

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

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

**2 553 285**

②1 N° d'enregistrement national :

**84 15460**

⑤1 Int Cl\* : A 61 K 7/13.

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 9 octobre 1984.

③0 Priorité : LU, 14 octobre 1983, n° 85.047.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
 demande : BOPI « Brevets » n° 16 du 19 avril 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
 rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société anonyme dite : L'OREAL, so-  
 ciété de droit français. — FR.*

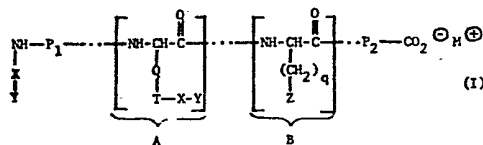
⑦2 Inventeur(s) : Serge Forestier, Gérard Malle, Alex Junino  
 et Gérard Lang.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jacques Peuscet.

⑤4 Compositions cosmétiques colorantes contenant des dérivés protéiniques qui comportent, en greffage, des restes  
 de molécules colorées.

⑤7 Ces compositions colorantes sont destinées à la coloration de supports kératiniques tels que les cheveux ou bien destinées à être appliquées sur le revêtement cutané. Elles renferment, comme substance active, au moins un dérivé protéinique ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 50 000 et répondant 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; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> = restes de ce dernier non modifiés; M<sup>⊖</sup> = H<sup>⊖</sup>, cation métallique, N<sup>⊖</sup>(R<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; Q = reste des amino-acides de la protéine; T = O, NH, S; Z = SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>M<sup>⊖</sup>, reste obtenu par N- ou S- alcoylation; q compris entre 1 et 5; R<sub>2</sub> = H, alkyle ou hydroxyalkyle.

**FR 2 553 285 - A1**

D

**COMPOSITIONS COSMETIQUES COLORANTES CONTENANT DES DERIVES  
PROTEINIQUES QUI COMPORTENT, EN GREFFAGE, DES RESTES DE  
MOLECULES COLOREES.**

La présente invention se rapporte à des compositions cosmétiques colorantes qui renferment, comme substance active, au moins un dérivé protéinique qui a été chimiquement modifié de manière à présenter des restes de molécules colorées, qui sont greffés sur la chaîne protéinique.....  
.....On entend ici par "molécules colorées" des molécules porteuses de groupements chromophores ou chromogènes. Les compositions colorantes selon l'invention 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.

Des dérivés protéiniques colorés ont déjà été décrits dans la littérature, mais ils n'ont jamais été présentés comme substances actives dans des compositions cosmétiques colorantes. Le brevet français n° 1 310 583 décrit des substances obtenues par greffage de molécules colorées sur des protéines, en particulier sur la caséine, ces substances étant utilisées pour la coloration de masses de viscoses, comme pigments ou pour la coloration de résines synthétiques.

On connaît déjà un grand nombre d'hydrolysats de protéine, qui présentent des propriétés intéressantes 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 Société déposante a constaté que des dérivés protéiniques, comportant, en greffage, des restes de molécules colorées présentaient de bien meilleures propriétés que celles

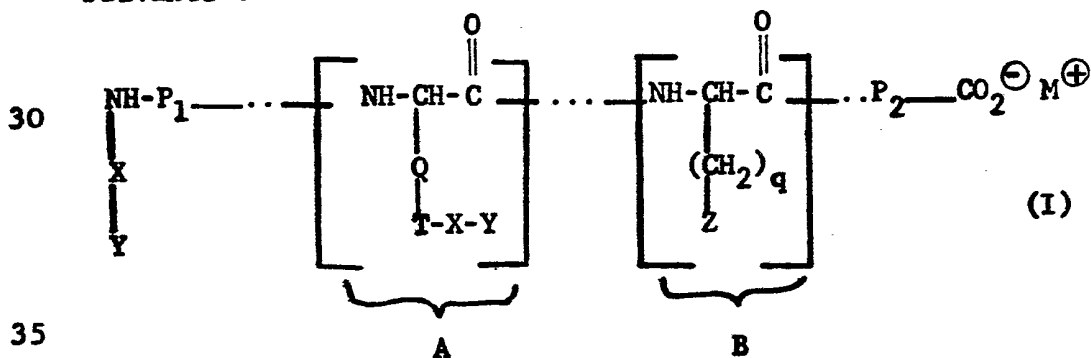
## 2

auxquelles on pouvait s'attendre, puisque en plus d'une part, de leur effet de traitement, dû à la présence des chaînes polymériques des protéines, et, d'autre part, de leur effet de coloration, dû à la présence des molécules greffées, on a observé les propriétés cosmétiques intéressantes suivantes :

- 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,
- dans les milieux non aqueux où les protéines colorées sont 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.

Il en résulte que l'utilisation des compositions cosmétiques colorantes selon l'invention, dont les substances actives sont constituées par des chaînes polymériques naturelles sur lesquelles sont greffées des molécules colorées, est plus agréable que celle des compositions comportant des polymères synthétiques à greffages colorants.

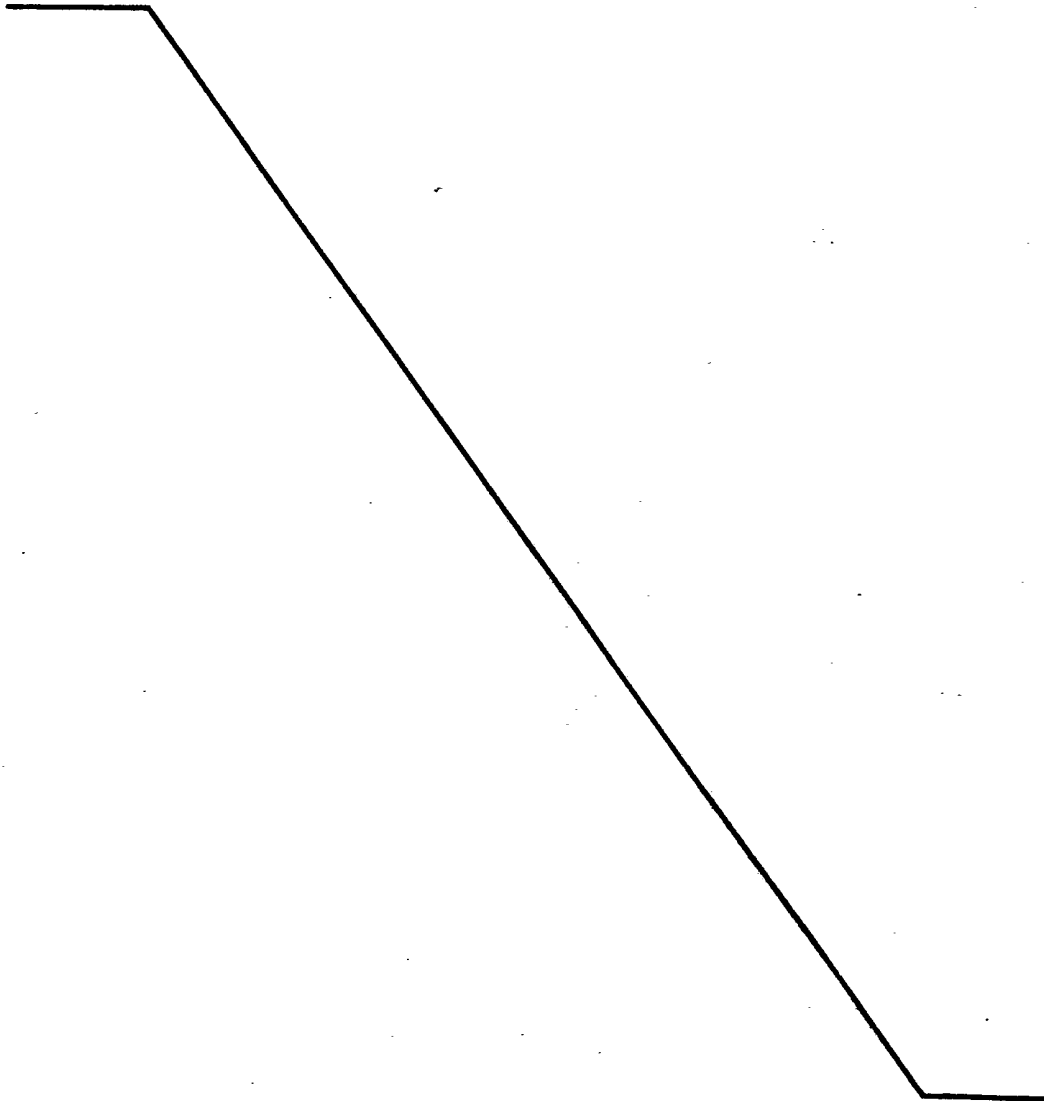
La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique colorante, caractérisée par le fait qu'elle contient, en présence d'un support cosmétiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un dérivé protéinique, chimiquement modifié, présentant un poids moléculaire compris entre environ 500 et 50 000 et répondant à la formule générale suivante :



3

formule dans laquelle :

- Y est un reste d'une molécule colorée ;
  - X est un groupement assurant la liaison chimique entre la molécule colorée et le dérivé protéinique, ou bien
- 5 représente une liaison directe covalente ;
- P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> sont des restes de protéine non acylés et non modifiés chimiquement par addition ou substitution nucléophile ;
  - M<sup>⊕</sup> représente H<sup>⊕</sup>, un cation dérivant d'un



4

métal alcalin ou du magnésium, ou bien  $N^{\oplus} (R_2)_4$ , 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 ;

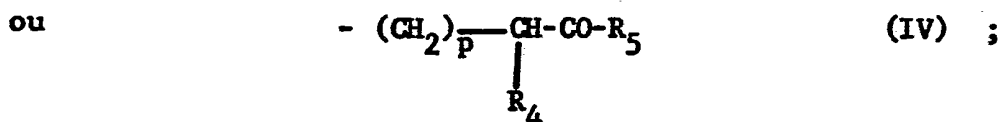
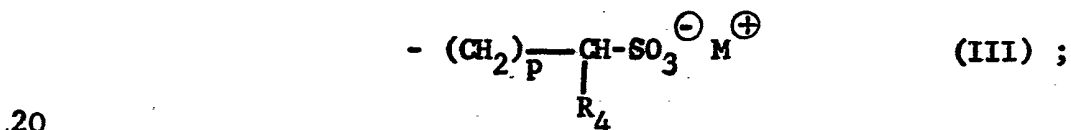
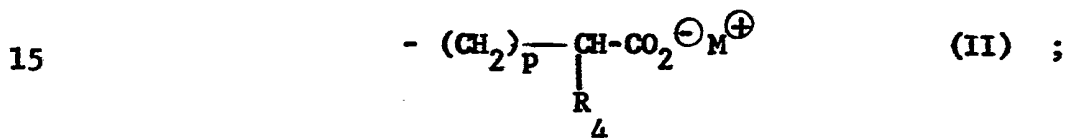
5 - Q est un reste alkyle, aryle ou aralkyle des amino-acides constitutifs de la protéine ;

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

- Z est :

10 . un reste  $SO_3^{\ominus} M^{\oplus}$ , le cation  $M^{\oplus}$  ayant la même signification que ci-dessus ;

. ou  $SR_3$ , formule dans laquelle  $R_3$  représente :



25 formules dans lesquelles le cation  $M^{\oplus}$  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 :

30



ou



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  $\text{R}_6$  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  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_3$  ayant la même signification que ci-dessus ;

Z ne pouvant représenter  $\text{SO}_3^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$  et  $\text{SR}_3$  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  $\text{SR}_3$ , 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

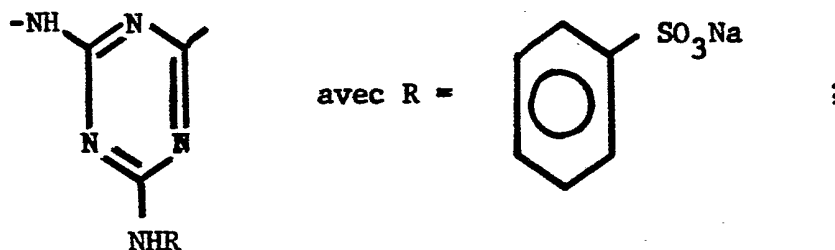
d'origine végétale prise dans le groupe formé par le soja, l'arachide et les graines de coton.

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

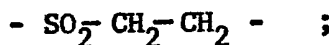
Le radical Y du dérivé protéinique chimiquement modifié de formule (I) peut être un reste d'un colorant azofque, d'un colorant anthraquinonique, d'un colorant naphthaquinonique, d'un dérivé de phtalocyanine ou d'un dérivé nitré de la série benzénique.

En particulier, Y peut appartenir au groupe constitué par les restes des colorants azofques, 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 :

20



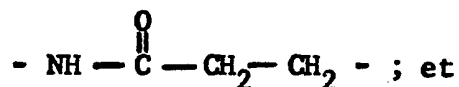
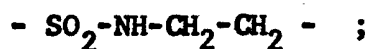
25



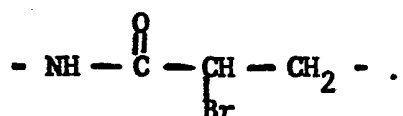
30



35



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 :

- CI 13 245 ("Reactive Yellow 3")
- CI 14 824 ("Reactive Red 22")
- 15 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").

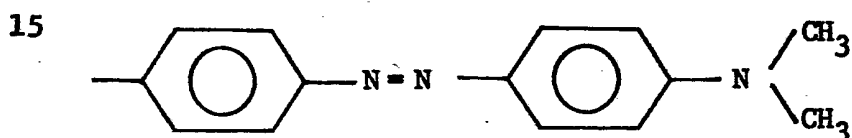
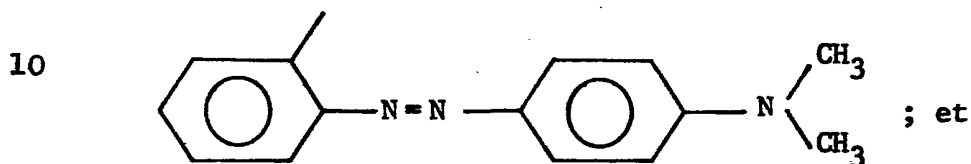
35

Parmi les restes Y, on peut également citer ceux

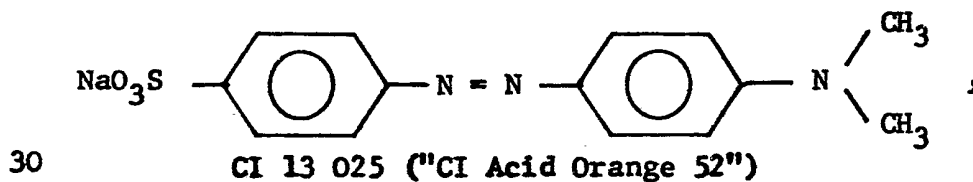
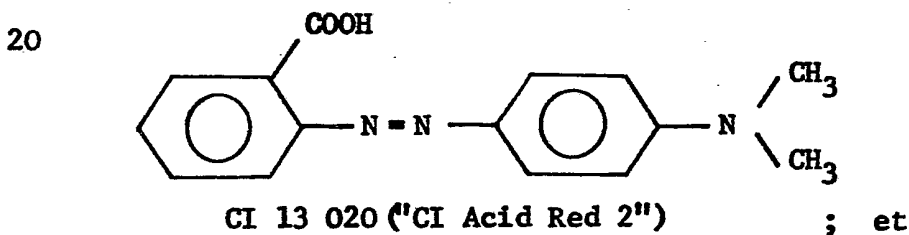
qui proviennent de colorants possédant une fonction acide carboxylique ou une fonction acide sulfonique, le reste -X- associé à l'un ou l'autre de ces deux restes Y étant

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

On citera en particulier les restes Y qui sont représentés 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.

Le reste Y peut également provenir de colorants possédant une fonction époxy-2,3 propyloxy-1, le reste -X- associé étant  $\text{---CH}_2\text{---CHOH---CH}_2\text{---O---}$  et le reste -T- associé

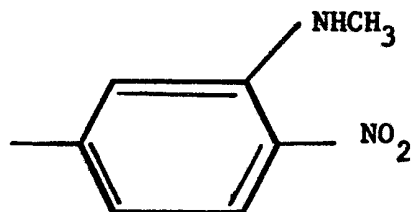
35

9

représentant -NH- ou -O-.

On citera en particulier le reste Y qui est représenté par la formule suivante :

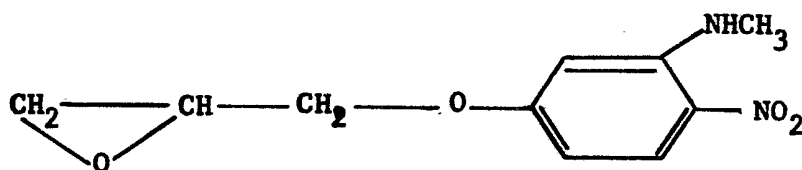
5



10

et qui provient du colorant suivant :

15

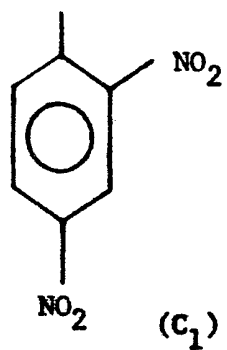


20

25

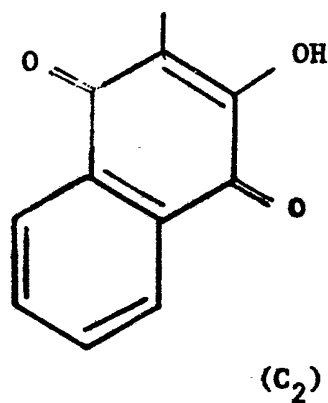
Par ailleurs, on citera le cas où Y est représenté par les formules :

30



35

ou



provenant, pour (C<sub>1</sub>), 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, et, pour (C<sub>2</sub>), de la dichloro-2,3 naphtaquinone-1,4, ce composé pouvant réagir sur les fonctions amino de la protéine avec élimination d'acide chlorhydrique et hydrolyse du second atome de chlore. Dans ces conditions, le reste -X- associé est représenté par une 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<sub>3</sub>, on préfère que p soit égal à 0 et que R<sub>4</sub> soit un atome d'hydrogène dans les formules (II) et (IV).

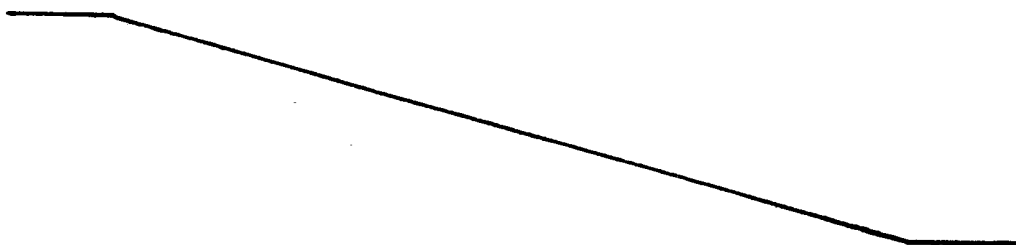
Pour préparer un dérivé protéinique chimiquement modifié de formule (I), on procède de la façon suivante :

- 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 ;

- en second lieu, on réalise le greffage sur la 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 :

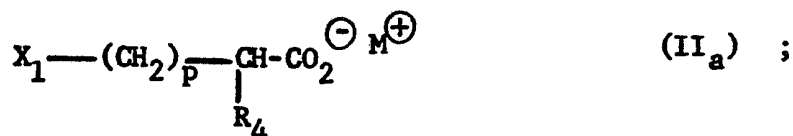
30

Y-X'

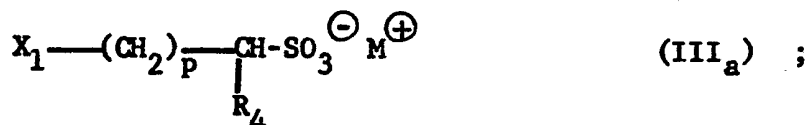


formule dans laquelle Y a la même signification que précédemment, et X' représente un groupe réactif contenant un ou plusieurs nucléofuges ou bien une ou plusieurs doubles liaisons activées ;

- 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 :



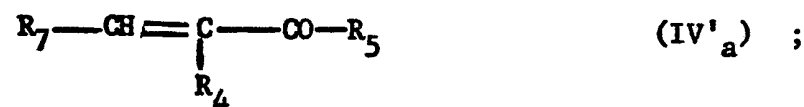
15



20



25 ou



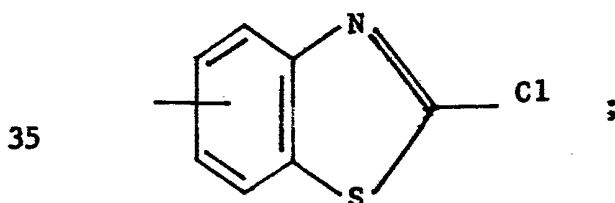
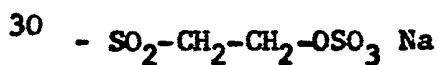
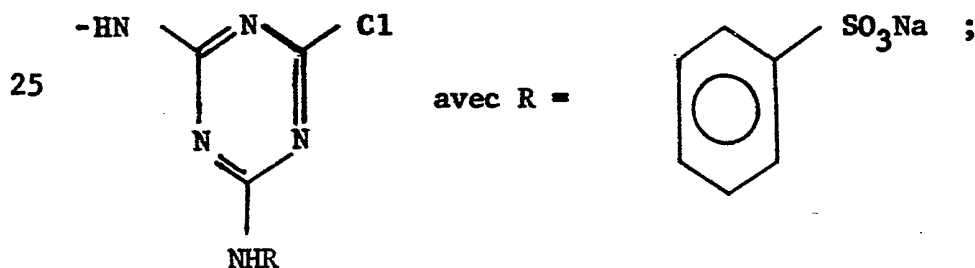
formules dans lesquelles X<sub>1</sub> représente un atome d'halogène,  
 30 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et p ont les significations données précédemment, et R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone ;

- 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

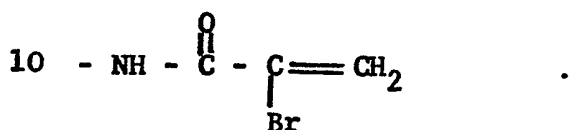
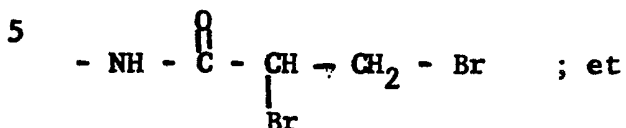
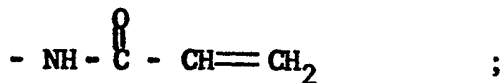
cystine de la protéine ayant subi le (ou les) traitement(s) précédent(s), de façon à obtenir des groupements acides  $-SO_3H$ , cette oxydation étant suivie ou non d'une salification des groupements acides  $-SO_3H$  précités ; ou  
 5 bien on réduit tout ou partie des ponts disulfure des groupements 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<sub>a</sub>), (III<sub>a</sub>), (IV<sub>a</sub>) et (IV'<sub>a</sub>) 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).

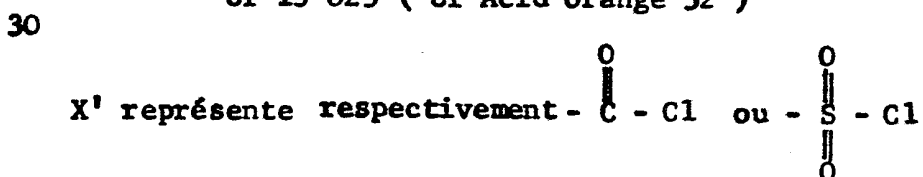
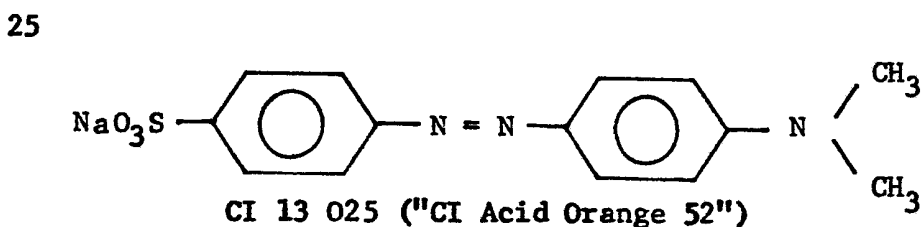
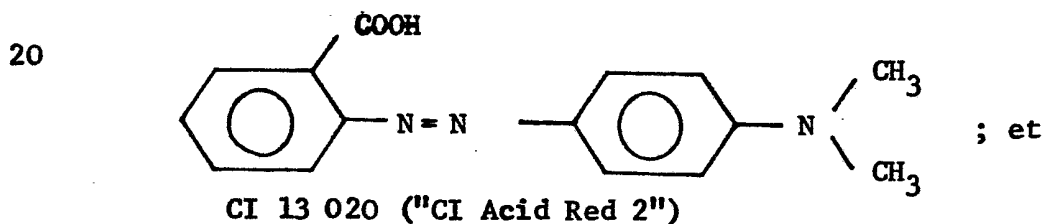
15 Lorsque Y appartient au groupe constitué par les restes des colorants azofques, des colorants anthraquinoniques ou des dérivés de phtalocyanine correspondant aux formules indiquées dans le "Colour Index" (3ème édition, volume 3, pages 3391 à 3560 (1971) et 3ème édition révisée,  
 20 volume 6, pages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



13

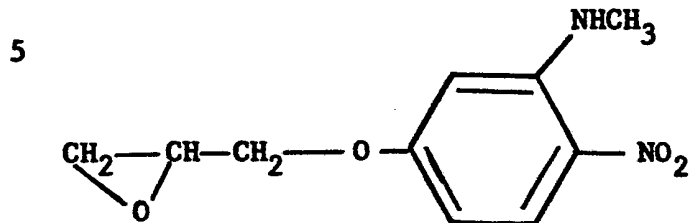


15 Dans le cas où le reste Y est un reste d'un colorant possédant une fonction acide carboxylique ou une fonction acide sulfonique, comme par exemple le reste d'un colorant correspondant aux formules :



14

Dans le cas où le reste Y est un reste d'un colorant possédant une fonction époxy-2,3 propyloxy-1, comme par exemple le reste d'un colorant de formule :



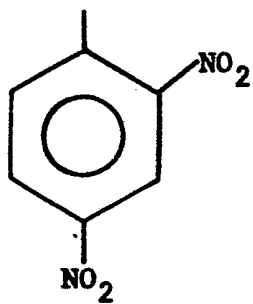
10

X' représente  $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O-}$

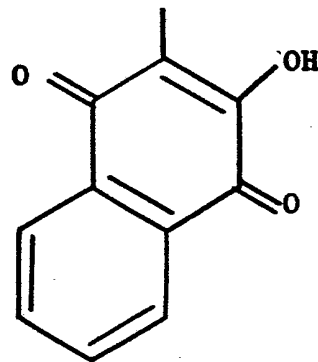
15

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

20



ou



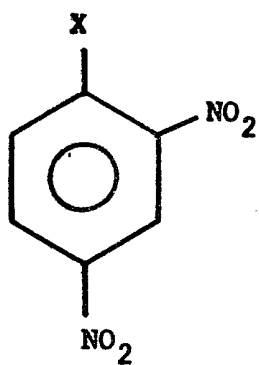
25

(C<sub>1</sub>)(C<sub>2</sub>)

15

on a vu que Y-X' est respectivement

5

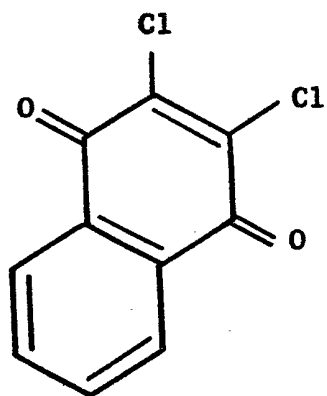


avec X' = Cl ou F,

10

ou

15

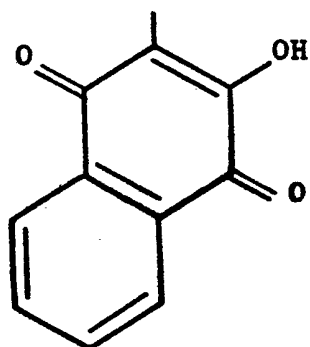


20

qui se transforme en milieu alcalin, lors du greffage sur la protéine, en reste de formule :

25

30



35

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-alcoylation, et, éventuellement une quatrième phase, soit d'oxydation, 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 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 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 possèdent un groupement réactif contenant un ou plusieurs nucléofuges ou bien une ou plusieurs doubles liaisons activées permettant le greffage par addition ou substitution nucléophile. 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 préparation peut consister en une N-alcoylation opérée au moyen d'un agent d'alcoylation répondant à l'une des formules (II<sub>a</sub>), (III<sub>a</sub>), (IV<sub>a</sub>) ou (IV'<sub>a</sub>) indiquées ci-dessus. L'agent de N-alcoylation utilisé répond avantageusement à la formule suivante  $X_1-CH_2-CO_2^- M^+$ ,  $X_1$  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

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.

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 d'un agent oxydant, tel que l'eau oxygénée ou un peracide. L'oxydation peut être, éventuellement, suivie d'une salification du groupement  $-SO_3H$ .

La S-alcoylation est opérée au moyen d'un agent d'alcoylation qui répond à l'une des formules  $(II_a)$ ,  $(III_a)$ ,  $(IV_a)$  ou  $(IV'_a)$  indiquées ci-dessus, les agents préférés et l'agent particulièrement préféré étant ceux indiqués à propos de la N-alcoylation.

Les dérivés kératiniques de formule (I) ont une couleur qui est fonction de la nature de la molécule colorée greffée.

Les proportions du (ou des) composé(s) de formule (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 monoalcools ou polyols inférieurs et les solutions hydroalcooliques. 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 aqueux.

Dans le cas des compositions selon l'invention destinées à la coloration des fibres kératiniques tel que les cheveux humains et les ongles, et en particulier, les 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 % 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, 5  
entre 6 et 10. Les compositions selon l'invention, utilisées pour la coloration des fibres kératiniques et, 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.

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.

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 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 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  
m-diphénols et les phénols.

Les compositions selon l'invention se présentent 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 carac-

tère cationique et/ou d'amides et/ou d'épaississants et/ou 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,  
5 des parfums.

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 pré-  
10 sents dans la composition selon l'invention peuvent être 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.

15 Les solvants contenus dans les compositions selon 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  
20 ou encore des éthers de glycol comme le méthyléther, 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.

25 Les polymères contenus dans la composition sont des 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,  
30 entre 0,3 et 2 % en poids par rapport au poids total de la composition.

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

35 Les épaississants peuvent être des dérivés cellulose-

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  
5 tels que des sulfates, éthers-sulfates, des sulfonates d'alcools gras, des acides ou alcools gras oxyéthylénés, des alkylphénols oxyéthylénés, des amines et des sels d'ammonium quaternaires.

Lorsque les compositions constituent des teintures  
10 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.

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

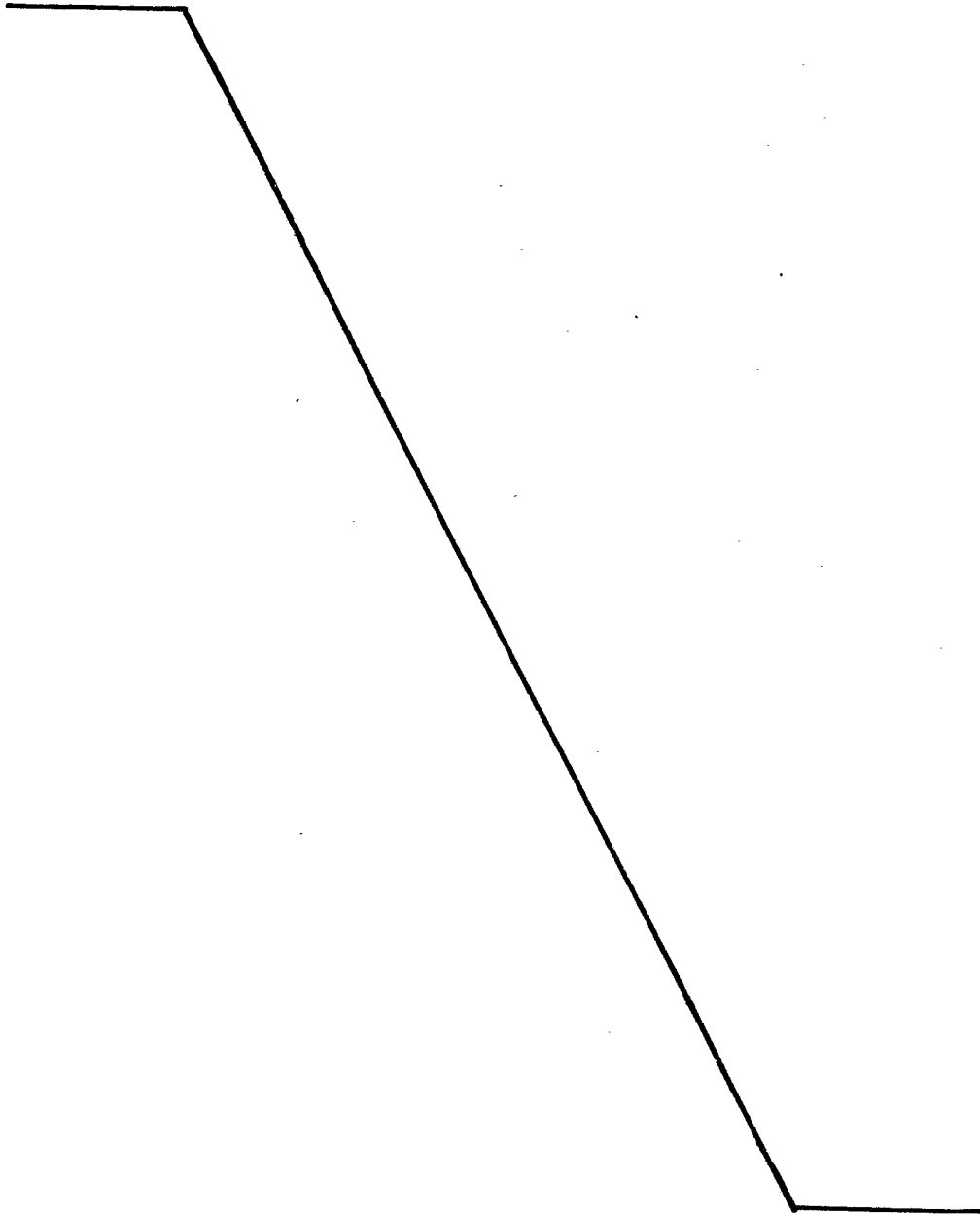
Dans le cas où les compositions selon l'invention sont des produits de traitement et/ou de maquillage du  
20 revêtement cutané, les dérivés protéiniques colorés selon l'invention ont pour fonction de colorer la composition elle-même ou le revêtement cutané et ils peuvent conférer simultanément à ce dernier l'effet de traitement et de protection dû à la présence des chaînes protéiniques.

25 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.

Les compositions cosmétiques de maquillage selon  
30 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  
35 poudres.

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  
5 de fer (rouge, brun, noir et jaune), de chrome, les outremer



(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(diméthylsiloxy) 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 Purcellin, 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 linoléique, 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.

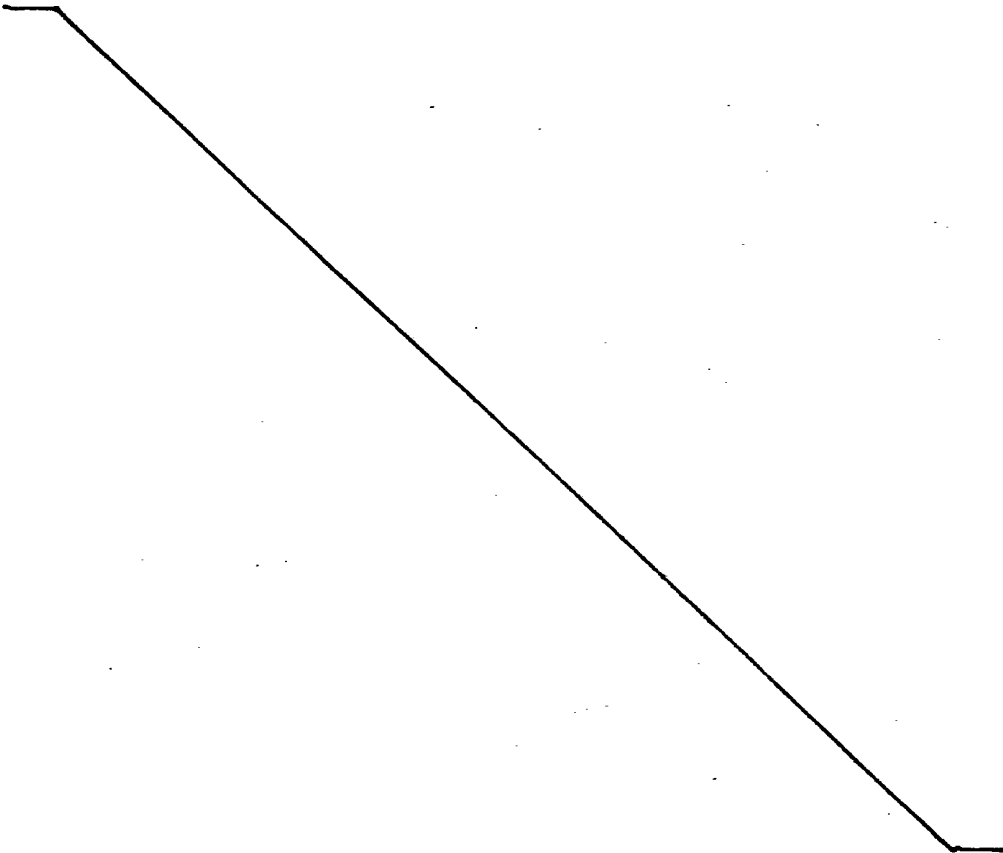
Lorsque les compositions cosmétiques selon l'invention se présentent sous forme semi-solides, c'est-à-dire sous forme de pâtes ou de crèmes, elles constituent des mascaras, des eye-liners, des fonds de teint, des fards à joues, des fards à paupières, des rouges à lèvres, des anti-cernes, etc...

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,  
5 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,  
10 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,  
15 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

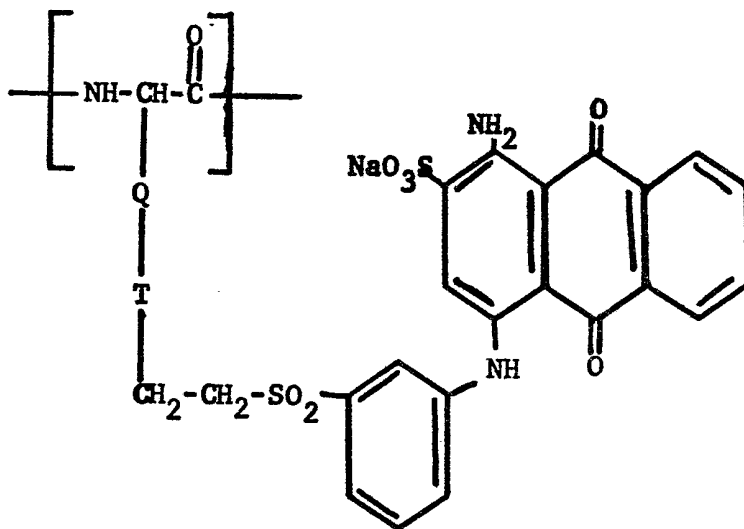
EXEMPLE 1

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

10

15

20



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

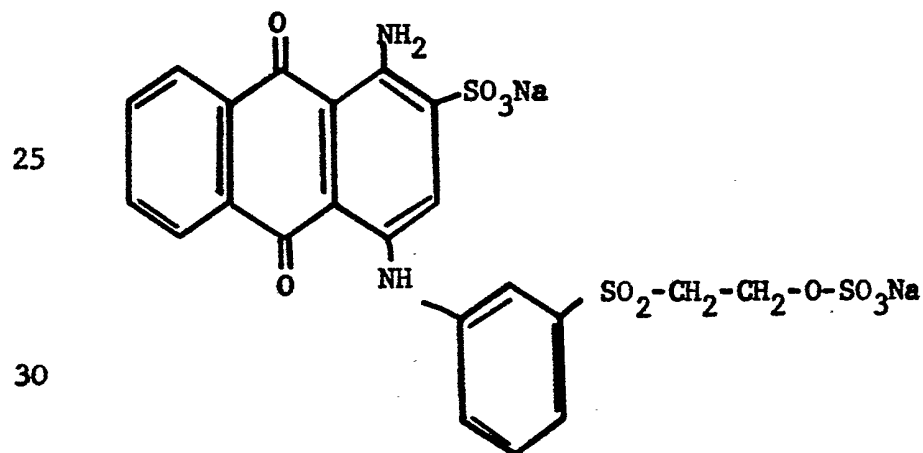
- 5 g de l'hydrolysate de kératine obtenu ci-dessus.

- 20 cm<sup>3</sup> d'eau.

15 - 20 cm<sup>3</sup> d'acétone.

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

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



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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> d'eau et on sèche à l'air.

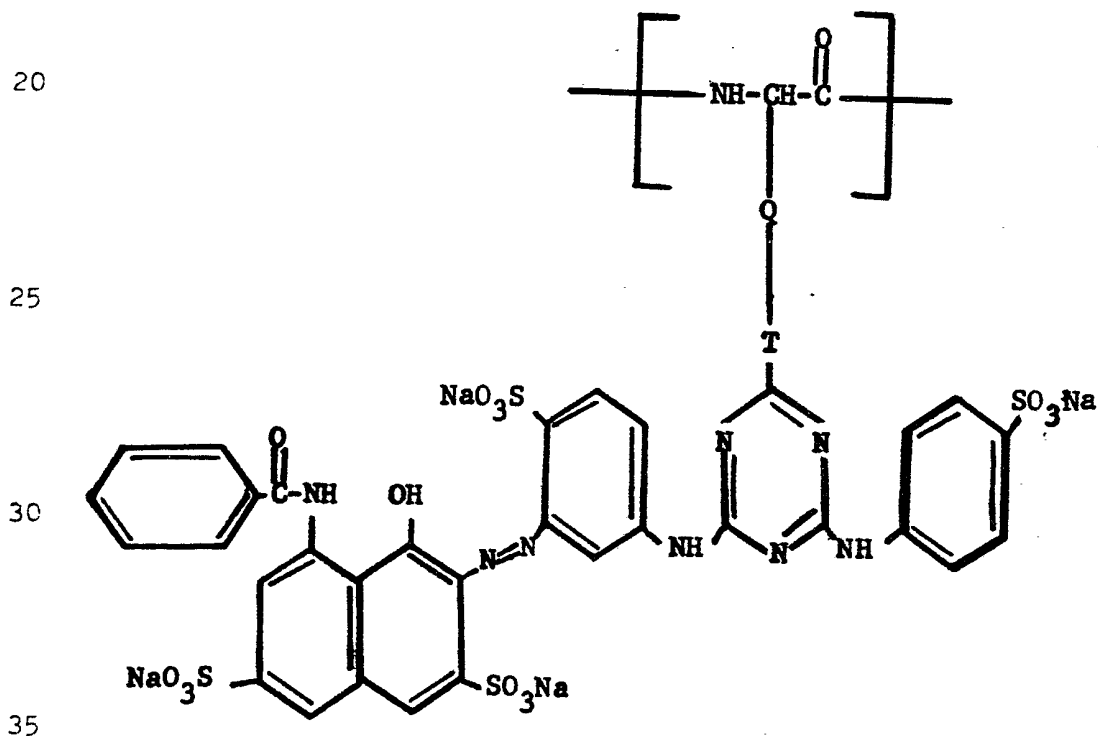
On obtient 5 g de kératine colorée sous forme d'une poudre bleue possédant les caractéristiques suivantes :

-  $\lambda_{\max}$  = 594 nm (mesure effectuée à partir d'une solution aqueuse contenant 1 % de protéine colorée).

- Pourcentage de colorant greffé = 61 %.

#### EXEMPLE 2

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

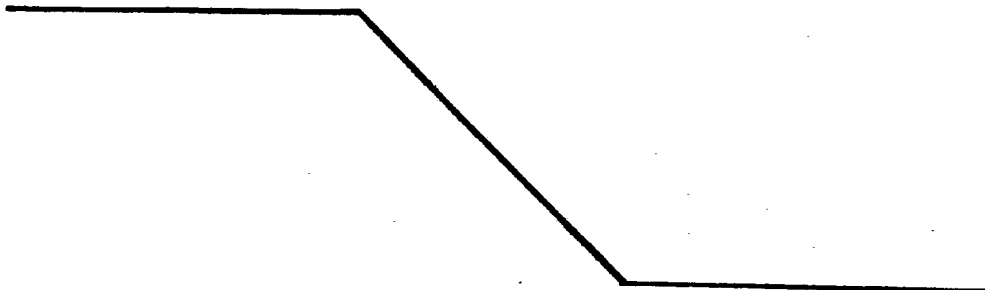
10 On met en suspension dans 1 litre d'eau 100 g de caséine alimentaire. On ajuste le pH entre 1,8 et 2,0 par addition d'acide chlorhydrique à 35%. On ajoute, après stabilisation de la température à  $38 \pm 1^\circ\text{C}$ , 0,2 g de pepsine 1 : 60000 SIGMA<sup>®</sup>. L'agitation est maintenue pendant 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 15 on obtient 85 g d'hydrolysate possédant une teneur en amines de 2,54 méq/g.

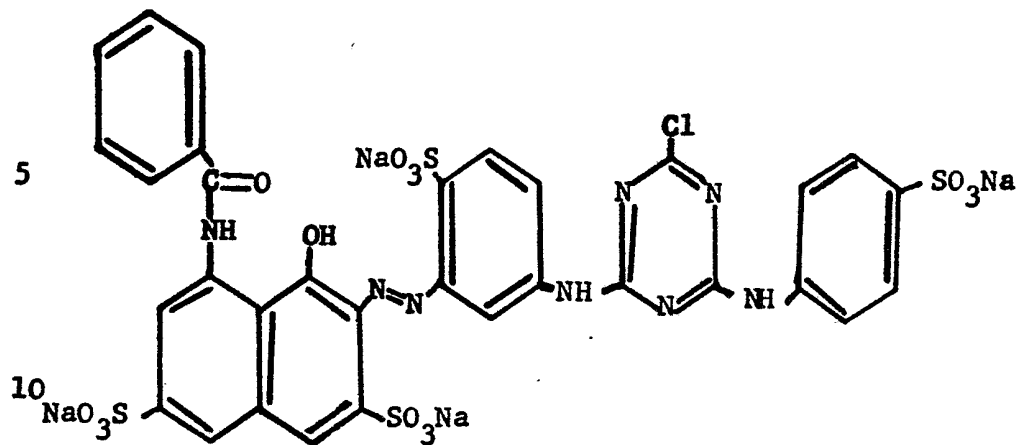
Deuxième étape : Greffage du colorant :

On chauffe à  $40^\circ\text{C}$  :

- 20 - 5 g de l'hydrolysate de caséine obtenu ci-dessus.
- 25 cm<sup>3</sup> d'eau.
  - 25 cm<sup>3</sup> 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<sup>®</sup> ROUGE BRILLANT 3 BA (CI n° 18105) possédant la structure suivante :





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.

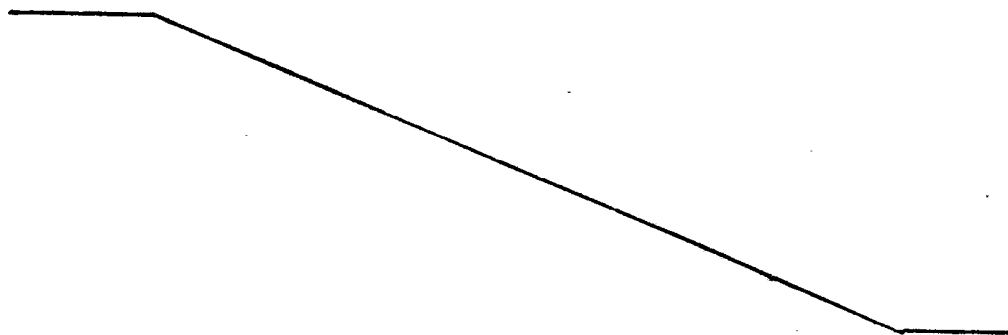
20 On obtient 4,5 g de caséine colorée sous forme d'une poudre rouge possédant les caractéristiques suivantes:  
 -  $\lambda_{\text{max}}$  = 517 nm (mesure effectuée à partir d'une solution aqueuse contenant 1 % de protéine colorée).  
 - Pourcentage de colorant greffé = 68 %.

### EXEMPLE 3

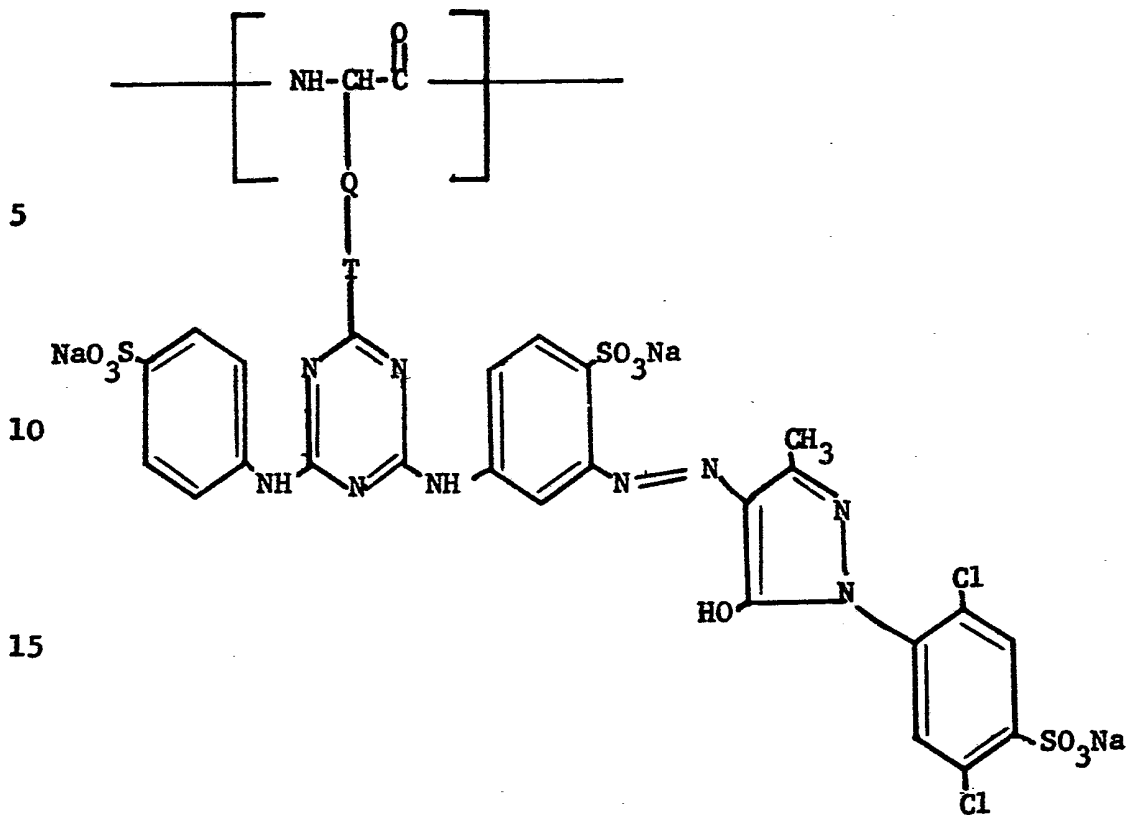
25 Préparation d'un dérivé protéinique coloré de formule (I), formule dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral du motif A est d'environ 34 %,  $M^{\oplus}$  représente  $\text{Na}^{\oplus}$  et le motif A a pour formule :

30

35



30



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.

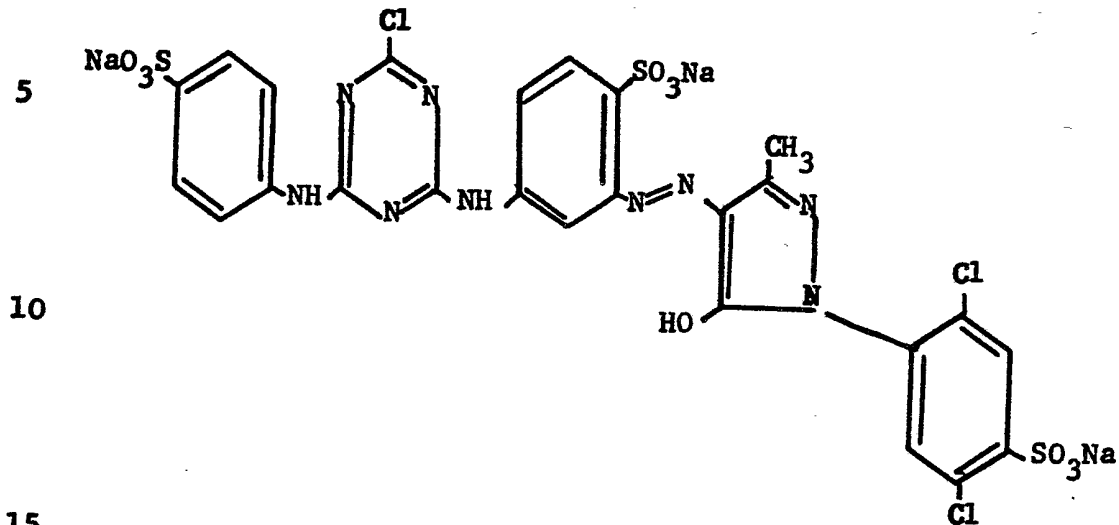
- 50 cm<sup>3</sup> d'eau.

30

- 50 cm<sup>3</sup> 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<sup>®</sup>  
JAUNE BRILLANT 3 G-P (CI n° 18972) possédant la structure  
35 suivante :



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.

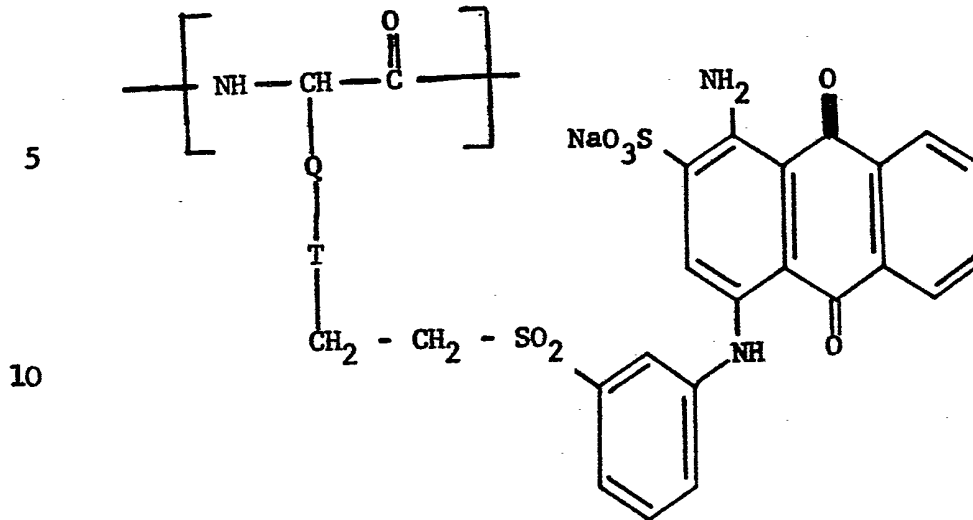
Le mélange réactionnel est ajusté à pH 3 par addition d'acide chlorhydrique concentré. On filtre, on lave abondamment à l'eau, puis on redissout le précipité à pH 7,5 par addition de soude.

Après lyophilisation, on obtient 3 g de kératine colorée sous forme d'une poudre jaune possédant les caractéristiques suivantes :

- $\lambda_{\text{max}}$  = 403 nm (mesure effectuée à partir d'une solution aqueuse contenant 1 % de protéine colorée).
- Pourcentage de colorant greffé = 34%.

#### EXEMPLE 4

Préparation d'un dérivé protéinique coloré de formule (I), formule dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral du motif A est d'environ 10 %, M<sup>+</sup> représente H<sup>+</sup> 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 hydrolysât de gélatine.

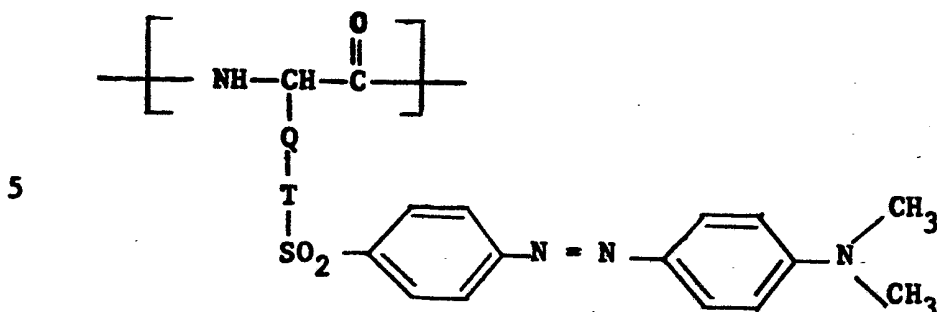
20 Ce dérivé protéinique est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 dans lequel l'hydrolysât de kératine est remplacé par de la gélatine ASF ROUSSELOT possédant une teneur en amine de 1,7 méq/g.

La poudre bleue obtenue possède les caractéristiques suivantes :

- 25 -  $\lambda_{\max}$  = 596 nm (mesure effectuée à partir d'une solution aqueuse contenant 1 % de protéine colorée).
- Pourcentage de colorant greffé = 62 %.

#### EXEMPLE 5

30 Préparation d'un dérivé protéinique coloré de formule (I), formule dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral du motif A est d'environ 16 %,  $M^{\oplus}$  représente  $Na^{\oplus}$  et le motif A a pour formule :



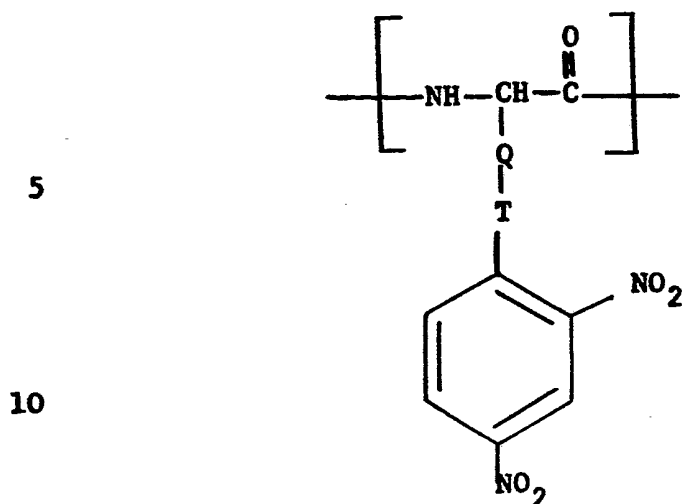
- 10 Q représentant les groupes alkyle, aryle ou aralkyle des aminoacides de la protéine et T représentant NH.

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

- 15 On dissout 9,03 g de gélatine ASF ROUSSELOT dans 35 cm<sup>3</sup> d'eau et 35 cm<sup>3</sup> d'acétone. On ajuste le pH de la solution à 9,5 au moyen de soude 4N. On introduit lentement 4,8 g de chlorosulfonyl-4'-diméthylamino-4-azobenzène en maintenant le pH du milieu réactionnel entre 9 et 9,5 par addition de soude 4N. On laisse réagir pendant 15 heures à la
- 20 température ambiante, puis on distille l'acétone sous pression réduite. La solution aqueuse ainsi obtenue est dialysée puis lyophilisée. On obtient 5,2 g de gélatine colorée sous forme d'une poudre orangée, possédant les caractéristiques suivantes :
- $\lambda_{\max}$  = 445 nm (mesure effectuée à partir d'une solution de soude N/10 contenant 1 % de protéine colorée).
- 25 - Pourcentage de colorant greffé = 16 %.

#### EXEMPLE 6

- Préparation d'un dérivé protéinique coloré de formule (I), formule dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral du motif A est d'environ 12 %, M<sup>+</sup> représente
- 30 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>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.

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

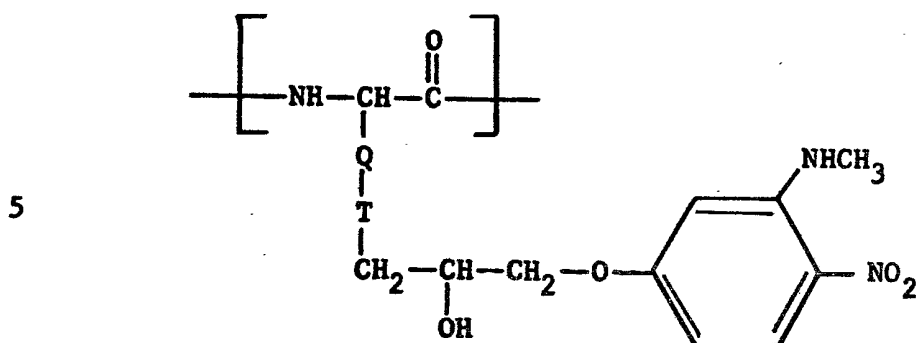
20 On chauffe pendant 2 heures 30 minutes au reflux une solution contenant 20 g de gélatine ASF ROUSSELOT, 6,16 g de dinitro-2,4 fluorobenzène et 5,32 cm<sup>3</sup> de triéthylamine dans 80 cm<sup>3</sup> d'eau et 80 cm<sup>3</sup> d'acétone. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans 500 cm<sup>3</sup> d'acétone. Le précipité gommeux est lavé à l'acétone, puis broyé et séché. On obtient 17,5 g de gélatine colorée sous forme d'une poudre jaune possédant les caractéristiques suivantes :

- 25 -  $\lambda_{max} = 340 \text{ nm}$  (mesure effectuée dans une solution de soude N/10 contenant 1 % de protéine colorée).  
 - Pourcentage de colorant greffé = 12 %.

#### EXEMPLE 7

30 Préparation d'un dérivé protéinique coloré de formule (I), formule dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral du motif A est d'environ 5 %,  $M^{\oplus}$  représente  $H^{\oplus}$  et le motif A a pour formule :

35



10 Q représentant les groupes alkyle, aryle ou aralkyle 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.

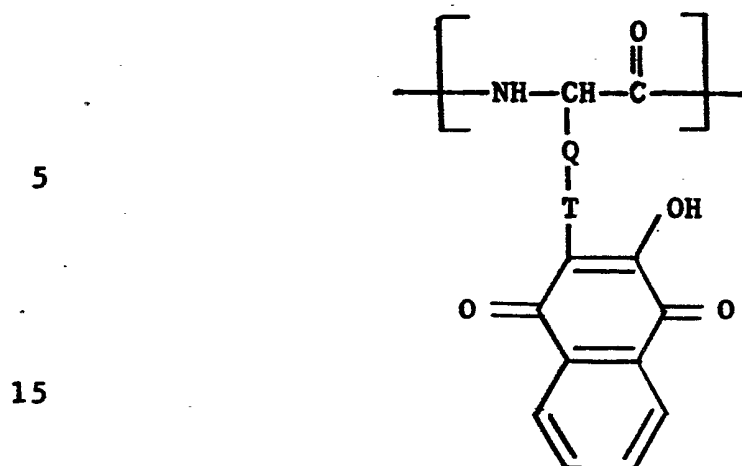
On chauffe pendant 8 heures à 80°C une suspension de 8,16 g de gélatine ASF ROUSSELOT et 2,75 g d'époxypropyloxy-1-méthyl-  
 15 amino-3-nitro-4-benzène dans 130 cm<sup>3</sup> d'éthanol contenant 1,9 cm<sup>3</sup> de triéthylamine. En fin de réaction, l'éthanol est distillé sous pression réduite. Le résidu est redissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau. Le pH de la solution est ajusté à 2 au moyen d'acide chlorhydrique dilué. La solution est versée dans  
 20 200 cm<sup>3</sup> d'acétone. Le précipité gommeux est lavé à l'acétone, puis broyé et séché sous vide. On obtient 7 g de gélatine colorée sous forme d'une poudre jaune possédant les caractéristiques suivantes :

- $\lambda_{\max}$  = 428 nm (mesure effectuée à partir d'une solution de soude N/10 contenant 1 % de protéine colorée).
- Pourcentage de colorant greffé = 5 %.

#### EXEMPLE 8

Préparation d'un dérivé protéinique coloré de formule (I), formule dans laquelle le taux de motifs B est nul, le taux pondéral du motif A est d'environ 14 %, M<sup>+</sup> représente M<sup>+</sup> et le motif A a pour formule :

36



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

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

25 On chauffe pendant 5 heures à 80°C 6,02 g de gélatine ASF ROUSSELOT, 1,14 g de dichloro-2,3 naphtaquinone-1,4 dans 30 cm<sup>3</sup> d'éthanol et 5 cm<sup>3</sup> d'eau contenant 1,01 g de triéthylamine. Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris par 150 cm<sup>3</sup> d'eau et ajusté à pH 4,2 par de l'acide chlorhydrique dilué. Le précipité gommeux est lavé à l'eau puis à l'acétone, broyé et

30 séché. On obtient 3,03 g de gélatine colorée sous forme d'une poudre brune possédant les caractéristiques suivantes :

- $\lambda$  max = 465 nm (mesure effectuée à partir d'une solution de soude N/10 contenant 1 % de protéine colorée).
- Pourcentage de colorant greffé = 14 %.

EXEMPLE 9

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 10

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- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2 hydroxy-5 nitrobenzène .....	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

35 Ce liquide est appliqué sur une chevelure châtain

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

EXEMPLE 11

On prépare une lotion de mise en plis ayant la

5 formulation suivante :

- Composé de l'exemple 3 ..... 0,05 g
- N- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2 (di-N',N'- $\beta$ -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



39

EXEMPLE 12

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 13

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 ..... 0,05g
- 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

40

EXEMPLE 14

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 15

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.

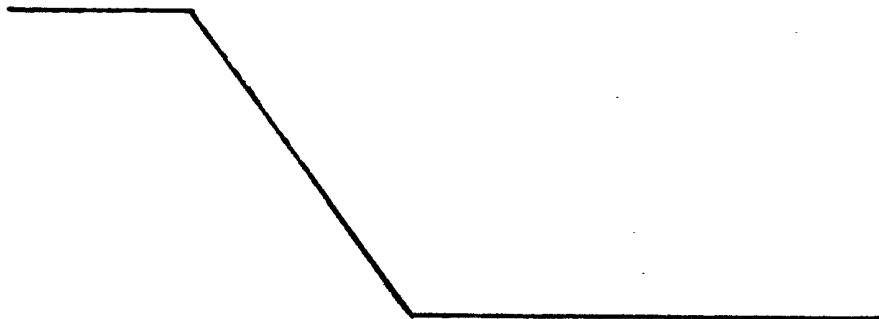
EXEMPLE 16

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 .....	0,09g
	- Résorcine .....	0,25g
	- 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'éthyle 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 <sup>3</sup>
20	- Bisulfite de sodium à 35° Bé.....	1 cm <sup>3</sup>
	- 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.



EXEMPLE 17

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 18

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.

EXEMPLE 19

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

- Composé de l'exemple 6..... 0,14 g
- Composé de l'exemple 1..... 0,06 g
- Composé de l'exemple 2..... 0,08 g
- 10 - Copolymère acétate de vinyle/vinyl-pyrrolidone. 1,2 g
- Alcool éthylique..... 15 g
- Propylène glycol..... 1 g
- Triéthanolamine...q.s....pH = 7,5
- Eau déminéralisée.....q.s.p..... 100 g

15 Appliquée sur des cheveux châtain clair, cette lotion de mise en plis leur confère, après séchage, une couleur châtain foncé avec des reflets acajou.

EXEMPLE 20

20 On prépare le fond de teint ayant la composition suivante :

- Composé de l'exemple 5..... 0,15 g
- Composé de l'exemple 7..... 1,1 g
- Composé de l'exemple 8..... 0,4 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
- 30 - Eau.....q.s.p..... 100 g

Le mode opératoire est celui décrit à l'exemple 18. On obtient également un fond de teint s'appliquant facilement et uniformément sur la peau.

EXEMPLE 21

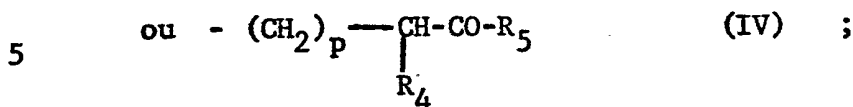
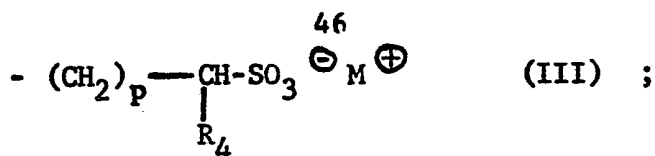
35 On prépare la teinture pour cheveux ayant la

composition suivante :

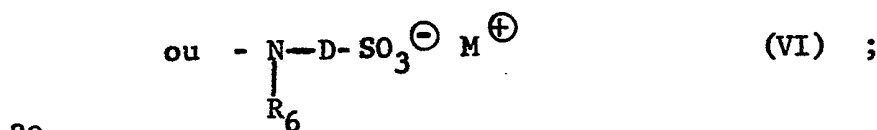
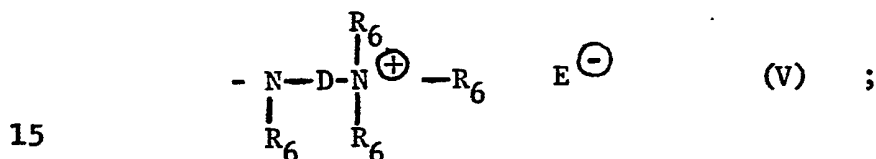
- Composé de l'exemple 3..... 0,3 g
- Composé de l'exemple 5..... 0,45 g
- Composé de l'exemple 8..... 0,51 g
- 5 - N<sup>1</sup>-méthyl N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  
nitro-2 paraphénylènediamine..... 0,1 g
- (nitro-4 méthylamino-3) phénoxyéthanol..... 0,06 g
- Amide laurique..... 1,5 g
- Acide laurique..... 1 g
- 10 - Butylglycol..... 6 g
- Hydroxyéthylcellulose..... 5 g
- Monoéthanolamine.....q.s.....pH = 9
- Eau.....q.s.p..... 100 g

15 On applique cette composition sur des cheveux  
blonds pendant 20 minutes à la température ambiante. Après  
rinçage, les cheveux sont colorés en châtain clair.





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) ;  $\text{R}_4$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone ; et  $\text{R}_5$  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  $\text{R}_6$  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;

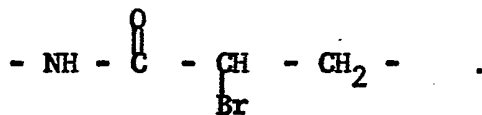
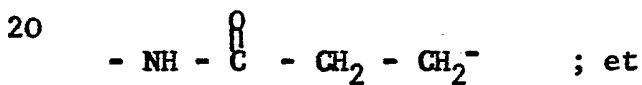
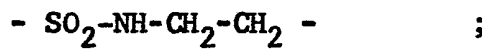
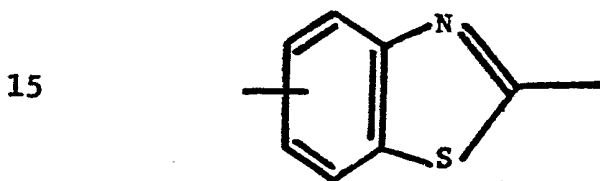
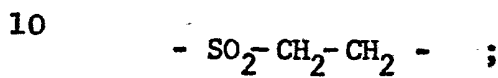
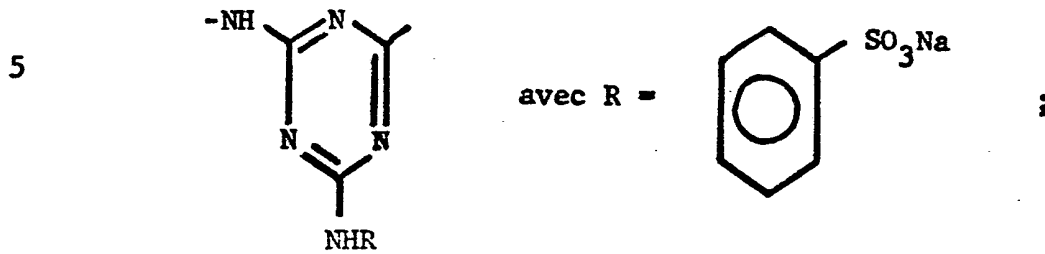
30 Z ne pouvant représenter  $\text{SO}_3^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$  et  $\text{SR}_3$  que lorsque la protéine contient de la cystine ;

. ou encore un reste aminé provenant d'un aminoacide basique de la protéine mono- ou di- substitué par un reste  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_3$  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  $\text{SR}_3$ , 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.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la protéine à partir de laquelle un dérivé protéinique 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.
- 15 3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la protéine à partir de laquelle un dérivé protéinique 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.
- 20 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le dérivé protéinique consiste en un hydrolysate de protéine lequel a été modifié chimiquement après l'hydrolyse qui lui a donné naissance.
- 25 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le radical Y du dérivé protéinique est un reste d'un colorant azoïque, d'un colorant anthraquinonique, d'un colorant naphtaquinonique, d'un dérivé nitré de la série benzénique ou d'un dérivé de phtalocyanine.
- 30 6. Composition selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le radical Y du dérivé protéinique 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  
35 édition révisée, volume 6, pages 6265 à 6345 (1975)) sous les

48

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



25

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

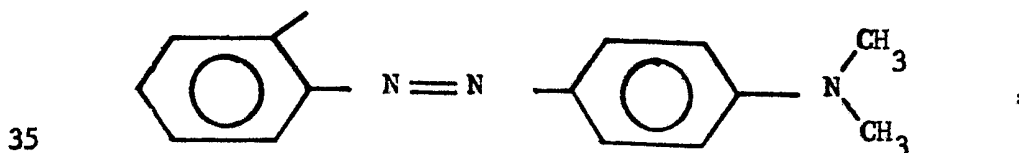
- 30
- CI 13 245 ("Reactive Yellow 3")
  - CI 14 824 ("Reactive Red 22")
  - CI 16 202 ("Reactive Red 23")
  - CI 17 865 ("Reactive Orange 2")
  - 35 CI 17 756 ("Reactive Orange 7")

- 5  
10  
15
- 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")
  - 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")
  - CI 61 211 ("Reactive Blue 2")
  - CI 74 460 ("Reactive Blue 7")
  - CI 74 459 ("Reactive Blue 15") .

20 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le reste Y du dérivé protéinique 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

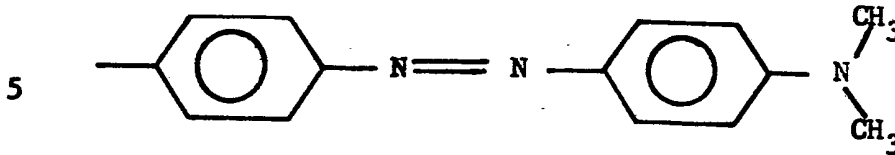
25  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$  ou  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  , et le reste -T- associé représentant NH.

30 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le reste Y du dérivé protéinique est un reste représenté par la formule :

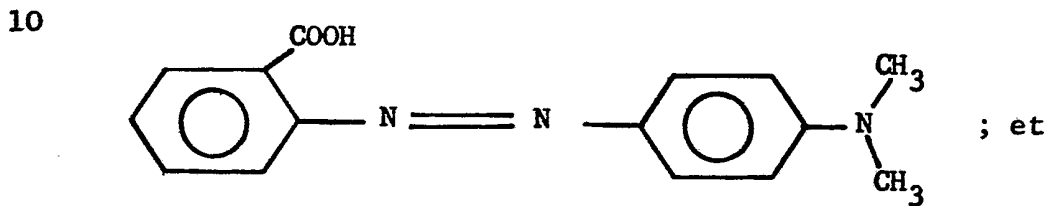


50

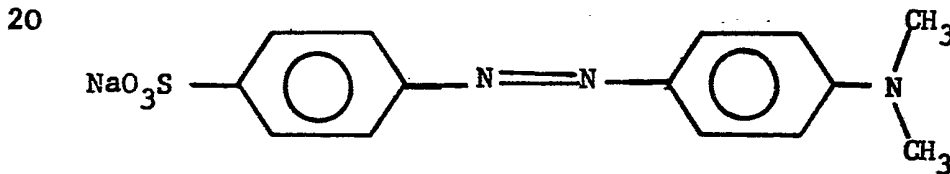
ou bien un reste représenté par la formule :



et provient respectivement des colorants :



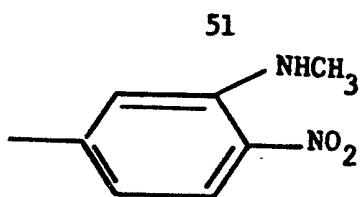
15 CI 13 020 ("CI Acid Red 2")



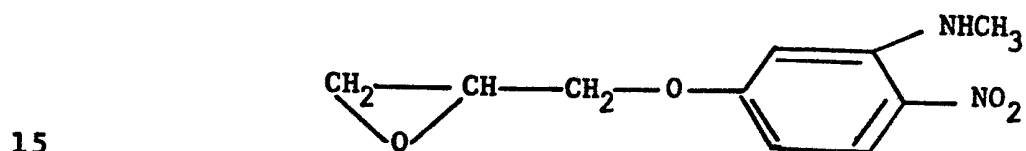
25 CI 13 025 ("CI Acid Orange 52").

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le reste Y du dérivé protéinique provient de colorants possédant une fonction époxy-2,3 propyloxy-1, le reste -X- associé étant  
30 -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O- et le reste -T- associé représentant -NH- ou -O-.

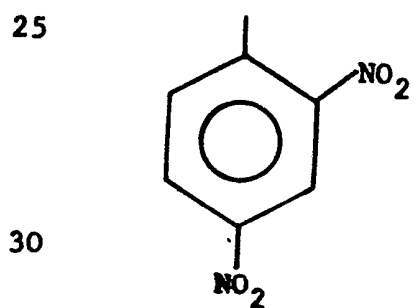
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le reste Y du dérivé protéinique est un reste représenté par la formule :



10 et provient du colorant :

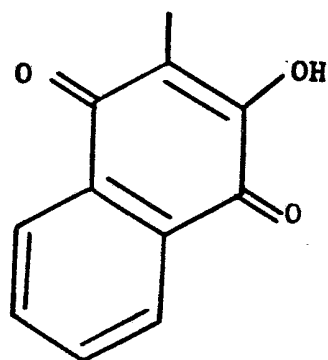


20 12. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que Y du dérivé protéinique est représenté par les formules :



(C<sub>1</sub>)

ou



(C<sub>2</sub>)

35

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

13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le dérivé protéinique coloré  
5 à un poids moléculaire compris entre 5.000 et 30.000.

14. Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que le (ou les) dérivé(s) protéinique(s) de formule (I) est (ou sont) solubilisé(s) dans un solvant choisi dans le groupe constitué par l'eau, les mono-  
10 alcools ou les polyols inférieurs et les solutions hydro-alcooliques, ou bien est (ou sont) dispersé(s) dans un support non-aqueux.

15. Composition selon l'une des revendications 1 à 14, destinée à la coloration des supports kératiniques tels que les cheveux et les ongles, caractérisée par le fait qu'elle  
15 contient de 0,005 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, du (ou des) composé(s) de formule (I).

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,02 % à 8 % en poids  
20 par rapport au poids total de la composition, du (ou des) composé(s) de formule (I).

17. Composition selon l'une des revendications 15 et 16, caractérisée par le fait que son pH est compris entre 5 et 11.

25 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que son pH est compris entre 6 et 10.

30 19. Composition selon l'une des revendications 15 à 18, utilisée en coloration directe, caractérisée par le fait qu'elle renferme, outre le (ou les) composé(s) de formule (I), des colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, les colorants nitrés de la

série benzénique, les 2,5-diamino-quinones, les indophénols, les indoanilines et les indamines.

20. Composition selon l'une des revendications 15 à 18, 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", les précurseurs du type "ortho" et les coupleurs choisis parmi les m-diamines, les m-aminophénols, les m-diphénols et les phénols.

21. Composition selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisée par le fait qu'elle renferme des 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.

22. Composition selon l'une des revendications 1 à 14, destinée à être appliquée sur le revêtement cutané, 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 poids total de la composition.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un adjuvant choisi parmi les pigments minéraux ou organiques, 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 organiques.

24. Composition selon l'une des revendications 1 à 23, 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 forme de stick, de dispersion ou de poudre, ou bien qu'elle est conditionnée en aérosol.