles liaisons activées
30 permettant le greffage par addition ou substitution nucléo-
phile. Le greffage est effectué de façon classique dans des
conditions de pH variables selon la nature du groupement
réactif et de la protéine.

La troisième phase éventuelle du procédé de pré-
35 paration peut consister en une N-alcoylation opérée au moyen

d'un agent d'alcoylation répondant à l'une des formules (II_a), (III_a), (IV_a) ou (IV'_a) indiquées ci-dessus. L'agent de N-alcoylation utilisé répond avantageusement à la formule suivante $X_1-CH_2-CO_2^- M^+$, X₁ et M⁺ ayant les significations ci-dessus indiquées. L'agent de N-alcoylation préféré est l'acide monochloracétique.

La quatrième phase éventuelle du procédé peut consister soit en une oxydation des liaisons disulfure des groupements cystine de la protéine, soit encore en une

10 S-alcoylation des groupements -SH obtenus par réduction préalable des ponts disulfure de la protéine par une solution d'un agent réducteur de type classique tel que, par exemple, un thioglycolate de métal alcalin ou le thioglycolate d'ammonium.

15 L'oxydation de la protéine ayant subi le (ou les) traitement(s) précédent(s) permet de transformer les groupements cystine de la protéine

----- en groupements acide cystéique. L'oxydation est avantageusement effectuée en milieu acide au moyen

20 d'un agent oxydant, tel que l'eau oxygénée ou un peracide. L'oxydation peut être, éventuellement, suivie d'une salification du groupement -SO₃H.

La S-Alcoylation est opérée au moyen d'un agent d'alcoylation qui répond à l'une des formules (II_a), (III_a),

25 (IV_a) ou (IV'_a) indiquées ci-dessus, les agents préférés et l'agent particulièrement préféré étant ceux indiqués à propos de la N-alcoylation.

Les composés selon la présente invention ont une couleur qui est fonction de la nature de la molécule colorée

30 greffée.

La présente invention a également pour objet une composition colorante contenant, dans un support approprié, une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I) et pouvant être utilisée pour la coloration des supports

35 kératiniques, tels que les cheveux et les ongles.

L'invention porte également sur une composition colorante destinée à être appliquée sur le revêtement cutané et renfermant, dans un support approprié, une quantité efficace d'au moins un composé de formule (I).

- 5 On voit donc que les dérivés protéiniques colorés selon l'invention trouvent une utilisation dans deux domaines de l'industrie cosmétique, à savoir en cosmétique capillaire, et dans les produits de traitement et/ou de maquillage du revêtement cutané. Dans ce dernier cas, les produits selon 10 l'invention ont pour fonction de colorer la composition elle-même ou le revêtement cutané et ils peuvent conférer simultanément à ce dernier l'effet de traitement et de protection dû à la présence des chaînes protéiniques.

Les proportions du (ou des) composé(s) de formule

- 15 (I) dans les compositions selon l'invention varient selon la nature de la molécule colorée greffée sur la protéine et selon l'intensité de la coloration recherchée pour la composition. Par ailleurs, il(s) est (sont) solubilisé(s) dans un solvant choisi dans le groupe constitué par l'eau, les 20 monoalcools ou polyols inférieurs et les solutions hydro-alcooliques. Les mono- ou polyalcools plus particulièrement préférés sont choisis parmi l'éthanol, l'isopropanol, le propylène-glycol ou la glycérine. Les composés de formule (I) peuvent également être dispersés dans des supports non 25 aqueux.

- Dans le cas des compositions destinées à la coloration des fibres kératiniques et, en particulier, des cheveux humains, en général, les protéines colorées selon l'invention sont présentes en une proportion comprise entre 0,005 % et 10 % et, de préférence, entre 0,02 % 30 et 8 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Le pH de la composition est compris entre 5 et 11 et, de préférence, entre 6 et 10. Les compositions selon l'invention, utilisées pour la coloration des fibres kératiniques et, 35 en particulier, des cheveux, sont appliquées pendant 1 à
- 

45 minutes et, de préférence, 5 à 30 minutes, étant entendu que pour les lotions appliquées en rinçage de cheveux, il n'y a pas de temps de pose, lesdites lotions étant appliquées, puis séchées.

5 Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées sous forme de laques colorées, conditionnées éventuellement sous forme d'aérosol en présence de propulseurs couramment utilisés.

10 Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées en coloration directe et contenir, en plus des protéines colorées de l'invention, d'autres colorants, en particulier des colorants directs tels que les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, les colorants nitrés de la série benzénique, les 2,5-diaminoquinones, les
15 indophénols, les indoanilines, les indamines.

Les compositions selon l'invention peuvent également être utilisées en coloration d'oxydation et contenir, en plus des protéines colorées, des précurseurs de colorants d'oxydation choisis parmi les précurseurs de type "para" tels
20 que les diamines ou les aminophénols dont les groupements fonctionnels sont en para l'un par rapport à l'autre, les précurseurs du type "ortho" dont les groupements sont en ortho l'un par rapport à l'autre, ainsi que des coupleurs choisis parmi les m-diamines, les m-aminophénols, les
25 m-diphénols et les phénols.

Les compositions selon l'invention se présentant sous la forme de solutions aqueuses, éventuellement additionnées d'agents d'alcalinisation ou d'acidification et/ou de solvants et/ou de polymères et/ou de produits traitants à caractère cationique et/ou d'amides et/ou d'épaississants et/ou
30 d'agents tensio-actifs et/ou d'additifs habituellement utilisés en cosmétique capillaire tels que des filtres solaires, des azurants optiques, des antioxydants, des séquestrants, des parfums.

35 Les agents d'alcalinisation qui sont présents dans

les compositions selon l'invention peuvent être la mono ou la tri-éthanolamine, l'ammoniaque, le phosphate ou le carbonate de sodium. Les agents d'acidification qui sont présents dans la composition selon l'invention peuvent être

- 5 les acides phosphorique, chlorhydrique, lactique, tartrique, acétique ou citrique. Ces agents d'alcalinisation ou d'acidification sont destinés à régler le pH des compositions tinctoriales aux valeurs ci-dessus indiquées.

- Les solvants contenus dans les compositions selon
- 10 l'invention peuvent être des alcools de bas poids moléculaire ayant de 2 à 4 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique ou des glycols comme l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, ou le butylèneglycol ou encore des éthers de glycol comme le méthyléther,
- 15 l'éthyléther ou le butyléther de l'éthylèneglycol. Les solvants précités sont présents dans des quantités comprises entre 0,5 et 50% en poids et, de préférence, entre 1 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

- Les polymères contenus dans la composition sont des
- 20 polymères cosmétiquement acceptables et connus de l'homme de l'art.

- Ces polymères sont introduits à des concentrations comprises entre 0,1 et 4 % en poids et, de préférence, entre 0,3 et 2 % en poids par rapport au poids total de la
- 25 composition.

Les amides contenus dans les compositions selon l'invention peuvent être des mono ou diéthanolamides d'acides gras éventuellement oxyéthylénés.

- Les épaississants peuvent être des dérivés cellulose-
- 30 siques tels que la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropyl-méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose.

- Les agents tensio-actifs peuvent être des anioniques, des cationiques, des non-ioniques ou des amphotères tels que des sulfates, éthers-sulfates, des sulfonates
- 35 d'alcools gras, des acides ou alcools gras oxyéthylénés,

des alkylphénols oxyéthylénés, des amines et des sels d'ammonium quaternaires.

5 Lorsque les compositions constituent des teintures d'oxydation, elles contiennent en plus un agent oxydant qui peut être l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée ou des persels tels que le persulfate d'ammonium. L'agent oxydant est ajouté à la composition juste avant emploi.

10 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de crème, de liquide moussant, de liquide laiteux, conditionnées en flacons, en tubes ou en aérosols.

15 Les compositions selon l'invention destinées à être appliquées sur la peau renferment le (ou les) composé(s) de formule (I) dans des proportions en poids comprises entre 0,01 et 10 % par rapport au poids total de la composition.

20 Les compositions cosmétiques de maquillage selon l'invention peuvent se présenter sous forme de sticks, de pâtes, d'émulsions, de suspensions, de dispersions, de poudres ou de solutions et constituer des rouges à lèvres, des mascaras, des brillants à lèvres, des fards à joues, des fards à paupières, des fonds de teint, des eye-liners ou des poudres.

25 Selon l'invention la protéine colorée peut être associée à des pigments minéraux ou organiques et notamment à des laques telles que celles couramment utilisées.

Les pigments minéraux sont en général des oxydes de fer (rouge, brun, noir et jaune), de chrome, les outremers

30

35

(polysulfures d'aminosilicates), le di-oxyde de titane, le pyrophosphate de manganèse et le bleu de prusse (ferrocyanure ferrique). Ces différents composés seuls ou en mélange sont généralement employés à des concentrations comprises entre
 5 0,1 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique.

Par ailleurs, ces compositions peuvent également contenir des agents nacrants tels que l'oxychlorure de bismuth, le mica titane et les cristaux de guanine.

10 Lorsque les compositions se présentent sous forme de sticks et notamment de rouges à lèvres, de fards à paupières ou à joues et de fonds de teint, une partie importante de ces compositions est constituée par le corps gras qui peut être constitué d'une ou plusieurs cires, et, dans ce cas, cel-
 15 le-ci peut être par exemple : l'ozokérite, la lanoline, l'alcool de lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée, la cire de lanoline, la cire d'abeille, la cire de Candellila, la cire microcristalline, la cire de Carnauba, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, le beurre de cacao, les acides
 20 gras de lanoline, le pétrolatum, les vaselines, les mono, di et triglycérides concrets à 25°C, les esters gras concrets à 25°C, les cires de silicone telles que le méthyloctadécane-oxypolysiloxane et le poly(diméthylsiloxyle) stéaryloxysiloxane, le monoéthanolamide stéarique, la colophane et ses dérivés
 25 tels que les abiétates de glycol et de glycérol, les huiles hydrogénées concrètes à 25°C, les sucroglycérides et les oléates, myristates, lanolates, stéarates et dihydroxystéarates de calcium, magnésium, zirconium et d'aluminium.

Le corps gras peut également être constitué d'un
 30 mélange d'au moins une cire et d'au moins une huile et dans ce cas l'huile peut être par exemple : l'huile de paraffine, l'huile de Parcellin, le perhydrosqualène, l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de calophyllum, l'huile de ricin, l'huile de sésame, l'huile de jojoba, les huiles
 35 minérales ayant un point d'ébullition compris entre 310 et



410°C, les huiles de silicone telles que les diméthylpolysiloxanes, l'alcool linoléique, l'alcool linolénique, l'alcool oléique, l'huile de germes de céréales telle que l'huile de germes de blé, le lanolate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle, le myristate de butyle, le myristate de cétyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate de butyle, l'oléate de décyle, les acétyl-glycérides, les octanoates et décanoates d'alcools et de polyalcools tels que ceux de glycol et de glycérol, les ricinoléates d'alcools et de polyalcools tels que celui de cétyle, l'alcool isostéarylique, le lanolate d'isocétyle, l'adipate d'isopropyle, le laurate d'hexyle et l'octyldodécanol.

De façon générale, le corps gras dans ces compositions sous forme de stick peut représenter jusqu'à 99,9 % en poids du poids total de la composition.

Ces compositions peuvent également contenir d'autres ingrédients tels que par exemple des glycols, des polyéthylèneglycols, des polypropylèneglycols, des monoalcanolamides, des polymères non colorés, des charges minérales ou organiques, des conservateurs, des filtres U.V. ou d'autres additifs usuels en cosmétique.

Ces compositions, sous forme de stick, peuvent contenir une certaine quantité d'eau n'excédant généralement pas 40 % par rapport au poids total de la composition cosmétique.

Lorsque les compositions cosmétiques selon l'invention se présentent sous forme semi-solides, c'est-à-dire sous forme de pâtes ou de crèmes, elles constituent des mascaras, des eye-liners, des fonds de teint, des fards à joues, des fards à paupières, des rouges à lèvres, des anti-cernes, etc...

Ces pâtes ou crèmes sont des émulsions du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau dont la phase grasse représente de 1 à 98,8 % en poids, la phase eau de 1 à 98,8 % en poids et l'agent émulsionnant de 0,1 à 30 % en poids.

Ces compositions peuvent également contenir d'autres ingrédients conventionnels tels que des parfums, des agents anti-oxydants, des conservateurs, des gélifiants, des filtres U.V., des colorants, des pigments, des agents nacrants, des polymères non colorés et des charges minérales ou organiques.

Quand les compositions se présentent sous forme d'une poudre, elles sont essentiellement constituées par une charge minérale ou organique telle que du talc, du kaolin, des amidons, des poudres de polyéthylène ou des poudres de polyamide ainsi que des additifs tels que des liants, des colorants, etc...

De telles compositions peuvent également contenir divers additifs habituels en cosmétique tels que des parfums, des anti-oxydants, des agents conservateurs.

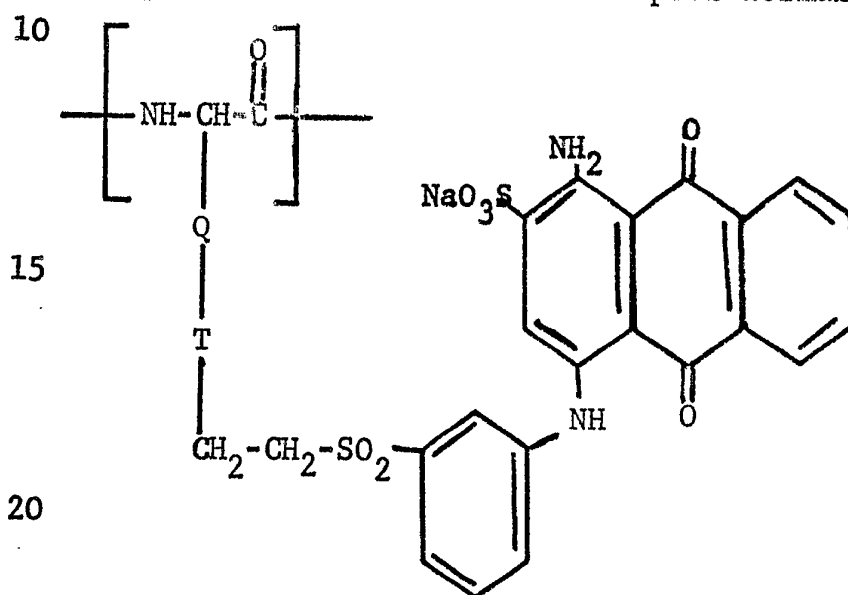


Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va en décrire ci-après, à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs, plusieurs modes de mise en oeuvre.

5

EXEMPLE 1

Préparation d'un dérivé protéinique coloré de formule (I), formule dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral de motifs A est d'environ 61%, $M^{\oplus}$ représente $H^{\oplus}$ et le motif A a pour formule :



Q représentant les groupes alkyle, aryle ou aralkyle des aminoacides de la protéine et T représentant NH ou C ou S.

25

Le dérivé protéinique sur lequel est effectué le greffage est un hydrolysate de kératine.

Première étape : Hydrolyse de la kératine :

a) On porte au reflux en 1 heure une suspension de 100 g de plumes de poulet dans 2 litres de diméthylformamide et 0,8 litre d'eau. On filtre à chaud, on lave par 2 litres d'eau et on sèche à l'air les plumes traitées.

30

b) On met en suspension dans 2 litres d'eau 100 g de plumes traitées. On ajuste le pH à 8,6-9,0 et on amène la température à 40°C. On ajoute 3,5 g d'enzyme PSF 2019.

35

On maintient le pH entre 8,5 et 8,8 par addition de soude à 3 %. Après addition de 1 litre de soude à 3 %, on laisse redescendre le pH à 8,45, puis on ajuste à pH 7 par de l'acide chlorhydrique dilué. On chauffe pendant 5 minutes à 95°C pour inactiver l'enzyme, puis on laisse revenir à température ambiante. On filtre un léger insoluble, puis on lyophilise le filtrat. On obtient 50 à 60 g d'hydrolysate de kératine sous forme d'une poudre beige.

La teneur en amines libres est de 2 méq/g.

10 Deuxième étape : Greffage du colorant :

On chauffe à 40°C :

- 5 g de l'hydrolysate de kératine obtenu ci-dessus.

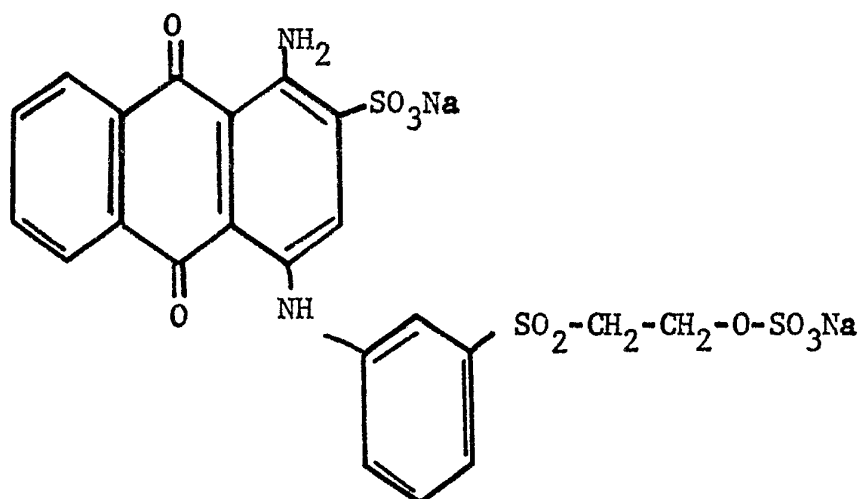
- 20 cm³ d'eau.

15 - 20 cm³ d'acétone.

- Soude 1N, en quantité suffisante pour amener le pH à 9.

On ajoute, en 2 heures, 10 g de REMAZOL[®] BLEU BRILLANT R (CI n° 61200) à 50 % possédant la structure suivante :

20



Handwritten signature or mark.

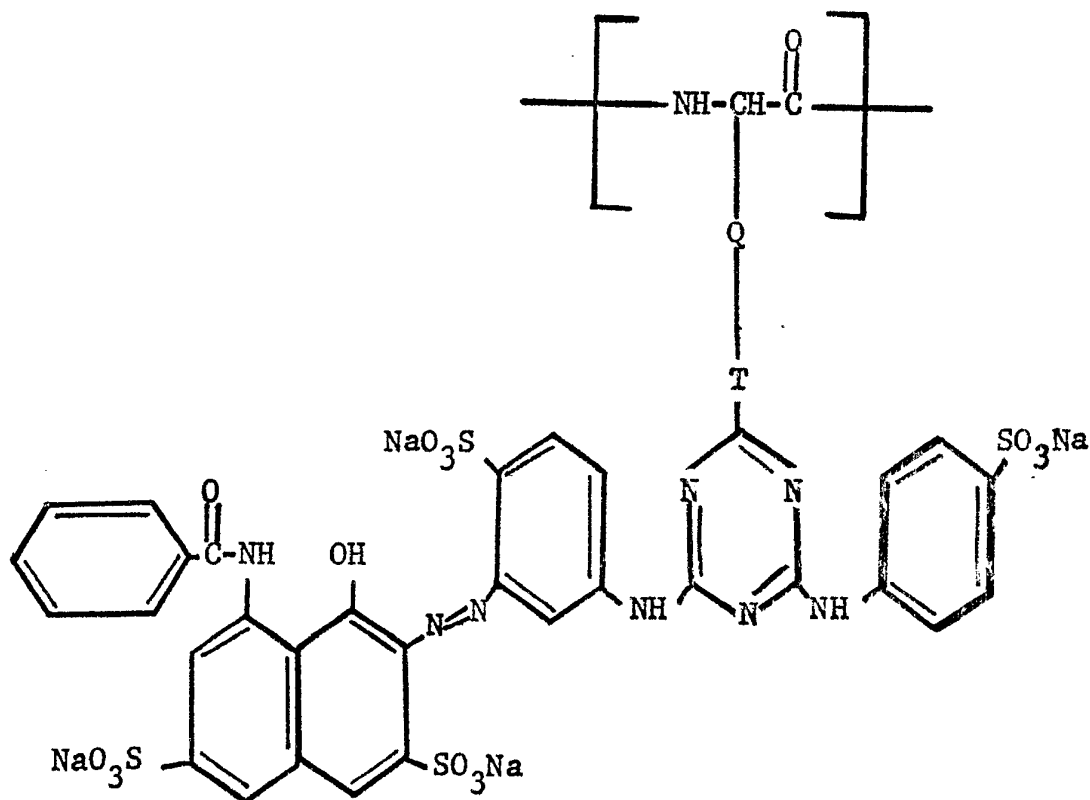
On maintient le pH entre 8,8 et 9,2 par addition de soude 1N.

On agite pendant 2 heures après la fin de l'addition de colorant, puis on dilue par 150 cm³ d'eau. On ajuste le pH à 3 par addition d'acide chlorhydrique concentré. La protéine colorée précipite. On filtre, on lave par 8 fois 150 cm³ d'eau et on sèche à l'air.

On obtient 5 g de kératine colorée sous forme d'une poudre bleue.

EXEMPLE 2

Préparation d'un dérivé protéinique coloré de formule (I), formule dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral de motifs A est d'environ 68 %, M⁺ représente H⁺ et le motif A a pour formule :



Q représentant les groupes alkyle, aryle ou aralkyle des aminoacides de la protéine et T représentant NH ou O.

5 Le dérivé protéinique sur lequel est effectué le greffage est un hydrolysate de caséine.

Première étape : Hydrolyse de la caséine :

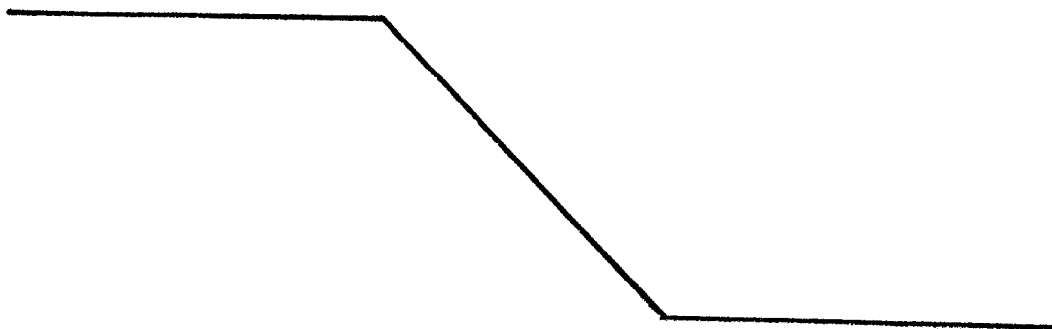
On met en suspension dans 1 litre d'eau 100 g de caséine alimentaire. On ajuste le pH entre 1,8 et 2,0 par addition d'acide chlorhydrique à 35%. On ajoute, après stabilisation de la température à $38 \pm 1^\circ\text{C}$, 0,2 g de pepsine 1 : 60000 SIGMA[®]. L'agitation est maintenue pendant 8 heures à cette température, puis l'enzyme est inactivée à pH 8-8,5 pendant 10 heures. La solution est ultrafiltrée de façon à éliminer les sels minéraux et la fraction de masses moléculaires inférieures à 1000. Après lyophilisation on obtient 85 g d'hydrolysate possédant une teneur en amines de 2,54 méq/g.

Deuxième étape : Greffage du colorant :

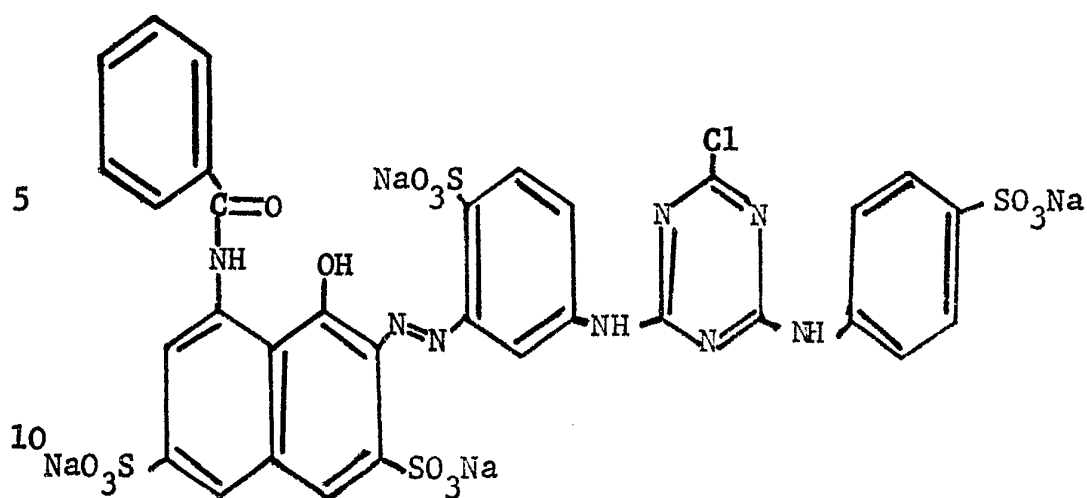
On chauffe à 40°C :

- 20 - 5 g de l'hydrolysate de caséine obtenu ci-dessus.
- 25 cm³ d'eau.
 - 25 cm³ d'acétone.
 - Soude 1 N, en quantité suffisante pour
- 25 amener le pH à 9.

On ajoute, en 1 heure 30 minutes, 11,8 g de CIBACRON[®] ROUGE BRILLANT 3 BA (CI n° 18105) possédant la structure suivante :



Handwritten signature or initials.



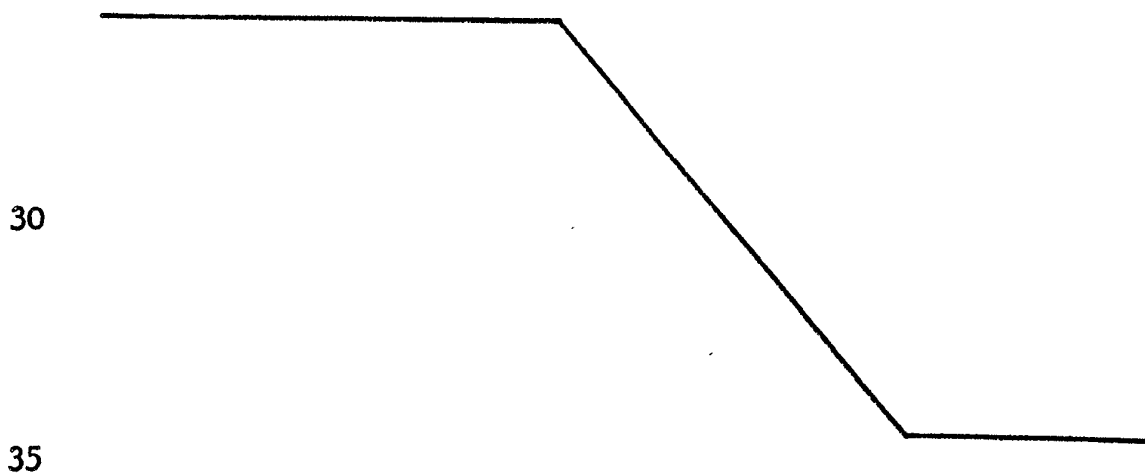
On maintient le pH entre 8,8 et 9,2 par addition de soude 1N.

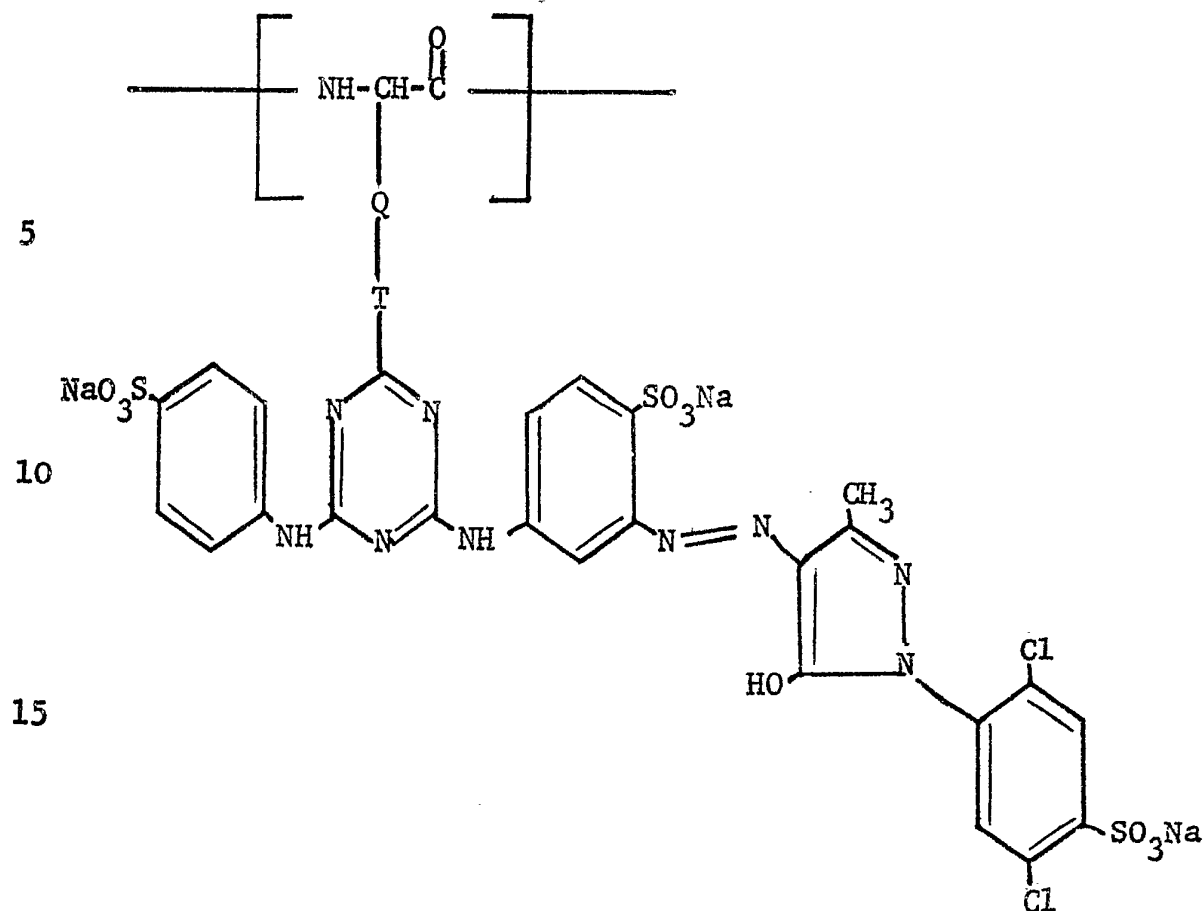
15 On agite pendant 4 heures après la fin de l'addition du colorant. On ajuste à pH 2,2 par addition d'acide chlorhydrique 2N. La protéine colorée précipite. On filtre, on lave abondamment à l'eau et on sèche à l'air.

20 On obtient 4,5 g de caséine colorée sous forme d'une poudre rouge.

EXEMPLE 3

25 Préparation d'un dérivé protéinique coloré de formule (I), formule dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral de motifs A est d'environ 34%, M^+ représente Na^+ et le motif A a pour formule :





20 Q représentant les groupes alkyle, aryle ou aralkyle des aminoacides de la protéine et T représente NH ou O ou S.

Le dérivé protéinique sur lequel est effectué le greffage est un hydrolysate de kératine.

25

On chauffe à 45°C :

- 10 g de l'hydrolysate de kératine obtenu à la première étape de l'exemple 1.

- 50 cm³ d'eau.

30

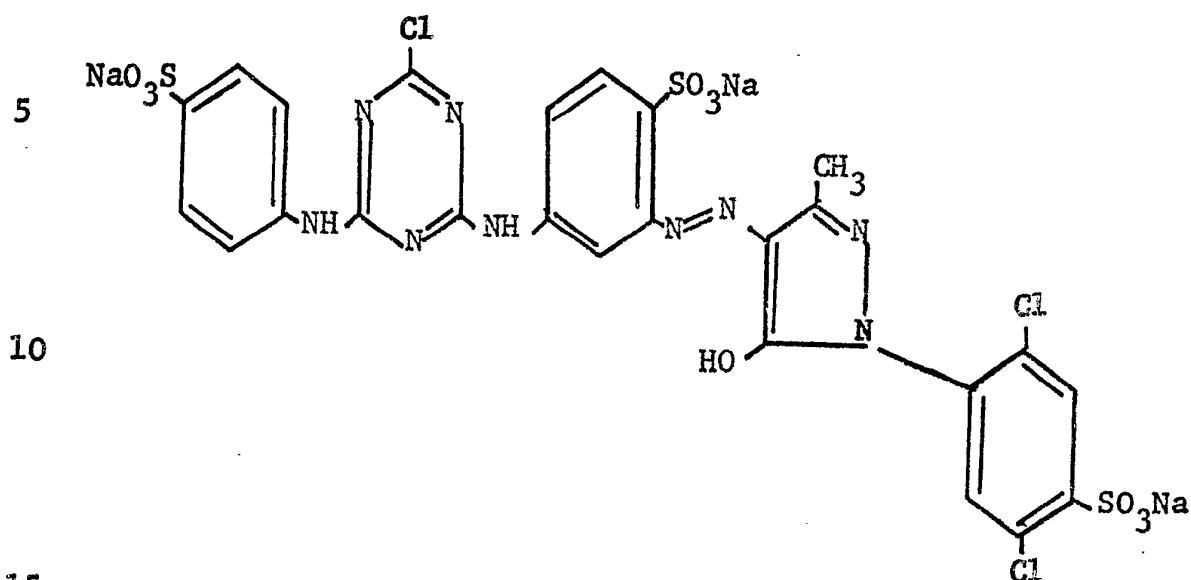
- 50 cm³ d'acétone.

- Soude à 30 %, en quantité suffisante pour amener le pH entre 8,5 et 9,5.

On ajoute, en 2 heures, 10,3 g de CIBACRON[®] JAUNE BRILLANT 3 G-P (CI n° 18972) possédant la structure suivante :

35

Handwritten signature



On maintient le pH entre 8,5 et 9,5 par addition de soude à 30 %.

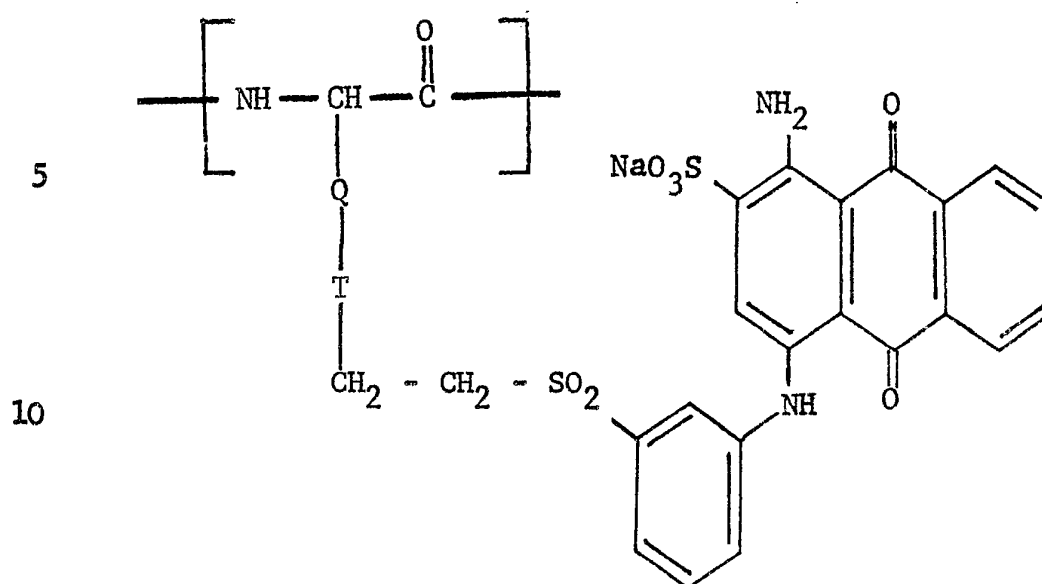
On agite pendant 1 heure à 45°C après l'addition du colorant, puis on laisse en contact pendant une nuit à la température ambiante.

Le mélange réactionnel est ajusté à pH 3 par addition d'acide chlorhydrique concentré. On filtre, on lave abondamment à l'eau, puis on redissout le précipité à pH 7,5 par addition de soude.

Après lyophilisation, on obtient 3 g de kératine colorée sous forme d'une poudre jaune.

EXEMPLE 4

Préparation d'un dérivé protéinique coloré de formule (I), formule dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral de motifs A est d'environ 10 %, $M^{\oplus}$ représente $H^{\oplus}$ et le motif A a pour formule :



15 Q représentant les groupes alkyle, aralkyle ou aryle des aminoacides de la protéine et T représentant NH ou O.

Le dérivé protéinique sur lequel est effectué le greffage est un hydrolysate de gélatine.

20 Ce dérivé protéinique est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 dans lequel l'hydrolysate de kératine est remplacé par de la gélatine ASF ROUSSELOT possédant une teneur en amine de 1,7 méq/g.

Le tableau 1 donne un certain nombre de caractéristiques des dérivés protéiniques colorés obtenus dans les
25 exemples 1 à 4.

TABLEAU 1

Exemple N°	UV H_2O λ_{max}	% Colorant greffé
1	594 nm	61 %
2	517 nm	68 %
3	403 nm	34 %
4	596 nm	62 %

30

EXEMPLE 5

On prépare une lotion de mise en plis ayant la formulation suivante :

- | | | |
|----|---|-------------------|
| | - Composé de l'exemple 1 | 0,1 g |
| 5 | - Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique (90/10) | 1,8 g |
| | - Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (60/40) | 0,4 g |
| | - Alcool éthylique | qs 50° alcoolique |
| 10 | - Triéthanolamine | qs pH 7 |
| | - Eau déminéralisée | qsp 100 g |

Cette lotion de mise en plis est appliquée sur des cheveux bruns. Après séchage et mise en forme, ces cheveux possèdent un reflet cendré.

EXEMPLE 6

On prépare une lotion ayant la formulation suivante :

- | | | |
|----|--|-----------|
| | - Composé de l'exemple 2 | 0,05 g |
| 20 | - Colorant "CI 62045" vendu sous le nom de "Bleu dimacide A 2 BL" par la Société "PCUK" | 0,04 g |
| | - N- β -hydroxyéthylamino-2 hydroxy-5 nitro-benzène | 0,02 g |
| 25 | - Colorant "CI 13065" vendu sous le nom de "Jaune acétacide 4 R extra" par la Société "PCUK" | 0,02 g |
| | - Copolymère acétate de vinyle/vinylpyrrolidone (30/70) | 0,6 g |
| | - Alcool éthylique | 10 g |
| 30 | - Propylèneglycol | 1 g |
| | - Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène | 2 g |
| | - Triéthanolamine | qs pH 7 |
| | - Eau déminéralisée | qsp 100 g |

Ce liquide est appliqué sur une chevelure châtain

foncé. On sèche les cheveux qui présentent alors un reflet acajou cuivré.

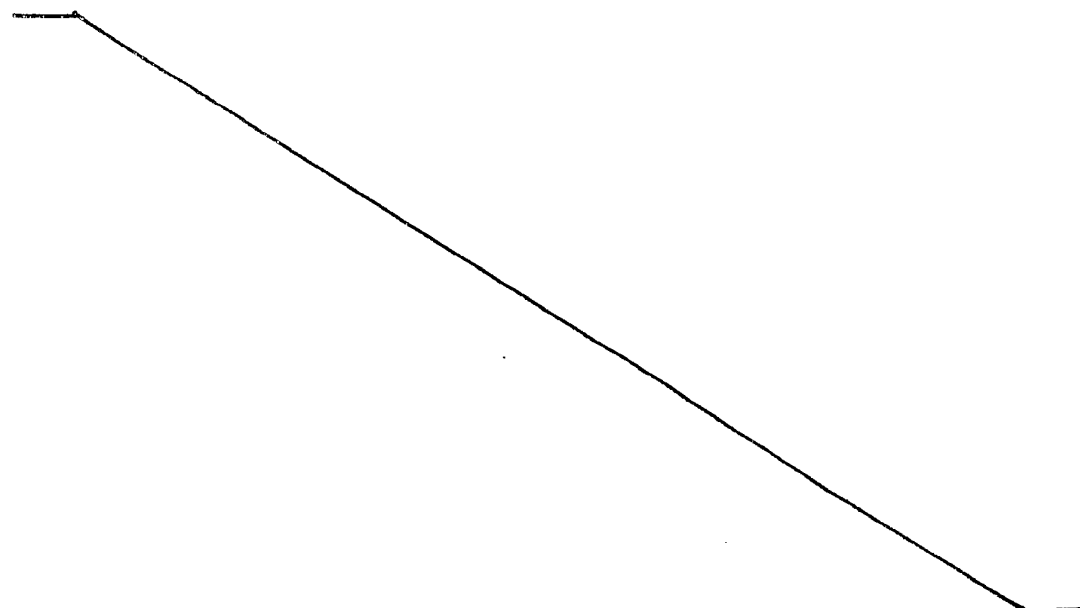
EXEMPLE 7

On prépare une lotion de mise en plis ayant la

- 5 formulation suivante :
- Composé de l'exemple 3 0,05 g
 - N- β -hydroxyéthylamino-2 (di-N',N'- β -hydroxyéthyl-
amino-4') anilino-5 benzoquinone-1,4 0,016 g
 - N-(chloro-2' hydroxyphényl-4')-acétylamino-3 mé-
10 thoxy-6 benzoquinoneimine-1,4 0,024 g
 - N-(chloro-3' méthylamino-4') phényl-uréido-3 mé-
thyl-6 benzoquinoneimine-1,4 0,009 g
 - Copolymère acétate de vinyle /acide crotonique
(90/10) 2,7 g
 - 15 - Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle
(60/40) 0,5 g
 - Alcool éthylique qs 50° alcoolique
 - Triéthanolamine qs pH 7
 - Eau déminéralisée qsp 100 g

20 Cette lotion de mise en plis s'applique sur des
cheveux châtain clair. On obtient alors après séchage une
chevelure à reflet brun acajou.

25




EXEMPLE 8

On prépare un produit de coloration temporaire ayant la formulation suivante :

- Composé de l'exemple 2 0,05 g
- 5 - Colorant "CI 20170" vendu sous le nom de "Brun clair sella acide RF" par la Société "CIBA GEIGY" 0,015 g
- Colorant "CI 62045" vendu sous le nom de "Bleu dimacide A 2 BL" par la Société "PCUK" 0,02 g
- Copolymère acétate de vinyle/vinylpyrrolidone
- 10 (30/70) 0,6 g
- Alcool éthylique 10 g
- Propylène glycol 1 g
- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène 2 g
- 15 - Triéthanolamine qs pH 7
- Eau déminéralisée qsp 100 g

Ce produit de coloration temporaire est appliqué sur une chevelure blond clair. Après séchage, les cheveux possèdent un reflet beige nacré.

20

EXEMPLE 9

On prépare une lotion de mise en forme ayant la formulation suivante :

- Composé de l'exemple 1 0,1 g
- Composé de l'exemple 2 0,05 g
- 25 - Copolymère acétate de vinyle /acide crotonique (90/10) 2,7 g
- Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (60/40) 0,5 g
- Alcool éthylique qsp 50° alcoolique
- 30 - Triéthanolamine qs pH 7
- Eau déminéralisée qsp 100 g

On applique cette lotion de mise en forme sur une chevelure châtain clair. On obtient après séchage un reflet mauve cendré.

35

EXEMPLE 10

On prépare une lotion de mise en plis ayant la composition suivante :

- | | |
|--|-------------------|
| - Composé de l'exemple 2 | 0,1 g |
| 5 - Copolymère acétate de vinyle /acide crotonique (90/10) | 1,8 g |
| - Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (60/40) | 0,4 g |
| - Alcool éthylique | qs 50° alcoolique |
| 10 - Triéthanolamine | qs pH 7 |
| - Eau déminéralisée | qsp 100 g |

Cette composition est une lotion de mise en plis que l'on applique sur cheveux châtain. Après séchage et mise en forme, les cheveux sont nuancés dans un reflet acajou.

15 EXEMPLE 11

On prépare une composition liquide ayant la formulation suivante :

- | | |
|--|-----------|
| - Composé de l'exemple 1 | 0,03 g |
| - Composé de l'exemple 2 | 0,02 g |
| 20 - Colorant "CI 62045" vendu sous le nom de "Bleu dimacide A 2 BL" par la Société "PCUK" | 0,01 g |
| - N-hydroxyéthylamino-2 hydroxy-5 nitro-benzène | 0,01 g |
| - Colorant "CI 13065" vendu sous le nom de "Jaune acétacide 4R extra" par la Société "PCUK" | 0,02 g |
| 25 - Copolymère acétate de vinyle/vinylpyrrolidone (30/70) | 0,6 g |
| - Alcool éthylique | 10 g |
| - Propylène glycol | 1 g |
| - Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène | 2 g |
| 30 - Triéthanolamine | qs pH 7 |
| - Eau déminéralisée | qsp 100 g |

On applique cette composition liquide sur des cheveux blond foncé naturels ou colorés. Après séchage, ces cheveux sont teints dans un reflet cuivrebeige.



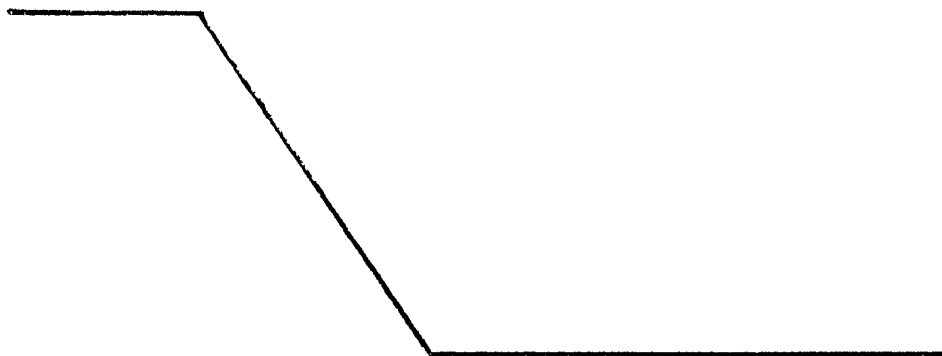
EXEMPLE 12

On prépare la teinture d'oxydation ayant la formulation suivante :

	- Composé de l'exemple 4	0,2 g
5	- Composé de l'exemple 1	0,1 g
	- Paratoluyldiamine	0,35 g
	- Paraaminophénol	0,09 g
	- Résorcine	0,25 g
	- Métaaminophénol	0,1 g
10	- Nonyl phénol oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de "REMCOPAL 334" par la Société "GERLAND"	22 g
	- Nonyl phénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de "REMCOPAL 349" par la Société "GERLAND"	22 g
15	- Butylcellosolve	8 g
	- Propylène glycol	8 g
	- Acide éthylènediamine tétracétique	0,2 g
	- Ammoniaque à 22° Bé	4 cm ³
20	- Bisulfite de sodium à 35° Bé	1 cm ³
	- Eau.....q.s.p.	100 g

Ce liquide est mélangé avec un poids égal d'eau oxygénée à 6 % juste avant la teinture.

25 Appliqué sur une chevelure châtain clair, il lui confère, à température ambiante, après 30 minutes de pose, rinçage et séchage, une couleur blond foncé cendré.



Handwritten signature or mark.

EXEMPLE 13

On prépare le rouge à lèvres ayant la composition suivante :

5	- Composé de l'exemple 2.....	2	g
	- Huile de ricin.....	65	g
	- Lanoline.....	10	g
	- Myristate d'isopropyle.....	5	g
	- Cire d'abeilles.....	6	g
10	- Cire de carnauba.....	3	g
	- Cire de candellila	3	g
	- Ozokérite.....	3	g

Les huiles et corps gras sont chauffés vers 60-65°C et à cette température on disperse la protéine colorée sous vive agitation. Après refroidissement, on obtient un stick de couleur magenta.

EXEMPLE 14

On prépare le fond de teint ayant la composition suivante :

20	- Composé de l'exemple 3.....	1,5	g
	- Composé de l'exemple 2.....	0,1	g
	- Alcools gras de lanoline oxyéthylénés à 20 moles d'oxyde d'éthylène.....	7	g
25	- Triglycérides d'acides gras de coprah.....	30	g
	- Monostéarate de glycérol.....	2	g
	- Huile de silicone.....	1,5	g
	- Alcool cétylique.....	1,5	g
	- Eau.....q.s.p.....	100	g

Les protéines colorées sont dissoutes dans l'eau contenant les émulsionnants (alcools gras de lanoline oxyéthylénés et monostéarate de glycérol).

La phase aqueuse est chauffée vers 80°C ; on ajoute sous vive agitation la phase grasse préalablement chauffée à 80°C. On laisse revenir à température ambiante

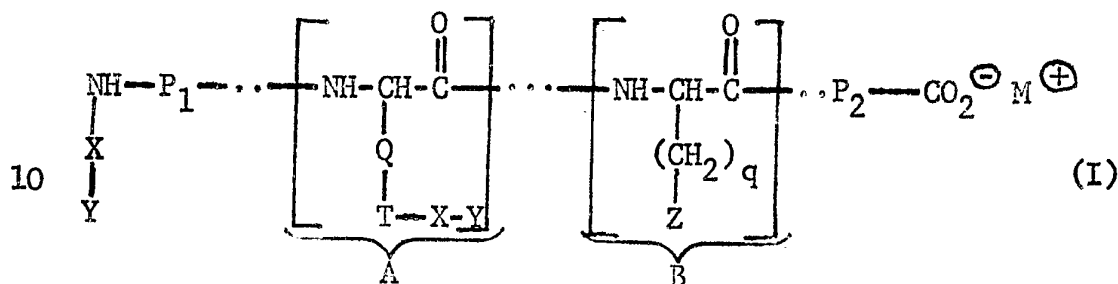
sous agitation modérée.

On obtient un fond de teint s'appliquant facilement et uniformément sur la peau.



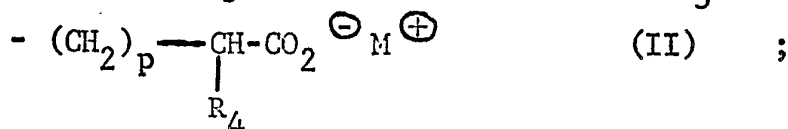
REVENDICATIONS

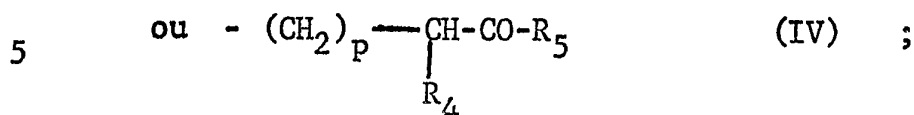
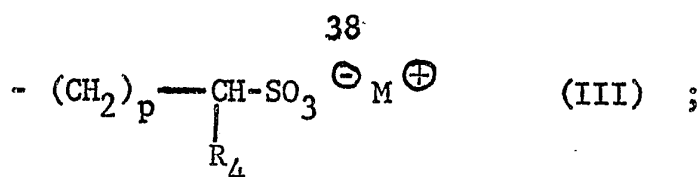
1. Dérivé protéinique chimiquement modifié, caractérisé par le fait qu'il a un poids moléculaire compris entre environ 500 et 50 000 et qu'il répond à la formule générale suivante :



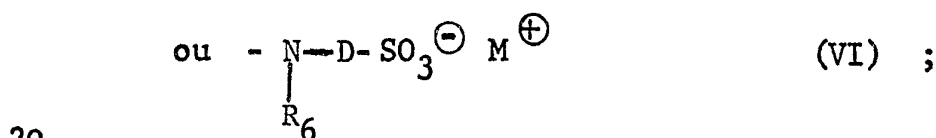
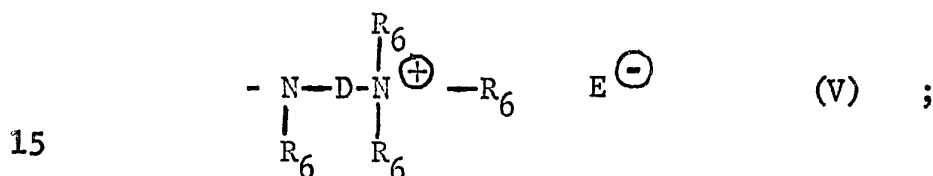
formule dans laquelle :

- Y est un reste d'une molécule colorée ;
- 15 - X est un groupement assurant la liaison chimique entre la molécule colorée et le dérivé protéinique ou bien représente une liaison directe covalente ;
- P₁ et P₂ sont des restes de protéine non acylés et non modifiés chimiquement par addition ou substitution nucléo-
- 20 phile ;
- M⁺ représente H⁺, un cation dérivant d'un métal alcalin ou du magnésium, ou bien N⁺(R₂)₄, formule dans laquelle les radicaux R₂ sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou bien un radical alkyle ou hydroxy-
- 25 alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone ;
- Q est un reste alkyle, aryle ou aralkyle des amino-acides constitutifs de la protéine ;
- T représente O, NH ou, lorsque la protéine contient de la cystéine, S ;
- 30 - Z est :
- . un reste SO₃⁻ M⁺, le cation M⁺ ayant la même signification que ci-dessus ;
- . ou SR₃, formule dans laquelle R₃ représente :





10 formules dans lesquelles le cation $\text{M}^\oplus$ a la même signification que ci-dessus ; p est un nombre entier compris entre 0 et 5 (bornes incluses) ; R_4 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone ; et R_5 représente :



25 formules dans lesquelles D est un groupement alkylène linéaire ou ramifié comportant au total de 2 à 10 atomes de carbone, le cation $\text{M}^\oplus$ ayant la même signification que ci-dessus, les radicaux R_6 étant identiques ou différents et représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant au plus 4 atomes de carbone, $\text{E}^\ominus$ étant un ion halogénure, ou $\text{RCOO}^\ominus$, $\text{RSO}_3^\ominus$ ou $\text{RSO}_4^\ominus$, R représentant un radical hydrocarboné renfermant de 1 à 10 atomes de carbone ;

30 Z ne pouvant représenter $\text{SO}_3^\ominus \text{M}^\oplus$ et SR_3 que lorsque la protéine contient de la cystine ;

. ou encore un reste aminé provenant d'un aminoacide basique de la protéine mono- ou di- substitué par un reste R_3 , R_3 ayant la même signification que ci-dessus ;

q est un nombre entier compris entre 1 et 5 (bornes incluses), sauf que, lorsque Z représente un reste $\text{SO}_3^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$ ou SR_3 , q est nécessairement égal à 1, et la protéine contient de la cystine ;

- 5 - les motifs A représentant de 1 à 70 % en poids du dérivé protéinique ;
- les motifs B représentant de 0 à 15 % en poids du dérivé protéinique.

2. Dérivé protéinique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la protéine à partir de laquelle il est préparé est une protéine issue d'une matière d'origine animale et est prise dans le groupe formé par la kératine, la gélatine, l'albumine de blanc d'oeuf, l'albumine de sang, la caséine et la lactalbumine.

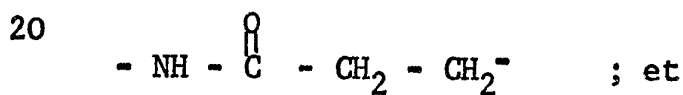
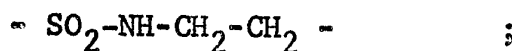
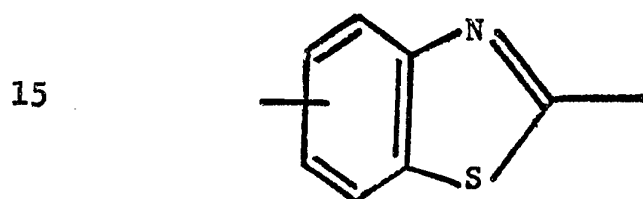
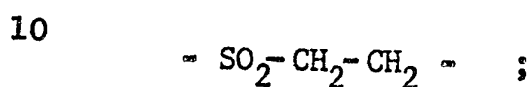
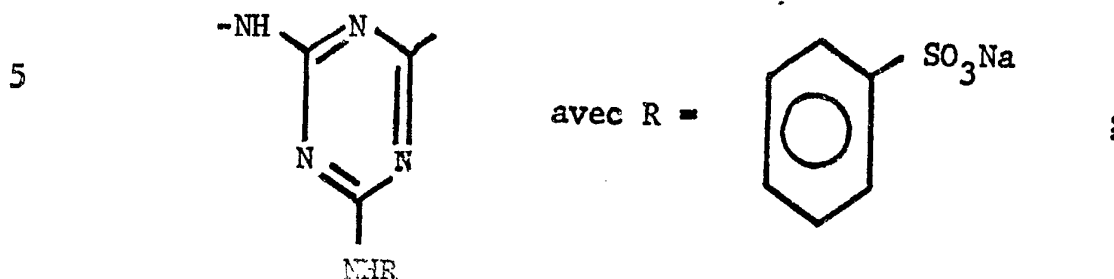
3. Dérivé protéinique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la protéine à partir duquel il est préparé est une protéine issue d'une matière d'origine végétale prise dans le groupe formé par le soja, l'arachide et les graines de coton.

4. Dérivé protéinique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il consiste en un hydrolysate de protéine lequel a été modifié chimiquement après l'hydrolyse qui lui a donné naissance.

5. Dérivé protéinique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le radical Y est un reste d'un colorant azoïque, d'un colorant anthraquinonique, d'un dérivé nitré de la série benzénique ou d'un dérivé de phtalocyanine.

6. Dérivé protéinique selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le radical Y appartient au groupe constitué par les restes des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques ou des dérivés de phtalocyanine correspondant aux formules indiquées dans le "Colour Index" (3ème édition, volume 3, pages 3391 à 3560 (1971) et 3ème édition révisée, volume 6, pages 6265 à 6345 (1975)) sous les

dénominations "reactive", le reste -X- étant alors pris dans le groupe constitué par :



25

7 - Dérivé protéinique selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le radical Y appartient au groupe constitué par les restes des colorants correspondant aux formules indiquées dans le "Colour Index" sous les références :

30

CI 13 245 ("Reactive Yellow 3")

CI 14 824 ("Reactive Red 22")

CI 16 202 ("Reactive Red 23")

CI 17 865 ("Reactive Orange 2")

35

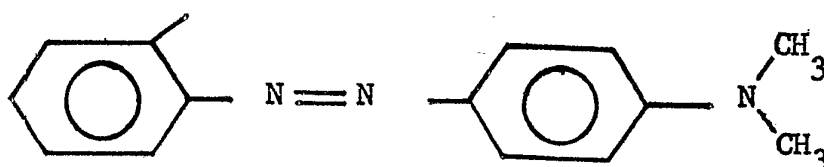
CI 17 756 ("Reactive Orange 7")

- 5 CI 17 757 ("Reactive Orange 16")
 CI 17 910 ("Reactive Red 9")
 CI 18 096 ("Reactive Violet 4")
 CI 18 097 ("Reactive Violet 5")
 CI 18 105 ("Reactive Red 4")
 CI 18 156 ("Reactive Red 12")
 CI 18 157 ("Reactive Violet 2")
 CI 18 159 ("Reactive Red 3")
 10 CI 18 852 ("Reactive Yellow 17")
 CI 18 972 ("Reactive Yellow 2")
 CI 18 990 ("Reactive Yellow 13")
 CI 19 036 ("Reactive Yellow 14")
 CI 61 200 ("Reactive Blue 19")
 CI 61 210 ("Reactive Blue 5")
 15 CI 61 211 ("Reactive Blue 2")
 CI 74 460 ("Reactive Blue 7")
 CI 74 459 ("Reactive Blue 15") .

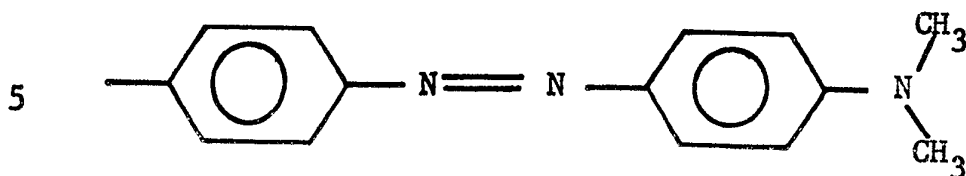
20 8 - Dérivé protéinique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le reste Y provient d'un colorant possédant une fonction acide carboxylique ou une fonction acide sulfonique, le reste -X- associé à l'un ou l'autre de ces deux restes Y étant respectivement

25 $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-}$ ou $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}\text{-}$, et le reste -T- associé représentant NH.

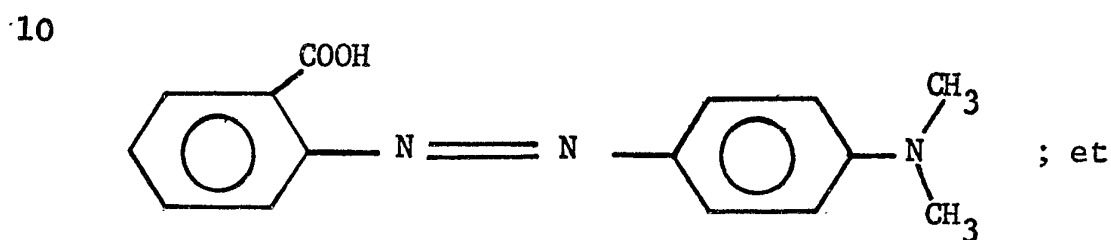
30 9 - Dérivé protéinique selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le reste Y est un reste représenté par la formule :



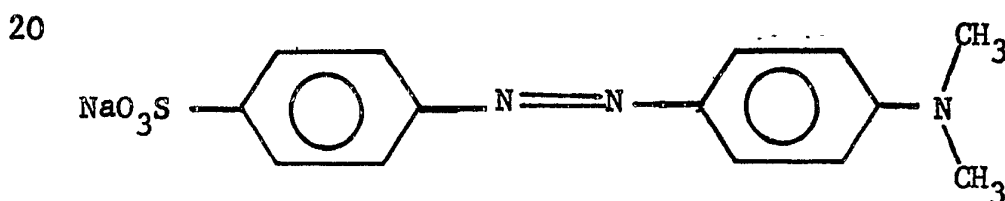
ou bien un reste représenté par la formule :



et provient respectivement des colorants :

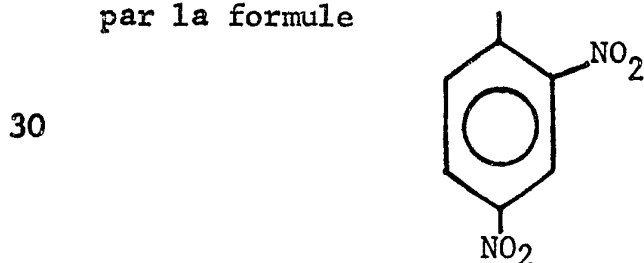


15 CI 13 020 ("CI Acid Red 2")



25 CI 13 025 ("CI Acid Orange 52").

10 - Dérivé protéinique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que Y est représenté par la formule



le reste -X- associé étant représenté par une liaison directe, et le reste -T- associé, par NH.

35 11 - Dérivé protéinique selon l'une des revendica-



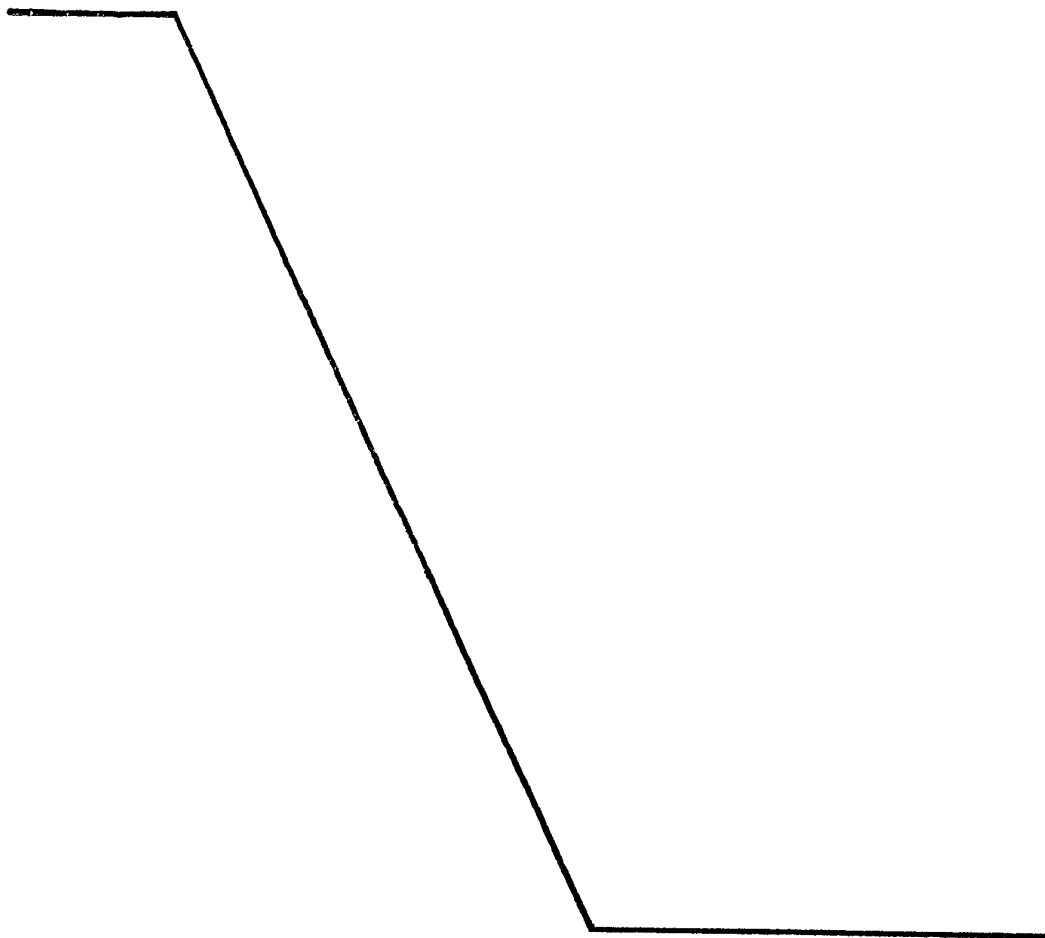
tions 1 à 10, caractérisé par le fait qu'il a un poids moléculaire compris entre 5 000 et 30 000.

5 12 - Dérivé protéinique selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que, lorsque le substituant Z représente SR_3 , R_3 correspond à l'une des formule (II) ou (IV), R_4 est un atome d'hydrogène et p est égal à 0.

10 13 - Procédé de préparation du dérivé protéinique tel que défini à l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que :

- éventuellement en premier lieu, on soumet la protéine de départ à une hydrolyse acide ou enzymatique, de manière que le poids moléculaire de l'hydrolysate obtenu soit compris entre environ 500 et 50 000 ;

15 - en second lieu, on réalise le greffage chimique sur la



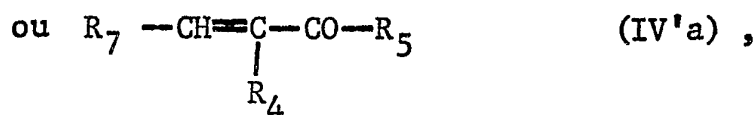
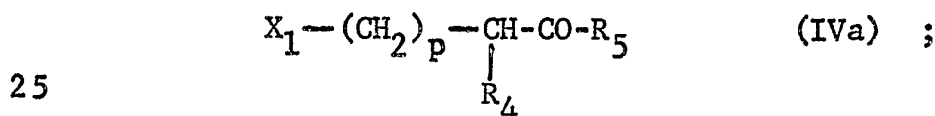
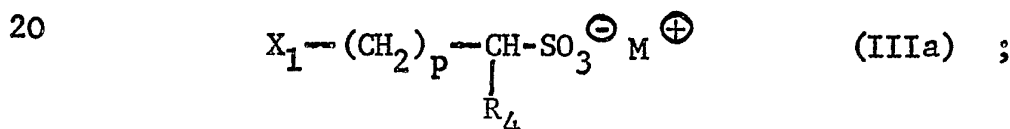
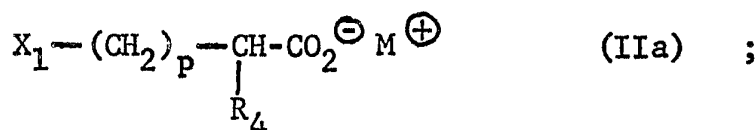
Handwritten signature or initials.

molécule de protéine éventuellement hydrolysée de restes de molécules colorées, en faisant réagir sur la totalité ou sur une partie des groupements amino, alcool ou thiol de la protéine éventuellement hydrolysée, un ou plusieurs composés
 5 répondant à la formule suivante :



formule dans laquelle Y a la même signification qu'à la revendication 1, et X' représente un groupe réactif contenant un ou plusieurs nucléofuges ou bien une ou plusieurs doubles
 10 liaisons activées ;

- en troisième lieu, éventuellement, et dans le cas où il reste des fonctions amine disponibles après le greffage chimique des molécules colorées, on procède à une phase de N-alcoylation au moyen d'un agent d'alcoylation répondant à
 15 l'une des formules suivantes :



30 formules dans lesquelles X_1 représente un atome d'halogène, $M^{\oplus}$, R_4 , R_5 et p ont les significations données à la revendication 1, et R_7 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone ;

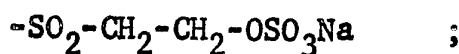
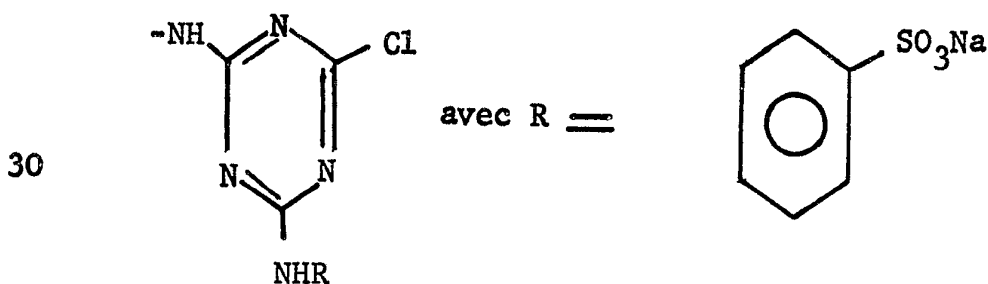
- en quatrième lieu, éventuellement, et dans le cas
 35 où la protéine utilisée contient de la cystine, ou bien on

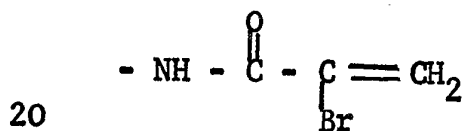
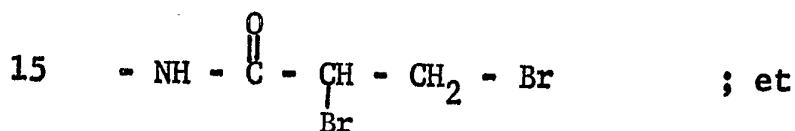
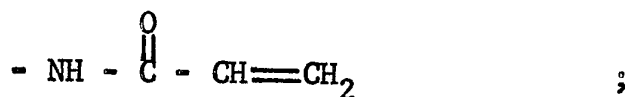
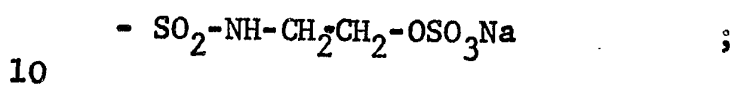
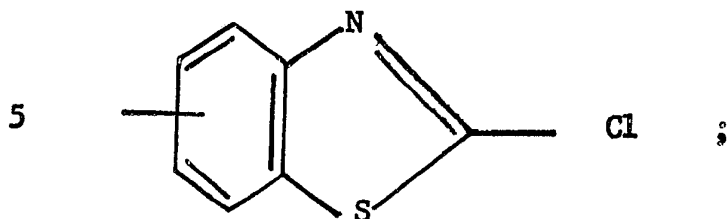
oxyde tout ou partie des ponts disulfure des groupements cystine de la protéine ayant subi le (ou les) traitement(s) précédent(s), de façon à obtenir des groupements acides $-SO_3H$, cette oxydation étant suivie ou non d'une salification des groupements acides- $-SO_3H$ précités ; ou bien on réduit tout ou partie des ponts disulfure des groupements cystine de la protéine ayant subi le (ou les) traitement(s) précédent(s), de façon à obtenir des groupements thiol $-SH$, cette réduction étant suivie d'une S-alcoylation au moyen d'un agent d'alcoylation répondant à l'une des formules (IIa), (IIIa), (IVa) et (IV'a) définies ci-dessus.

14 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le reste Y est un reste d'un colorant azoïque, d'un colorant anthraquinonique, d'un dérivé nitré de la série benzénique, ou d'un dérivé de phthalocyanine.

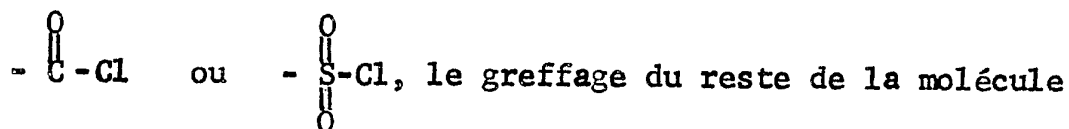
15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le reste Y appartient au groupe constitué par les restes des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques ou des dérivés de phthalocyanine correspondant aux formules indiquées dans le "Colour Index" (3ème édition, volume 3, pages 3391 à 3560 (1971) et 3ème édition révisée, volume 6, pages 6265 à 6345 (1975)) sous les dénominations "reactive", le reste X' étant alors pris dans le groupe constitué par :

25





16 - Procédé selon la revendication 13, pour l'obtention d'un composé de formule (I) dans lequel les restes Y et X sont tels que définis à l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé par le fait que le reste X' représente respectivement :



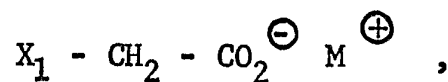
30 colorée conduisant à la formation respectivement d'un amide ou d'un sulfonamide.

17 - Procédé selon la revendication 13, pour l'obtention d'un composé de formule (I) dans lequel les restes Y et X sont tels que définis à la revendication 10, caractérisé par le fait que le reste X' représente Cl ou F,



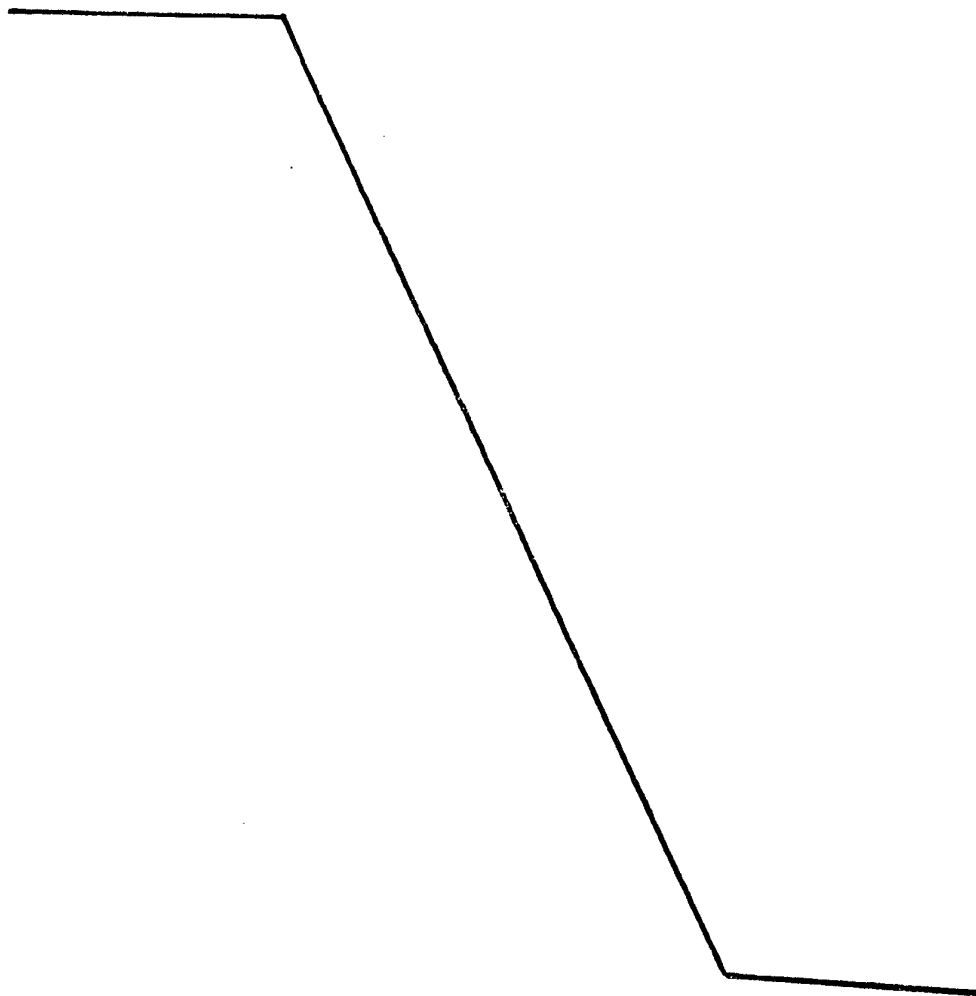
le greffage du reste de la molécule colorée s'effectuant sur les fonctions amino de la chaîne protéinique.

18 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé par le fait que l'agent de S- ou de N-alcoylation utilisé répond à la formule suivante :



formule dans laquelle X_1 et $M^{\oplus}$ ont les significations indiquées à la revendication 13.

19 - Procédé selon l'une des revendications 13 à 18, caractérisé par le fait que l'oxydation de la quatrième étape éventuelle est effectuée en milieu acide par de l'eau oxygénée ou un peracide.



Handwritten signature or mark.

20. Composition colorante destinée à la coloration des supports kératiniques tels que les cheveux et les ongles, caractérisée par le fait qu'elle contient, en présence d'un support cosmétiquement acceptable, une quantité efficace
5 d'au moins un dérivé protéinique tel que défini à l'une des revendications 1 à 12.

21. Composition colorante destinée à être appliquée sur le revêtement cutané, caractérisée par le fait qu'elle contient, en présence d'un support cosmétiquement acceptable,
10 une quantité efficace d'au moins un dérivé protéinique tel que défini à l'une des revendications 1 à 12.

22. Composition colorante selon l'une des revendications 20 et 21, caractérisée par le fait que le (ou les) dérivé(s) protéinique(s) de formule (I) est (ou sont) solu-
15 bilisé(s) dans un solvant choisi dans le groupe constitué par l'eau, les monoalcools ou les polyols inférieurs et les solutions hydroalcooliques, ou bien est (ou sont) dispersé(s) dans un support non-aqueux.

23. Composition selon l'une des revendications 20
20 et 22, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,005 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, du (ou des) composé(s) de formule (I).

24. Composition selon la revendication 23, caracté-
risée par le fait qu'elle contient de 0,02 % à 8 % en poids
25 par rapport au poids total de la composition, du (ou des) composé(s) de formule (I).

25. Composition selon l'une des revendications 20 et 22 à 24, caractérisée par le fait que son pH est compris entre 5 et 11.

30 26. Composition selon la revendication 25, caracté- risée par le fait que son pH est compris entre 6 et 10.

27. Composition selon l'une des revendications 20 et 22 à 26, utilisée en coloration directe, caractérisée par le fait qu'elle renferme, outre le (ou les) composé(s)
35 de formule (I), des colorants directs choisis parmi les



colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, les colorants nitrés de la série benzénique, les 2,5 - diaminoquinones, les indophénols, les indoanilines et les indamines.

5 28. Composition selon l'une des revendications 20 et 22 à 26, utilisée en coloration d'oxydation, caractérisée par le fait qu'elle renferme, outre le (ou les) composé(s) de formule (I), des précurseurs de colorants d'oxydation choisis parmi les précurseurs de type "para",
10 les précurseurs du type "ortho" et les coupleurs choisis parmi les m-diamines, les m-aminophénols, les m-diphénols et les phénols.

 29. Composition selon l'une des revendications 20 et 22 à 28, caractérisée par le fait qu'elle renferme des
15 agents d'alcalinisation ou d'acidification et/ou des agents d'oxydation et/ou des solvants et/ou des polymères et/ou des produits traitants à caractère cationique et/ou des amides et/ou des épaississants et/ou des agents tensio-actifs et/ou des additifs habituellement utilisés en cosmétique capillaire tels que des filtres solaires, des azurants optiques, des anti-oxydants, des séquestrants, des parfums.

 30. Composition selon l'une des revendications 21 et 22, caractérisée par le fait que le (ou les) dérivé(s) protéinique(s) de formule (I) sont présents dans des proportions en poids comprises entre 0,01 et 10 % par rapport au
25 poids total de la composition.

 31. Composition selon l'une des revendications 21, 22 et 30, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un adjuvant choisi parmi les pigments minéraux ou organiques,
30 les corps gras tels que les cires et les huiles minérales, végétales ou organiques, les glycols, les polyéthylène glycols, les propylène glycols, les monoalcalnolamides, les polymères non colorés, les filtres U.V., les parfums, les agents anti-oxydants, les conservateurs, les charges minérales ou
35 organiques.



- 32 - Composition selon l'une des revendications 20 à 31, caractérisée par le fait qu'elle se présente en solution sous forme de lotion, de laque, en émulsion sous forme de crème ou de lait, sous forme de gel, sous
- 5 forme de stick, de dispersion ou de poudre, ou bien qu'elle est conditionnée en aérosol.

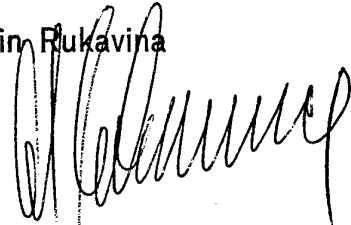
Dessins : planches

53 pages dont 1 page de garde
36 pages de description
14 pages de revendication
1 abrégé descriptif

Luxembourg, le 14 OCT. 1983

Le mandataire :

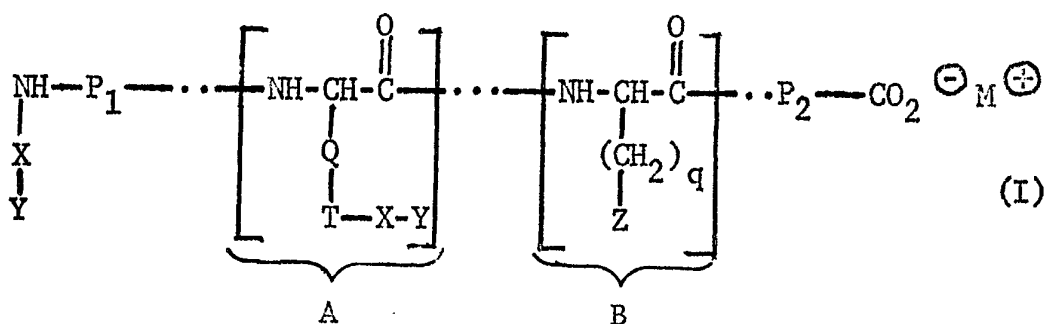
Me Alain Rukavina



Abrégé

DERIVE PROTEINIQUE COMPORTANT, EN GREFFAGE, DES RESTES DE MOLECULES COLOREES, SON PROCEDE DE PREPARATION ET COMPOSITIONS LE CONTENANT.

Ce dérivé protéinique constitue une substance active dans des compositions colorantes destinées à la coloration de supports kératiniques tels que les cheveux ou bien destinées à être appliquées sur le revêtement cutané. Il a un poids moléculaire compris entre 500 et 50 000 et il répond à la formule générale :



Y = reste d'une molécule colorée ; X = groupement assurant la liaison chimique entre la molécule colorée et le dérivé protéinique ou liaison directe covalente ; P₁, P₂ = restes de ce dernier non modifiés ; M[⊕] = H[⊕], cation métallique, N[⊕] (R₂)₄ ; Q = reste des amino-acides de la protéine ; T = O, NH, S ; Z = SO₃[⊖] M[⊕], reste obtenu par N- ou S- alcoylation ; q compris entre 1 et 5 ; R₂ = H, alkyle ou hydroxy-alkyle.