

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 79 24627

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 7/42; D 06 M 1/645; D 06 P 1/645.

②② Date de dépôt..... 3 octobre 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 10-4-1981.

⑦① Déposant : SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE, société anonyme, 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.

L'invention concerne un procédé et une composition pour la coloration de substances contenant de la kératine, notamment de tissus tels que peau et substances comme cheveux, poils, ongles, plumes, écailles, sabots, cornes, etc. Elle
5 apporte un perfectionnement à la coloration de telles matières.

Des produits pour le développement de la coloration de la peau humaine, appelée couramment bronzage, par réaction de ces produits avec les acides aminés naturels constituant le tissu humain, sont bien connus dans l'art ; aussi ont-ils donné
10 lieu à un certain nombre de travaux qui ont conduit à l'utilisation de produits non nocifs, permettant de développer sur la peau une coloration d'aspect naturel. Parmi les produits les plus employés à l'heure actuelle, ce sont des composés à fonction cétone ou aldéhyde, renfermant le plus souvent des fonctions alcool. Ainsi utilise-t-on, dans les différentes compositions de bronzage, des substances telles que dihydroacétone, glycéraldéhyde, érythrulose, alloxane, aldéhyde tartrique, aldéhyde-diméthoxy-succinique ou benzyl-amino-hydroxy-succinique. Ces diverses substances donnent une coloration brun par combinaison
15 avec les amino-acides présents dans le sebum ou dans la première couche cornée de l'épiderme, selon un mécanisme connu, à savoir la réaction de Maillard. Cependant, la répartition et la nature des amino-acides de l'organisme ne sont pas uniformes à la surface de la peau : l'intensité et la nuance de la teinte obtenue
25 varient donc beaucoup d'un endroit à l'autre de la peau traitée. D'autre part, les colorations, obtenues suivant l'art connu, ne résistent pas bien au lavage et s'atténuent assez rapidement avec le temps. Il y a également lieu de noter l'inconvénient de la durée souvent trop longue du développement de la teinte, durée pendant laquelle la substance active peut s'éliminer par simple immersion dans l'eau ou par sudation ; elle peut également tacher des vêtements imprégnés de sebum.

La présente invention apporte un perfectionnement qui permet d'éviter les inconvénients sus-indiqués : elle rend possible en effet l'obtention d'une coloration uniforme sur toute
35 la surface traitée, résistant mieux au lavage et se développant plus rapidement que dans les cas de compositions classiques. De plus, le procédé et la composition, suivant l'invention, s'appliquent non seulement à la peau humaine, mais aux différents
40 phanères humains et animaux. L'invention est ainsi utilisable en

pelletterie, dans le traitement de plumes, aussi bien que pour les ongles et la coiffure.

La présente invention résulte de la constatation inattendue que la coloration des substances kératiniques ou tissus, par des composés à fonctions cétone ou aldéhyde, peut être intensifiée par l'apport d'un acide aminé à la substance ou au tissu traité. Cet apport peut avoir lieu peu avant le traitement avec l'agent de coloration lui-même, peu après ce traitement ou bien simultanément avec lui. On constate alors les améliorations de la tenue de la coloration, indiquées plus haut.

Le procédé suivant l'invention consiste à traiter la substance ou le tissu renfermant de la kératine avec une solution d'acide aminé avant, pendant ou après l'application d'un composé aldéhydique ou cétonique, agent de coloration appelé également co-réactif.

Suivant un trait préféré de l'invention, l'acide aminé est choisi parmi ceux dont la molécule contient du soufre, comme c'est le cas de la cysteine de la cystine ou de la méthionine libres ou combinées ; des résultats particulièrement favorables sont obtenus avec les sulfoxydes correspondants de ces produits, sulfoxyde de cysteine, mono et disulfoxyde de cystine et particulièrement avec le sulfoxyde de méthionine.

La composition, pour la réalisation du procédé, suivant l'invention, est constituée par un ensemble de deux solutions ou dispersions dont une renferme l'agent de coloration classique ou co-réactif, tandis que la seconde contient un ou plusieurs acides aminés dissous dans l'eau. La solution ou dispersion de l'agent de coloration lui-même peut comprendre les différents adjuvants habituels, tels que corps gras, alcools supérieurs, tensio-actif, etc., dont la nature et les proportions varient d'ailleurs avec la nature du tissu ou de la substance à traiter, autrement dit, qu'il s'agisse de colorer la peau, les cheveux, des plumes, de la corne, etc., les adjuvants de l'agent du co-réactif de coloration choisis selon la technique connue en soi, qu'il n'est pas utile de décrire ici.

En ce qui concerne l'acide aminé, il peut être formulé, seul, sous forme de solution ou d'émulsion, notamment comme lait ou crème, mais il peut être utile de lui adjoindre également des agents tensio-actifs, des émoullients, des substances filtrant les rayons U.V., des composés facilitant la pénétra-

tion dans les tissus organiques.

Les deux solutions ou dispersions sont destinées à être mélangées au moment de l'emploi ou bien à être appliquées, sur la matière à traiter, successivement l'une après l'autre.

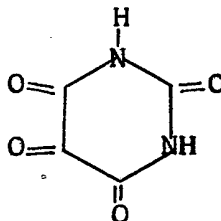
- 5 Bien que les proportions des produits à employer puissent être très variées, 1 à 10 moles du co-réactif cétonique ou aldéhydique pour 1 à 10 moles d'amino-acide, une forme d'exécution préférée de l'invention consiste à employer 1 mole du co-réactif cétonique ou aldéhydique pour 1 mole d'amino-acide.

- 10 Comme déjà indiqué plus haut, l'invention peut être pratiquée avec les différentes cétones et aldéhydes renfermant des groupes hydroxyle ou -NH, en particulier la di-hydroxy-1,3-propanone-2 $\text{HOCH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{OH}$, la tri-hydroxy-1,3,4-butanone-2 HOCH_2-

- 15 $\text{CHOH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{OH}$ (erythrulose), di-hydroxy-2,3 propanal-1

(gycéraldéhyde) $\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}(=\text{O})$, alloxane

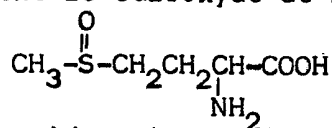
20



- 25 di-hydroxy-2,3-dibutanal-1,4 ($\text{HC}(=\text{O})-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}(=\text{O})$ aldéhyde tartri-

que) et d'autres corps à fonctions aldéhyde ou cétone, connus pour présenter des propriétés de "bronzage" de la peau.

- En ce qui concerne les acides aminés convenant à la
30 réalisation de l'invention, ils peuvent être choisis parmi les différents amino-acides, surtout basiques, notamment arginine ou lysine ; peuvent être également employés des amino-acides tels que glycine, histidine, tyrosine, glutamine, sérine, etc. Conviennent particulièrement bien les thio-amino-acides à sa-
35 voir cystéine, cystine, méthionine et leurs sulfoxydes correspondants, sulfoxyde de cystéine, mono et disulfoxyde de cystine, et tout particulièrement le sulfoxyde de méthionine



- 40 En effet, cet amino-acide est non toxique, si bien qu'—

il est utilisé dans l'alimentation au même titre que la méthionine. Sa solubilité dans l'eau est très grande, ce qui facilite sa mise en oeuvre et favorise la réaction avec les substances carbonylées elles-mêmes hydrosolubles. La présence de la fonction sulfoxyde permet la pénétration et la fixation de l'acide et du complexe coloré qui en dérive, dans la couche cornée. Enfin les préparations faites à partir de cet amino-acide sont exemptes d'odeur.

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

EXEMPLE 1

On prépare deux solutions aqueuses, tamponnées à pH 7 avec du phosphate à 0,5 M : la première de ces solutions contient 0,1 mole d'acide aminé par litre, tandis que la seconde est à 2 moles de dihydroxy-acétone, $\text{HOCH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$, appelée DHA dans la suite de la présente description.

Les deux solutions sont mélangées à raison de 3,6 volumes de solution d'acide aminé pour 0,4 volume de solution cétonique, ce qui représente 2,22 moles de cétone par mole d'acide aminé. 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 420 nm, sur le mélange sus-indiqué, 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 aminé est de la méthionine.

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

AA désigne le mélange des 16 acides aminés 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).

		Pur	Dilué au 1/10			
		3h	24h	48h	72h	96h
5	M	0,035	0,14	0,24	0,34	0,30
	S	0,065	0,20	0,37	0,45	0,45
	AA	0,065	0,16	0,27	0,37	0,37

On voit que le sulfoxyde de méthionine (ligne S) ajouté à de la dihydroxy-acétone fait évoluer la coloration du mélange plus rapidement que ne le font les acides aminés naturels (AA), et il conduit à une intensité finale grandement plus élevée : densité optique 0,45 après 72 h au lieu de 0,37.

EXEMPLE 2

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

15 Crème 1

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

25	II	{ Conservateur : ester de l'acide parahydroxy-	
		{ benzoïque	0,15
		{ Sulfoxyde de méthionine	4,3
		{ Eau	65,5
			69,95

La solution aqueuse II est introduite dans la dispersion grasse I sous agitation modérée, après avoir été portées toutes deux à 70°C.

30 Crème 2

35	I	{ Monodipalmitostéarate de polyéthylène glycol	8
		{ Alcool cétylique	1
		{ Huile de vaseline	6
		{ Lanoline	2
			17
	II	{ Glycérine	3,2
		{ Conservateur : ester de l'acide parahydroxy-	
		{ benzoïque	0,15
		{ Eau	6,3
			9,65

Les deux mélanges I et II sont chauffés à 70°C, après quoi, on verse la solution II dans la dispersion grasse I sous agitation modérée ; dans le mélange ainsi obtenu, on introduit 0,56 partie en poids d'agent de coloration, la dihydroxy-acétone (DHA). La crème 1 puis la crème 2 sont appliquées successivement sur certaines parties de la peau de 10 patients bénévoles, à raison de 7,5 mg par cm². Sur des zones témoins, on étend seulement de la crème 2 qui contient de l'agent développant la coloration. Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau qui suit.

On peut observer que, sur 10 patients, la cétone seule donne une coloration moyenne après 3 heures, par contre, par l'application préalable de la crème 1, qui contient du sulfoxyde de méthionine, on obtient, après 3 heures, une coloration très forte sur deux patients, forte sur 6 et moyenne sur 2. Les mesures après 2 et 5 jours montrent une bien meilleure tenue au lavage des zones qui ont reçu l'application de sulfoxyde de méthionine.

(Voir le tableau à la page 8).

0 EXEMPLE 3

Deux zones de 9 carrés de 2 x 2 cm sont repérées sur la cuisse. L'une sert de témoin et reçoit la crème 2 à la DHA de l'exemple 2, l'autre est la zone d'essais et reçoit la crème 1 au sulfoxyde de méthionine, puis la crème 2 à la DHA.

On enduit un carré de chaque zone toutes les heures pendant 9 heures avec 30 mg de crème et on photographie l'ensemble 9 heures après la première application.

Conditions opératoires pour la photographie :

Film pour diapositives 160 ASA (lumière artificielle).

Eclairage par 4 lampes de 250 W chacune, situées à 50 cm environ de la surface à photographier.

Appareil CANON FTP monté sur pied et situé à 60cm du sujet.

Vitesse d'obturation : 1/250

Diaphragme 6,6

La surface de la peau est recouverte d'un cache en tissu blanc ne laissant apparaître que les zones traitées.

Mesures :

l'intensité de la coloration de chaque carré est mesurée par la mesure de densité optique sur les diapositives, à l'aide d'un photodensitomètre.

Le diagramme ci-joint met en évidence le développement plus rapide de la coloration et l'intensité beaucoup plus forte de celle-ci lorsque l'on fait une application préalable de la crème contenant le sulfoxyde de méthionine.

5 EXEMPLE 4

- Deux sujets exempts de bronzage, l'un blond, l'autre brun, ont été intégralement traités avec la crème 1 de l'exemple 2 contenant du sulfoxyde de méthionine, puis avec la crème 2 à la DHA. Après 3 heures, la coloration avait atteint son maximum dans
- 10 les deux cas et présentait une excellente uniformité d'intensité et de nuance, à l'exception de quelques rares zones particulièrement cornées, telles que les coudes, les genoux et les talons.

EXEMPLE 5

- 15 Un sujet atteint de vitiligo a été traité sur les zones de dépigmentation avec la crème 1 au sulfoxyde de méthionine, puis avec la crème 2 contenant la DHA.
- Après 3 heures, une teinte voisine de celle des zones périphériques s'est développée, atténuant l'effet disgracieux de
- 20 la maladie.

EXEMPLE 6

- Une mèche de teinte blond clair a été immergée dans une solution aqueuse à 5% de sulfoxyde de méthionine, puis dans une solution aqueuse à 2% de DHA.
- 25 Après 5 heures, une teinte brun foncé s'est développée ; elle résiste à l'application d'un shampoing.

Sujet	Temps apparition coloration		Intensité après 3 h. Intensité après 48 h. Intensité après 5 jours, lavage chaque jour			
	Zone I	Zone II	Zone I	Zone II	Zone I	Zone II
1	1 h	1/2 h	++	++++	++	++++
2	1h30	1h	++	++++	++	++++
3	2h	1h30	++	+++	++	+++
4	"	"	++	+++	++	+++
5	"	1h	++	+++	++	+++
6	"	"	++	+++	++	+++
7	"	"	++	+++	++	+++
8	"	"	++	+++	++	+++
9	3h	3h	++	++	0	0
10	"	"	++	++	0	0

ZONE I : crème DHA 2%

ZONE II : crème au sulfoxyde 5 % + crème DHA 5 %

++++ : coloration très forte

+++ : coloration forte

++ : coloration moyenne

+

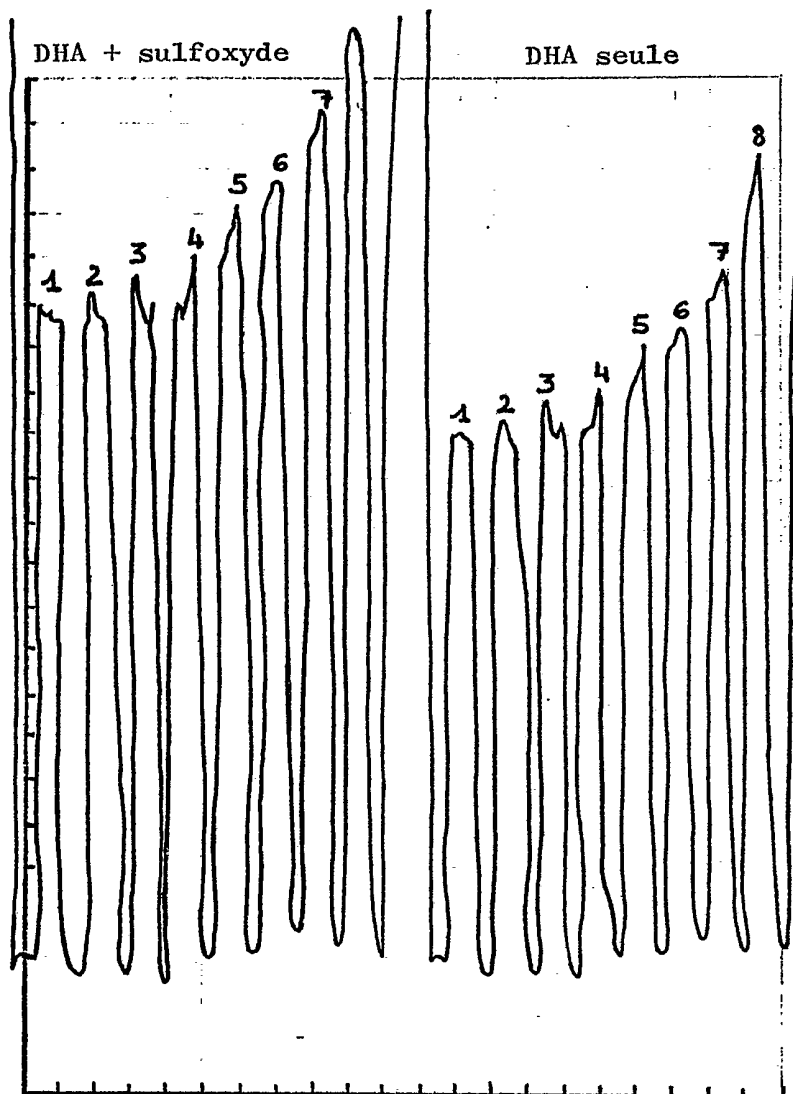
0 : coloration faible

0 : coloration nulle

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la coloration d'une substance ou d'un tissu renfermant de la kératine au moyen d'un agent de coloration ou co-réactif à fonction cétone ou aldéhyde, favorisant le développement de la coloration de cette substance ou du tissu, caractérisé en ce qu'un acide aminé est apporté à ces derniers avant, pendant, ou après le traitement avec l'agent de coloration.
2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel l'agent de coloration ou co-réactif est une cétone ou aldéhyde portant des hydroxyles ou/et des groupes $-NH$, caractérisé en ce que l'acide aminé contient du soufre dans sa molécule et est constitué par de la méthionine, de la cystéine ou de la cystine, libres ou combinées.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide aminé est le sulfoxyde de cystéine, le mono et le di-sulfoxyde de cystine ou le sulfoxyde de méthionine.
4. Procédé suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les proportions d'agent de coloration et d'acide aminé sont telles qu'il se retrouve sur la substance ou tissu à traiter 1 à 10 moles de cet agent pour 1 à 10 moles d'acide aminé et de préférence 1 mole de co-réactif pour 1 mole d'acide aminé.
5. Composition pour la réalisation du procédé suivant une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend deux dissolutions ou dispersions, dont la première contient l'agent de coloration ou co-réactif, notamment un composé cétonique ou aldéhydique, et la seconde un acide aminé, plus particulièrement thio-amino-acide.
6. Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce que l'acide aminé est du sulfoxyde de méthionine.
7. Composition suivant la revendication 5 ou 6, caractérisée en ce qu'elle renferme 1 à 10 moles d'un composé cétonique ou aldéhydique susceptible de colorer la peau, pour 1 à 10 moles d'acide aminé et de préférence 1 mole de co-réactif pour 1 mole d'acide aminé.
8. Application du procédé suivant une des revendications 1 à 4 et de la composition, suivant une des revendications 5 à 7, au bronzage de la peau humaine, à la coloration des cheveux et à celle des ongles.

9. Application du procédé suivant une des revendications 1 à 4 et de la composition suivant une des revendications 5 à 7, en pelleterie et à la coloration des plumes.
10. Application du procédé suivant une des revendications 1 à 4 et de la composition suivant une des revendications 5 à 7, à la coloration d'articles en corne ou en écaille.



DIAGRAMME