

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 80 20720

Se référant : au brevet d'invention n° 79 24627 du 3 octobre 1979.

(54)

Procédé et composition pour la coloration de substances renfermant de la kératine.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 09 B 67/18; A 61 K 7/042; D 06 P 3/14.

(22)

Date de dépôt 26 septembre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 2-4-1982.

(71)

Déposant : SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE, résidant en France.

(72)

Invention de : Jean-Marie Cotte et Philippe Potin.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Armand Kohn,
5, av. Foch, 92380 Garches.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente invention apporte un perfectionnement au procédé et à la composition pour la coloration de substances ou tissus renfermant de la kératine, et en particulier pour le bronzage de la peau.

5 Dans le brevet principal, on a décrit un procédé qui consiste à appliquer aux matières kératiniques, simultanément ou successivement, une solution d'agent de coloration comportant des fonctions aldéhyde ou/et cé-
tone, et une solution d'acide aminé. Ce dernier est de
10 préférence un sulfoxyde dérivé d'un amino-acide dont la molécule porte un ou plusieurs atomes de soufre. La composition, suivant le brevet principal, est constituée par un ensemble de deux solutions ou dispersions séparées, dont l'une renferme l'agent de coloration et l'autre un
15 ou plusieurs acides aminés.

Le perfectionnement suivant la présente Première Addition permet une conservation bien meilleure des compositions destinées à la coloration ; il évite l'altération des agents de coloration et le dégagement d'une odeur par les acides aminés, il se traduit d'ailleurs par
20 une coloration plus rapide et plus intense des substances kératiniques traitées avec ces compositions.

L'invention résulte de la constatation que, tant les agents de coloration aldéhydiques ou cétoniques,
25 que les amino-acides, se conservent le mieux en milieu faiblement acide, tandis que le pH préféré pour leur réaction est d'au moins 7.

Le nouveau procédé consiste donc à conserver les réactifs sous la forme de solutions à pH inférieur à
30 6,5 et de préférence au-dessous de 5, mais de les mélanger avec une substance basique, au moment de l'emploi, de façon à ce qu'ils se trouvent à ce moment là dans un pH supérieur à 6,5, notamment entre 6,5 à 8,5, de préférence entre 7 et 8.

35 Les acides aminés peuvent être conservés en mi-

lieu de pH 5, tandis que pour les agents de coloration il est préférable de ne pas dépasser le pH 4.

Lorsque le pH, pendant la conservation, est suffisamment bas, les deux sortes de réactifs, c'est-à-dire agents de coloration aldéhydiques ou/et cétoniques et acides aminés peuvent coexister dans la même solution, sans réagir. Ainsi, à des pH ne dépassant pas 4, il est possible de conserver une solution renfermant à la fois l'agent de coloration et l'acide aminé, sans que cette solution se colore ; il suffit de la mélanger avec une solution basique, juste avant son application à la matière à traiter, telle que peau, cheveux, fourrure, etc., ou bien sur cette matière même, pour obtenir la coloration voulue.

Il en résulte une forme d'exécution avantageuse de l'invention : une solution de l'agent de coloration, renfermant de l'acide aminé, est conservée après l'ajustement de son pH à une valeur ne dépassant pas 4, de préférence de 2 à 4, ou mieux de 3 à 3,9, mais le pH de cette solution est amené à 6,5-8,5, de préférence 7 à 8, au moment de l'emploi. La composition préférée, suivant l'invention, est ainsi constituée par deux solutions séparées, l'une renfermant l'agent de coloration ou co-réactif et l'acide aminé, de pH ne dépassant pas 4, la seconde étant une solution basique de concentration et en quantité telles que son mélange avec la première conduise à un pH d'au moins 7, ou mieux de 7 à 8.

Une forme d'exécution préférée de l'invention consiste à utiliser deux solutions conservées séparément : I - mélange de co-réactif et de sulfoxy-amino-acide dans l'eau à pH ne dépassant pas 4, et II - une solution basique pour être mélangée avec la solution I, au moment de l'emploi, la solution résultante devant avoir un pH d'au moins 7, de préférence 6,5 à 8,5.

On réalise ainsi un procédé et une composition perfectionnés, inattendus vis-à-vis de la technique connue.

3

En effet, à en croire l'art antérieur, notamment le brevet français n° 1 252 400, des agents de coloration, tels que glycéraldéhyde, dihydroxy-acétone ou glycolaldéhyde, pouvaient être employés avec des composés contenant de
5 l'azote, par exemple des acides aminés, à condition que le pH de la solution soit de 4 à 6. Or, avec ces pH la réaction étant lente, on ne peut pas obtenir une coloration rapide ; mais on ne peut non plus conserver la solution, puisque la réaction se produit en un certain nombre d'heures.

10 D'autre part, le brevet US n° 2 948 657 préconise l'emploi de compositions renfermant certaines dicétones et des amino-acides inférieurs, en milieu aqueux de pH 7,5 à 8,5, pour la coloration de la peau. En réalité de telles solutions doivent être utilisées dès leur préparation,
15 car leur conservation est difficile, surtout lorsque les dicétones sont linéaires. Par son mode de conservation à pH inférieur à 6,5, et de préférence au-dessous de 4, la présente invention apporte un progrès technique sensible sur le procédé de ce brevet américain.

20 Les agents colorants aldéhydiques ou/et cétoniques, et les amino-acides, ainsi que leurs proportions utilisables selon l'invention ont été définis dans la description du brevet principal, il n'y a donc plus lieu de les décrire ici ; on notera seulement que l'invention peut être
25 appliquée, de façon générale, aux différents agents colorants et adjuvants de la technique antérieure.

En ce qui concerne la solution basique, qui constitue la seconde solution de la composition selon l'invention, elle peut être aqueuse, alcoolique, hydroalcoolique
30 ou contenir un autre solvant miscible à l'eau ; la ou les bases qu'elle renferme sont minérales ou organiques, par exemple soude, potasse, carbonate ou/et bicarbonate de Na ou de K, phosphate, borate, acétate, citrate, etc. de métal alcalin, ammoniacque, diéthanolamine, triéthanolamine
35 ou autres.

La concentration en base de cette seconde solution n'est pas critique, mais il est pratique qu'elle soit de l'ordre de 0,1 à 2 moles par litre. Sa quantité est calculée de façon à ce que son mélange avec la solution active, acide, conduise à un pH résultant de 6,5 à 8,5.

L'invention est illustrée non limitativement par les exemples qui suivent.

EXEMPLE 1

On prépare une solution I aqueuse à 0,72 mole de méthionine par litre, à pH ajusté à 3,5 par addition d'acide chlorhydrique ; dans cette solution on dissout, par litre, 1,6 mole de dihydroxy-acétone (DHA). D'autre part, on prépare une solution II de 0,5 mole de phosphate monopotassique avec 0,41 mole de NaOH, par litre. La solution I reste stable tant qu'elle n'est pas neutralisée. Au moment de l'emploi, on mélange les solutions I et II, de façon à obtenir un mélange à pH 7,45 ; ce mélange contient 2,22 moles de cétone par mole d'acide aminée. Le mélange est maintenu à 32°C et l'évolution de sa teinte est suivie par la mesure de la densité optique après des temps s'échelonnant entre 24 et 96 heures. Comme le complexe coloré ne présente pas de maximum dans le domaine visible, les mesures sont effectuées dans l'ultraviolet très proche, à 420nm, sur le mélange suspendu, dilué au 1/10.

Le tableau ci-après donne les densités optiques trouvées pour les différents mélanges ; ce sont les moyennes de 3 ou 4 mesures. Dans la colonne verticale des résultats après 3 h, on a porté les densités optiques mesurées sur le mélange non dilué, tandis que les autres colonnes concernent les liquides dilués au 1/10. M désigne le mélange dans lequel l'acide-amino est de la méthionine.

S correspond au mélange dont l'acide-amino est le sulfoxyde de méthionine.

AA désigne le mélange des 16 acides-amino présents dans

la couche conjonctive du derme, c'est-à-dire un ensemble d'acides aminés, dans lequel prédominent la sérine et la citrulline (composition déterminée par Spier et Pascher).

5	Pur	Dilué au 1/10			
	3h	24h	48h	72h	96h
M	0,035	0,14	0,24	0,34	0,30
S	0,067	0,21	0,39	0,47	0,48
AA	0,065	0,16	0,27	0,37	0,37

On voit que la sulfoxyde de méthionine (ligne S) ajouté à de la dihydroxy-acétone fait évoluer la coloration du mélange plus rapidement que le font les acides aminés naturels (AA), et il conduit à une intensité finale grandement plus élevée : densité optique 0,47 après 72 h au lieu de 0,37.

15 EXEMPLE 2

Des essais d'application sur peau de sujets volontaires ont été effectués avec les deux crèmes suivantes, dont les compositions sont indiquées en poids.

Crème 1

20	I	{ Monodipalmito stéarate de polyoxyéthylène glycol ("Tefose 1500")	6
		{ Acide stéarique	1
		{ Alcool cétylique	2
		{ Glycérides oléiques polyoxyéthylènes	5
		{ Myristate d'isopropyle	<u>5</u>
25			19

30	II	{	Conservateur : ester de l'acide parahydroxybenzoïque	0,15
			Sulfoxyde de méthionine	4,3
			Eau	<u>65,5</u>
			HCl en quantités suffisante pour pH:3,5	69,95

La solution aqueuse II est introduite dans la dispersion grasse I sous agitation modérée, après que toutes deux ont été portées à 70°C. On ajoute ensuite, dans la crème terminée et refroidie, 1,5 partie de dihydroxy-acétone (DHA).

Crème 2

I Acide stéarique ... 19 + Eau 55

5 II { Potasse en pastilles 2 }
 { Soude en pastilles . 0,8 } pour pH = 9; Eau .. 13

III Glycérine10

Dans la suspension I, maintenue à 70° sous agitation modérée, on introduit progressivement la solution
 10 basique II, puis la glycérine III. L'ensemble, refroidi à la température ambiante, présente un pH de 9. Par étalement sur la peau d'un volume équivalent de chacune de ces crèmes 1 et 2, on obtient un mélange dont le pH est compris entre 7 et 8. Ainsi, procède-t-on sur la peau de
 15 10 patients bénévoles, à raison de 7,5 mg par cm². Sur des zones témoins, on étend seulement une crème 3 de pH 7 qui contient de l'agent de coloration (DHA), sans acide aminé.

Les résultats de ces essais sont les mêmes que ceux du
 20 Tableau, page 8 du brevet principal, sauf que les temps d'apparition de la coloration sur les zones II, c'est-à-dire là où on a appliqué les crèmes 1 et 2, sont de 10 à 15 minutes plus courts. Les zones I ont été enduites seulement de la crème 3, exempte d'acide aminé.

25 EXEMPLE 3

La crème 2 de l'exemple 2 est remplacée par la crème suivante :

I Acide stéarique 20 + Triéthanolamine 0,5 + Eau 41
 30 II { Potasse en pastilles 0,77 + Soude en pastilles 0,27
 { + Eau 21
 III { Sorbitol 6 + Glycérine 3,5 + Eau (Quantité suffisante 100)

35 Les phases I, II et III sont mélangées dans le même or-

dre et dans les mêmes conditions que pour la préparation de la crème de l'exemple 2. Le mélange de ces deux crèmes étalées sur la peau, en volumes sensiblement égaux, présente un pH compris entre 7 et 8.

- 5 Les résultats sont semblables à ceux de l'exemple 2.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la coloration d'une substance ou d'un tissu renfermant de la kératine au moyen d'un agent de coloration à fonction aldéhyde ou cétone, en présence d'un amino-acide, en milieu de pH supérieur à 6,5, caractérisé en ce que l'agent de coloration et l'acide aminé ont été conservés en solution ou dispersion à pH inférieur à 6,5 de préférence inférieur à 5 ou, mieux, ne dépassant pas 4, et que leur pH est amené à une valeur supérieure à 6,5, de préférence entre 6,5 et 8,5, seulement au moment de l'emploi.

2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel l'agent de coloration est conservé sous la forme d'une solution aqueuse dont le pH ne dépasse pas 4.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide aminé est conservé sous la forme d'une solution aqueuse à pH inférieur à 5.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de coloration et l'acide aminé sont conservés dans une même solution aqueuse de pH 2 à 4, en particulier de 3 à 3,9.

5. Procédé suivant une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'élévation du pH au-dessus de 6,5, au moment de l'emploi, est effectuée au moyen d'une solution basique mélangée à la solution de l'agent de coloration et à celle de l'acide aminé juste avant le traitement de la substance kératinique ou sur cette substance même.

6. Composition pour la coloration d'une substance ou d'un tissu renfermant de la kératine, qui comprend une solution aqueuse d'agent de coloration à fonction aldéhyde ou cétone et un acide aminé, caractérisée en ce

qu'elle est formée par deux solutions séparées : I- la première, de pH inférieur à 6,5, contenant l'agent de coloration et l'acide aminé, II- la seconde étant une solution basique, en quantité telle et de pH tel que son
5 mélange avec la première conduise à un pH supérieur à 6,5, de préférence de 7 à 8.

7. Composition suivant la revendication 6, dont la solution I renferme une dicétone aliphatique et un sulfoxy aminoacide, caractérisé en ce que cette solution
10 présente un pH ne dépassant pas 4, de préférence de 2 à 4, tandis que la solution II contient une base alcaline, un sel basique alcalin, de l'ammonium ou une base organique, de préférence à raison de 0,1 à 2 moles par litre.