

Brevet N° **84607**
 du 26 janvier 1983
 Titre délivré : 24 OCT. 1984

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Royale, 75008 Paris, (1)
 France, représentée par Monsieur Charles Munchen, conseil en
 brevets à Luxembourg, 11a, boulevard Prince-Henri, agissant en (2)
 qualité de mandataire,

dépose(nt) ce vingt-six janvier 1980 quatre-vingt-trois (3)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

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

"Compositions alcooliques ou hydroalcooliques contenant des
 essences naturelles et du benzylidène camphre ou ses dérivés"

2. la délégation de pouvoir, datée de Paris, France le 24 janvier 1983

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

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

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

le 26 janvier 1983

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

(5)

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

(6) // déposée(s) en (7) //

le // (8)

au nom de // (9)

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

11a, boulevard Prince-Henri (10)

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

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

Le mandataire

Charles Munchen

II. Procès-verbal de Dépôt

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

26 janvier 1983

à 15.00 heures



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

2.4673

2244/82 - FB/MB

Société anonyme dite : L'OREAL

~~Compositions alcooliques ou hydroalcooliques~~ contenant des essences naturelles et du benzylidène camphre ou ses dérivés.

Invention de

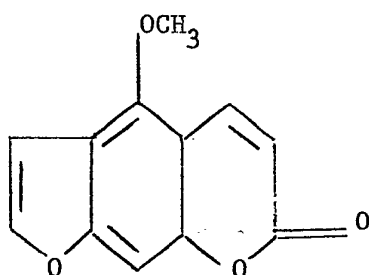
.....

A handwritten signature, possibly reading 'd', is located in the bottom right corner of the page.

Compositions alcooliques ou hydroalcooliques contenant des essences naturelles et du benzylidène camphre ou ses dérivés.

La présente invention concerne des compositions alcooliques ou hydroalcooliques, notamment du type eaux de toilette, parfums ou lotions de rasage, contenant des essences naturelles et du benzylidène camphre ou ses dérivés.

On sait depuis fort longtemps que les essences naturelles comme l'essence de bergamote et l'essence de citron, contenues dans divers cosmétiques, parfums et eau de toilette, sont impliquées dans certains accidents cutanés qui se manifestent par des érythèmes violents, des lésions eczématiformes, suivis de pigmentations rémanentes irrégulières. Ces réactions cutanées nécessitant l'exposition à la lumière ultraviolette sont appelées "réactions phototoxiques". Les composés responsables de cette phototoxicité sont des furocoumarines, le représentant principal de cette famille dans l'essence de bergamote étant le bergaptène ou 5-méthoxy furocoumarine ou encore 5-méthoxy psoralène de formule :



Ce composé ainsi que la plupart des furocoumarines linéaires telles que la furocoumarine elle-même et la 8-méthoxy furocoumarine par exemple, est phototoxique. La 5-méthoxy furocoumarine est responsable des réactions cutanées dès la concentration de 10 ppm, ce qui explique que pour éviter tout risque d'accident cutané, on évite généralement d'utiliser plus de 0,1 à 0,3% d'essence de bergamote sur la peau, cette dernière contenant 3000 à 7500 ppm de 5-méthoxy furocoumarine.

Ceci montre l'intérêt d'éliminer les furocoumarines des essences naturelles comme l'essence de bergamote et l'essence de citron pour préserver la santé des personnes amenées à utiliser des eaux de toilette ou parfums contenant de telles essences.

Compte tenu de l'importance économique des essences naturelles, des méthodes de détoxification ont été proposées, notamment pour l'essence de

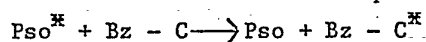
bergamote. Ces méthodes utilisent une distillation sous vide de la fraction volatile des essences de bergamote; le résidu de distillation est ensuite saponifié par la potasse alcoolique pour transformer les furocoumarines en dérivés d'acide cinnamique par ouverture de la fonction lactone, puis extrait par un hydrocarbure après évaporation de l'alcool; la solution d'extraction est neutralisée par lavage à l'eau, et le résidu obtenu après évaporation du solvant est incorporé à la fraction volatile.

Les essences de bergamote traitées par ce procédé contenant 40 ppm ou moins de 5-méthoxy furocoumarine sont très peu phototoxiques comme le montre la publication de J. Girard et al. dans "Parfums, cosmétiques arômes" n° 38, avril-mai 1981, pages 39-44. Cependant, de telles méthodes de détoxification des essences naturelles sont lourdes et coûteuses et présentent l'inconvénient de modifier notablement les qualités olfactives des essences traitées.

On a donc recherché un autre moyen pour détoxifier les essences naturelles en supprimant l'effet toxique dû aux furocoumarines.

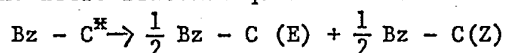
On sait que lors de l'absorption de la lumière ultraviolette, les furocoumarines sont excitées électroniquement. C'est le niveau excité triplet qui est l'état précurseur de toutes les réactions photobiologiques connues.

Or, la demanderesse a observé que, de manière tout à fait surprenante, le benzylidène camphre et ses dérivés sont capables de désactiver le niveau triplet des furocoumarines selon l'équation :




Pso signifiant psoralène et Bz - C benzylidène camphre ou ses dérivés.

Il en résulte une molécule de furocoumarine dans l'état fondamental non excitée et une molécule de benzylidène-camphre excitée qui se désactive ensuite sans aucune autre réaction qu'une isomérisation E - Z purement intramoléculaire :

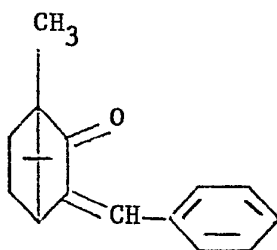


Les essais réalisés par la demanderesse ont montré qu'une concentration de benzylidène camphre ou ses dérivés voisine de 4.10^{-3} mole par litre était suffisante pour désactiver 80% des molécules de furocoumarines excitées. Dans ces conditions, l'activité phototoxique d'une solution contenant des furocoumarines et 4.10^{-3} mole par litre de benzylidène-camphre ou de l'un de ses dérivés serait 5 fois inférieure à l'activité phototoxique d'une solution identique en l'absence de benzylidène-camphre.



La présente invention a donc pour objet de diminuer la phototoxicité des furocoumarines contenues dans les essences naturelles par addition de benzylidène-camphre ou de ses dérivés, qui ont la propriété de capter l'énergie d'excitation électronique des furocoumarines et de la dégrader sous forme d'énergie calorifique après isomérisation.

La présente invention vise des compositions alcooliques ou hydroalcooliques contenant une dose phototoxique de furocoumarine et du benzylidène camphre de formule :

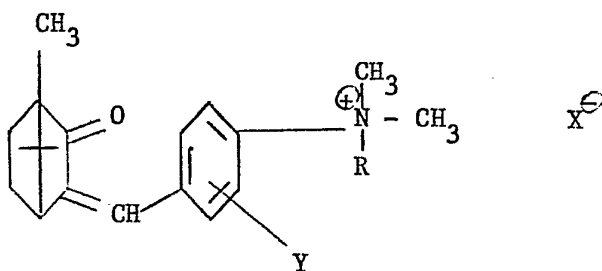


ou l'un de ses dérivés.

Une dose phototoxique peut être définie comme étant égale à, au moins 10 ppm.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise à titre de dérivés du benzylidène-camphre :

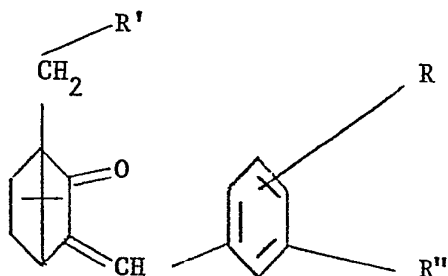
- le p-méthylbenzylidène-camphre
- les dérivés du benzylidène-camphre comportant un radical ammonium quaternaire sur le noyau benzénique en position para par rapport au radical bornylidène selon le brevet français n° 2.199.971, ayant pour formule :



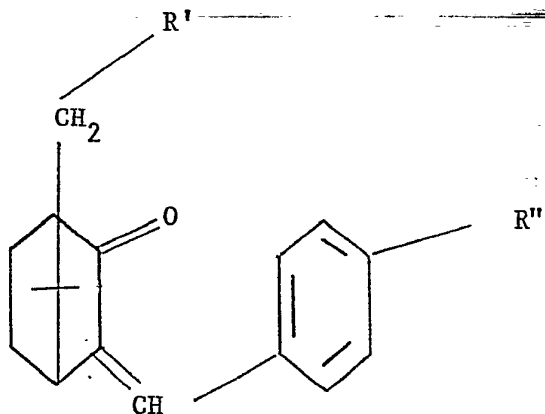
dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle comportant 1 à 12 atomes de carbone,
- Y représente un halogène, un groupe méthyle ou un atome d'hydrogène,
- X⁻ représente un halogénure, un arylsulfonate, un alkylsulfonate, un camphosulfonate ou un alkylsulfate;

- les dérivés du benzylidène-camphre sulfonés sur le radical méthyle en position 10 du camphre ou en position 3' ou 4' sur le noyau benzénique selon les brevets français n° 2.236.515 et 2.282.426, ayant respectivement pour formules :

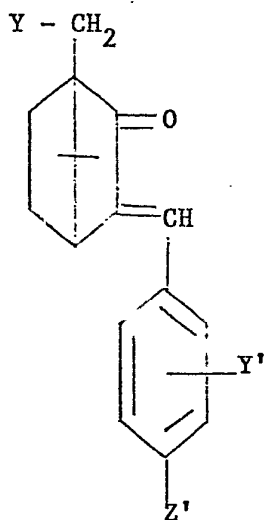


dans laquelle, R désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, tel que Cl, ou F, un radical alkyle contenant là 4 atomes de carbone; R' et R'' désignent chacun un atome d'hydrogène, un radical $-SO_3M$ dans lequel M désigne H, un groupement ammonium organique, ou un métal, l'un au moins des radicaux R' et R'' n'ayant pas la valeur H, et



dans laquelle R' désigne un atome d'hydrogène ou un radical $-SO_3M$ et R'' désigne SO_3M dans lequel M désigne H, un groupement ammonium organique ou un métal.

- les dérivés du p-méthylbenzylidène-camphre substitués sur le groupe p-méthyle selon les brevets français n° 2.383.904, 2.402.647 et 2.421.878 ayant respectivement pour formules :



dans laquelle Y et Y' désignent H ou SO_3H et les sels correspondants avec les bases organiques ou minérales, l'un au moins des radicaux Y et Y' ayant la valeur H;

Z' désigne les groupement $-CH_2R$, $-CHR'R'$, $-CHO$, $-COOR''$ avec $R = -OR_4$, $-OCOR_5$, $-SR_6$, $-CN$, $-COOR''$,

R_1 et $R_2 = H$, alkyle en C_{1-18} , hydroxyalkyle ou bien ils forment ensemble avec l'atome d'azote un hétérocycle tel que morpholine, pipéridine, pyrrolidine, pipérazine, N-méthyl-pipérazine, N-phénylpipérazine,

$R_3 =$ alkyle inférieur en C_{1-4} ou hydroxyalkyle,

$R_4 = H$, alkyle, polyoxyéthylène, aryle substitué ou non,

$R_5 =$ alkyle, alkényle, aryle, hétérocycle aromatique ou non contenant 5 à 6 chaînons,

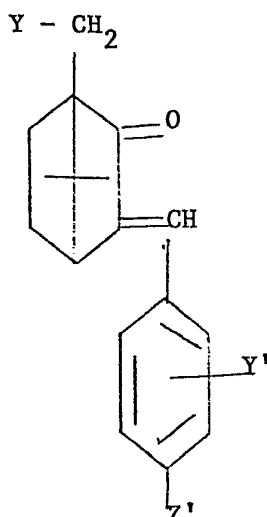
$R_6 = H$, alkyle, carboxyalkyle, aminoalkyle, hydroxyalkyle, aryle, alanyl-3,

$R' = -OR'_4$ ou $-SR'_6$ dans lesquels R'_4 et R'_6 peuvent avoir respectivement les mêmes valeurs que R_4 et R_6 , excepté la valeur hydrogène,

$R'' =$ hydrogène ou alkyle;

ou bien

A handwritten signature or mark, possibly a stylized 'd' or 'g', located at the bottom right of the page.



dans laquelle Y désigne H ou SO_3H et les sels correspondants avec les bases organiques ou minérales, Y' désigne H;

Z' désigne les groupements $-\text{CH}_2\text{I}$, $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{CHR}'\text{R}'$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOR}''$ avec $\text{R} = -\text{OR}_4$, $-\text{OCOR}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}''$,

R_1 et $\text{R}_2 = \text{H}$, alkyle en C_{1-18} , hydroxyalkyle ou bien ils forment ensemble avec l'atome d'azote un hétérocycle tel que morpholine, pipéridine, pyrrolidine, pipérazine, N-méthyl-pipérazine, N-phénylpipérazine;

$\text{R}_3 =$ alkyle inférieur en C_{1-4} , hydroxyalkyle ou sulfonatopropyle;

$\text{R}_4 = \text{H}$, alkyle, polyoxyéthylène, aryle substitué ou non, menthyle, dialkyl-aminoalkyle;

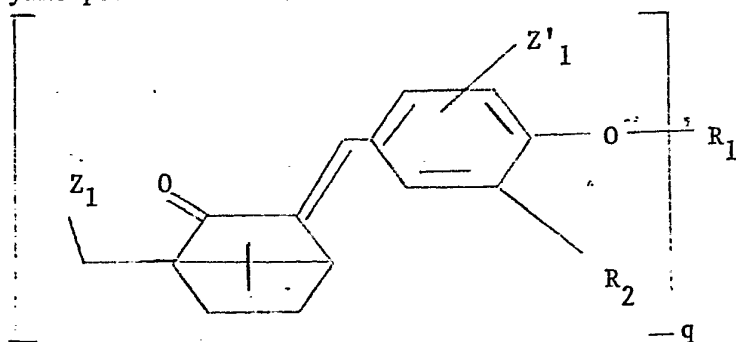
$\text{R}_5 =$ alkyle, alkényle, aryle, hétérocycle aromatique ou non contenant 5 à 6 chaînons;

$\text{R}_6 = \text{H}$, alkyle, carboxyalkyle, aminoalkyle, hydroxyalkyle; aryle, alanyl-3;

$\text{R}' = -\text{OR}'_4$ ou $-\text{SR}'_6$ dans lesquels R'_4 et R'_6 peuvent avoir respectivement les mêmes valeurs que R_4 et R_6 , excepté les valeurs hydrogène, polyoxyéthylène, hydroxyalkyle, alanyl-3 et aryle;

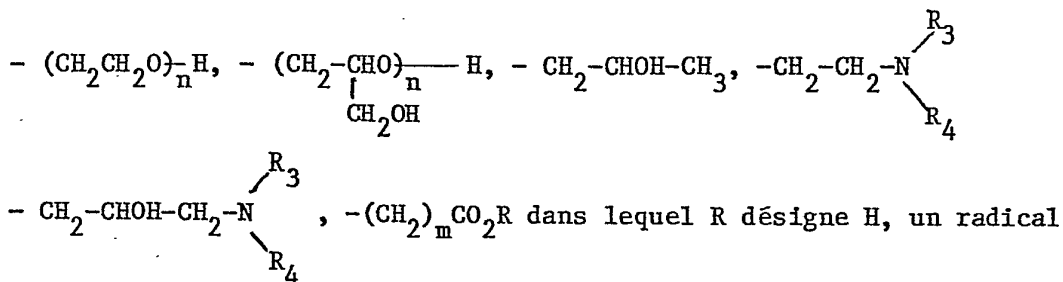
$\text{R}'' =$ hydrogène ou alkyle;

- les 3-p-oxybenzylidène 2-bornanones du brevet français n° 2.430.938 ayant pour formule :



dans laquelle :

Z_1 et Z'_1 désignent respectivement un atome d'hydrogène ou un radical SO_3H , ou un sel de cet acide sulfonique avec une base minérale ou organique, l'un au moins des deux radicaux Z_1 ou Z'_1 représentant un atome d'hydrogène; R_1 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement ramifié contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical alkényle contenant 3 à 18 atomes de carbone, un radical



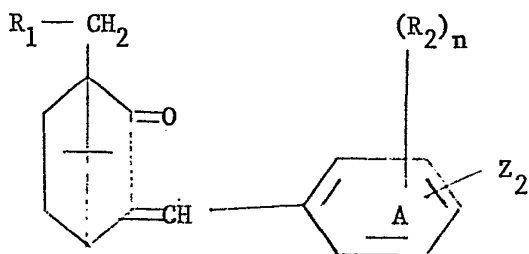
alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone, $-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ ou un sel de cet acide avec une base organique ou minérale, ou encore un radical divalent

$-(\text{CH}_2)_m$ ou $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2$; m ayant les valeurs 1 à 10, n les valeurs 1 à 6;

R_3 et R_4 représentant chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle éventuellement ramifié ou hydroxylé ou bien formant ensemble un hétérocycle aminoaliphatique avec l'atome d'azote, R_2 désigne un atome d'hydrogène, un radical alcoxy contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou bien un radical divalent $-O-$ relié au radical R_1 lorsque celui-ci est également divalent, q désigne 1 ou 2, étant entendu que lorsque q a la valeur 2, R_1 est un radical divalent et que lorsque R_1 désigne hydrogène, R_2 désigne également hydrogène; et en outre lorsque R_2 désigne alcoxy, R_1 peut également désigner méthyle;

- les benzylidène camphres décrits dans la demande de brevet français

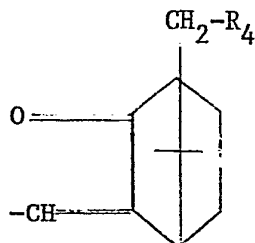
82 10 425 ayant pour formule :



dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{SO}_3^{\oplus}\text{M}^{\ominus}$ où M désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupement $\text{N}(\text{R}_3)_4$, R_3 désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1 à C_4 .

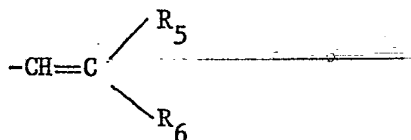
R_2 désigne un radical alkyle en C_1 à C_4 linéaire ou ramifié ou un radical alcoxy en C_1 à C_4 , n étant un nombre entier allant de 0 à 4, étant entendu que la ou les positions qui ne possèdent pas de groupement R_2 sont occupées par des atomes d'hydrogène;

Z_2 représente un groupement



dans lequel R_4 a les mêmes significations que R_1 et peut être égal à R_1 ou différent de R_1

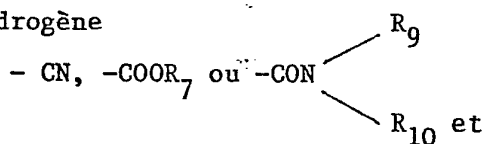
ou bien un groupement



dans lequel

R_5 désigne un atome d'hydrogène

un groupement



R_6 désigne un groupement $-COOR_8$ ou $-CON$

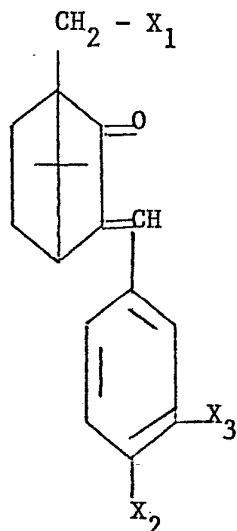
R_7 et R_8 , identiques ou différents, étant des radicaux alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aralkyle contenant au maximum 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par des groupes hydroxy, alcoxy, amine ou ammonium quaternaire,

R_9 et R_{10} identiques ou différents, désignant un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aralkyle contenant au maximum 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par des groupes hydroxy, alcoxy, amine ou ammonium quaternaire,

ou bien lorsque R_5 désigne un atome d'hydrogène, R_6 peut aussi représenter un radical $-COO^+M$, M étant défini comme ci-dessus,

les deux radicaux méthylidène camphre d'une part et Z_2 d'autre part étant fixés sur le noyau aromatique A soit en position méta, soit en position para l'un par rapport à l'autre;

- les sulfonamides dérivés du benzylidène camphre décrits dans la demande de brevet luxembourgeois n° 84 264 ayant pour formule :

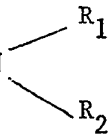


dans laquelle X_1 désigne un atome d'hydrogène ou le radical Y;

X_2 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 ou un radical Y ou Z;

X_3 désigne ~~un atome~~ d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 ou un radical Y ou Z;

ou bien X_2 et X_3 forment ensemble un groupement alkylènedioxy dans lequel le groupe alkylène contient 1 ou 2 atomes de carbone;;

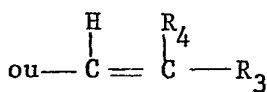
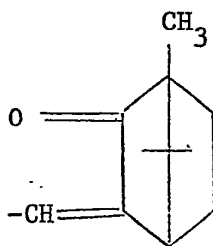
Y désigne le groupement $-SO_2-N$  dans lequel

R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;

R_2 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, cycloalkyle, aryle ou aralkyle, ces différents radicaux en C_1-C_{20} pouvant être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy, alcoxy ou dialkylamino;

R_1 et R_2 ne pouvant désigner simultanément un atome d'hydrogène;

Z désigne un groupement



dans lequel

R_3 désigne un atome d'hydrogène, un groupe $-CN$ ou $-COR_5$ et

R_4 désigne un groupe $-COR_6$,

R_5 et R_6 , identiques ou différents, étant des groupements alcoxy ou alkyl-amino en C_1-C_{20} ;

à la condition que l'un des symboles X_1 , X_2 et X_3 soit différent des deux autres et que

a) quand X_1 désigne un atome d'hydrogène

X_2 et X_3 soient différents entre eux et ne puissent pas prendre la valeur Z, l'un des deux ayant obligatoirement la valeur Y;

b) quand X_1 a la valeur Y

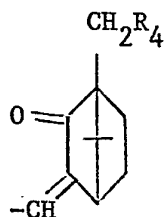
X_2 et X_3 soient différents de Y et ne puissent pas prendre simultanément la valeur Z.

Les benzylidène camphres décrits dans la demande de brevet français n° 82 10 425 sont préparés selon les procédés suivants qui diffèrent selon qu'il s'agit de composés symétriques ou de composés asymétriques.

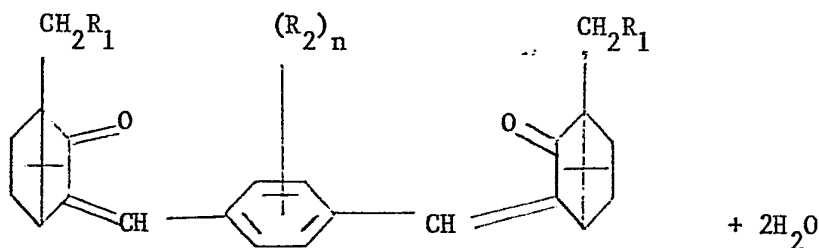
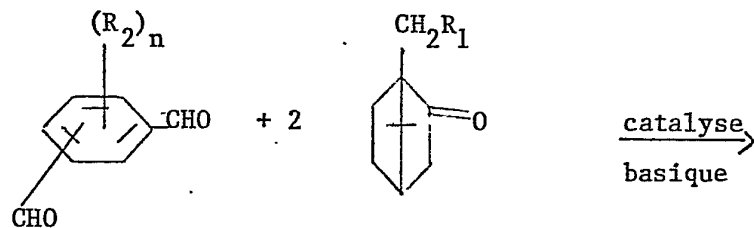
1 - Procédé de préparation des composés symétriques

dans lesquels :

$Z =$
2



et $R_1 = R_4$

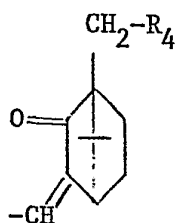


Handwritten signature or mark.

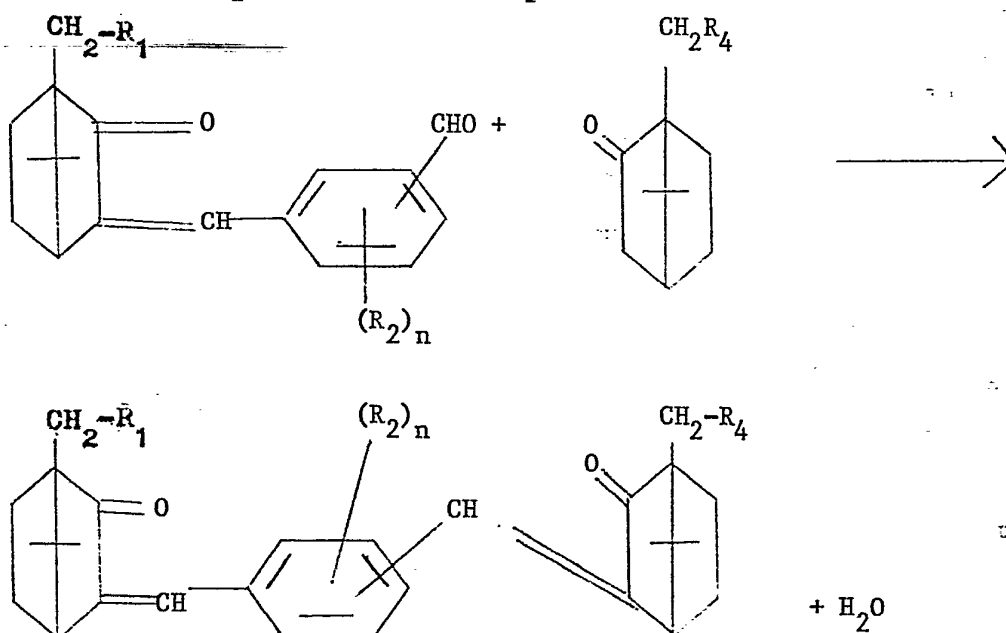
Ce type de réaction peut se faire dans un solvant anhydre, de préférence aprotique, en présence d'une base organique telle qu'un alcoolate alcalin ou d'une base minérale comme un amidure ou un hydruure alcalin, en éliminant l'eau formée. Dans certains cas, il est également possible de travailler dans un solvant non miscible à l'eau en présence de solutions aqueuses de soude ou de potasse.

2 - Procédé général de préparation des composés symétriques et asymétriques

a) $Z_2 =$

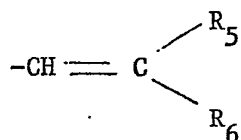


R_4 étant égal à R_1 ou différent de R_1

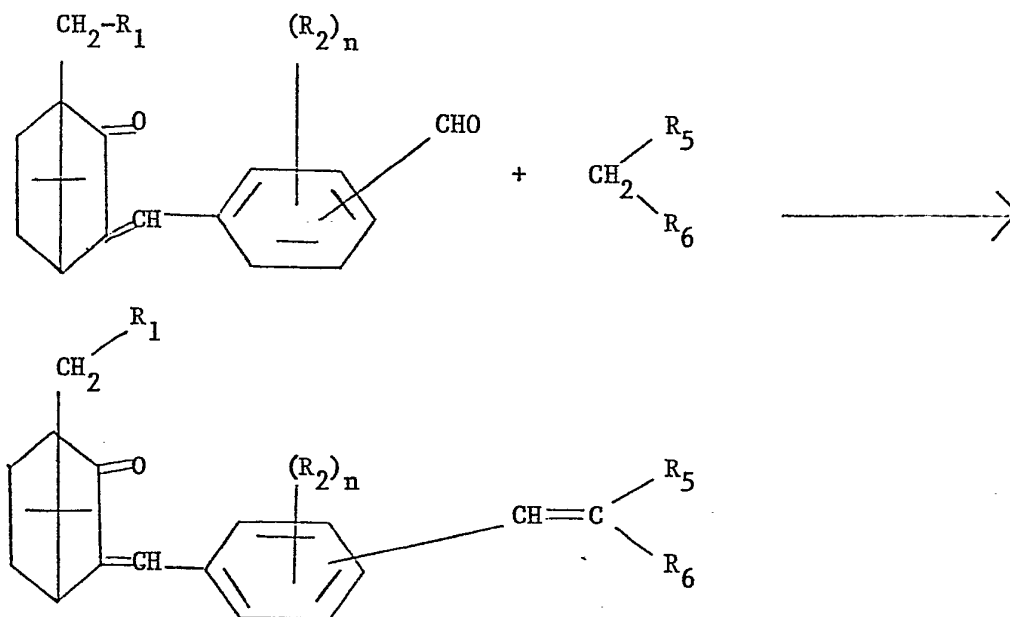


La réaction peut être conduite dans des conditions identiques à celles décrites pour le procédé (1).

b) $Z_2 =$



Le schéma réactionnel utilisé est le suivant :



Il correspond à la formation classique d'un dérivé d'acide cinnamique à partir d'un aldéhyde aromatique.

Les sulfonamides dérivés du benzylidène camphre décrits dans la demande de brevet luxembourgeois n° 84 264 sont préparés par un procédé en deux étapes utilisant comme produit de départ l'acide sulfonique correspondant aux sulfonamides recherchés, ou son sel alcalin.

La première étape consiste à préparer le chlorure de sulfonyle en faisant réagir l'acide sulfonique de départ ou son sel alcalin avec le pentachlorure de phosphore ou le chlorure de thionyle en présence éventuellement d'un solvant inerte tel que les solvants chlorés.

Dans une seconde étape, on fait réagir une amine primaire

ou secondaire $\text{H-N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ dans laquelle R_1 et R_2 ont les significations

précitées, sur le chlorure de sulfonyle, en présence d'une base minérale ou organique pour capter l'acide chlorhydrique qui se forme, en présence éventuellement d'un solvant inerte tel que les solvants chlorés.

Selon la valeur de X_1 , l'acide sulfonique de départ peut être obtenu de la manière suivante :

a) lorsque X_1 désigne un atome d'hydrogène

L'acide sulfonique de départ est préparé comme décrit dans les brevets français 2.282.426 et 2.236.515, dans la demande de brevet français 2.237.882

et dans la demande de brevet français 2.430.938, c'est-à-dire que l'on fait réagir, selon la méthode de Haller, un aldéhyde aromatique sur le sel sodique du camphre dans un solvant anhydre et l'on effectue ensuite la sulfonation à l'aide de H_2SO_4 concentré, d'oléum ou d'acide chlorosulfonique.

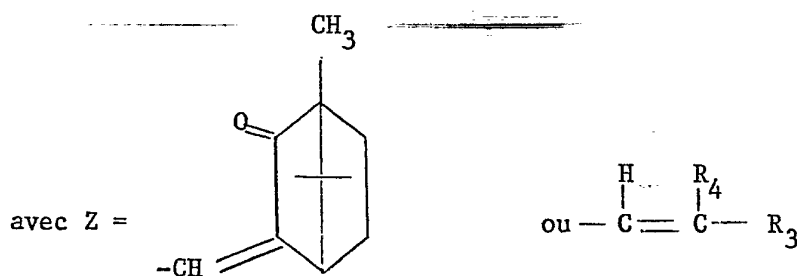
b) lorsque X_1 a la valeur Y

Il faut distinguer deux cas :

1°) X_2 et X_3 sont différents de Y et de Z et désignent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy inférieur en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

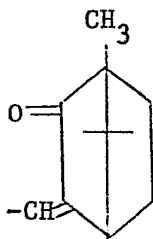
Dans ce cas, l'acide sulfonique de départ est préparé comme indiqué dans le brevet français 2.282.426, dans la demande de brevet français 2.237.882 et dans la demande de brevet français 2.430.938, c'est-à-dire que l'on fait réagir un aldéhyde aromatique sur l'acide camphosulfonique en présence d'une base forte comme le méthylate de sodium.

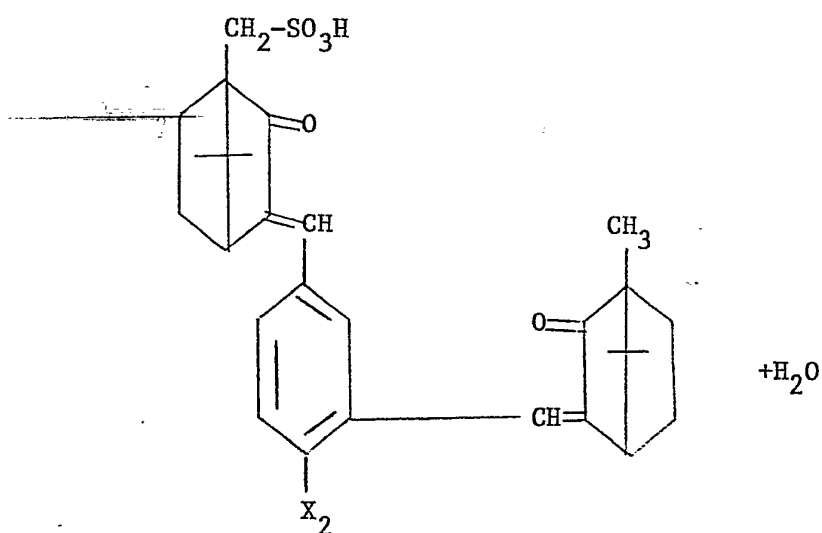
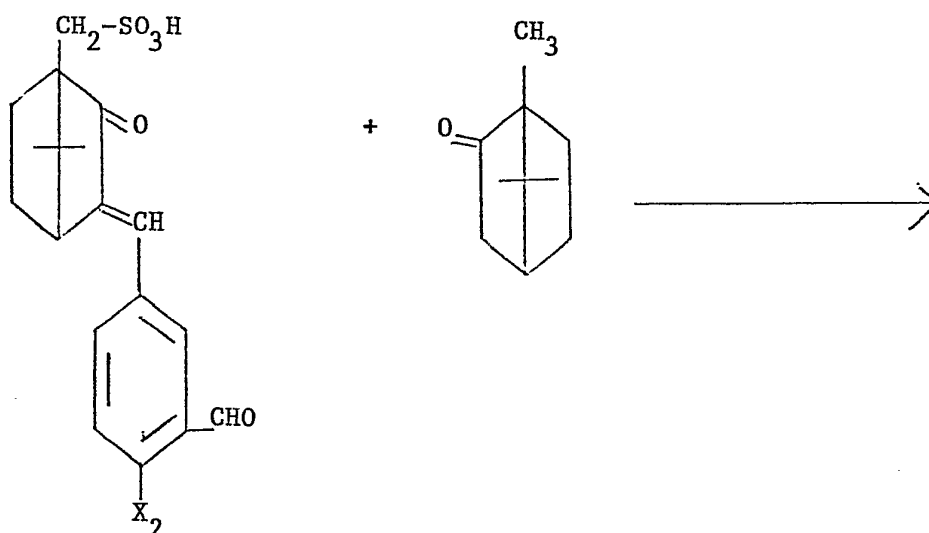
2°) X_2 ou X_3 a la valeur Z



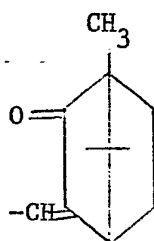
L'acide sulfonique de départ est préparé selon le schéma réactionnel suivant :

α) - si $X_3 = Z =$



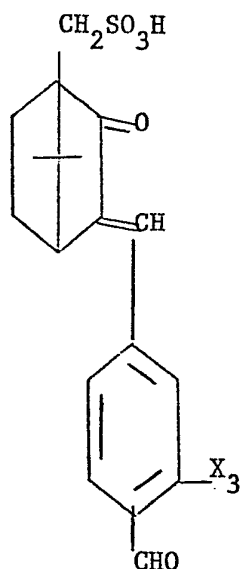



- si $\text{X}_2 = \text{Z} =$

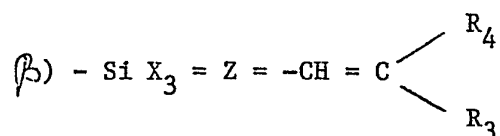


on applique le même procédé que ci-dessus en utilisant comme composé intermédiaire celui de formule :

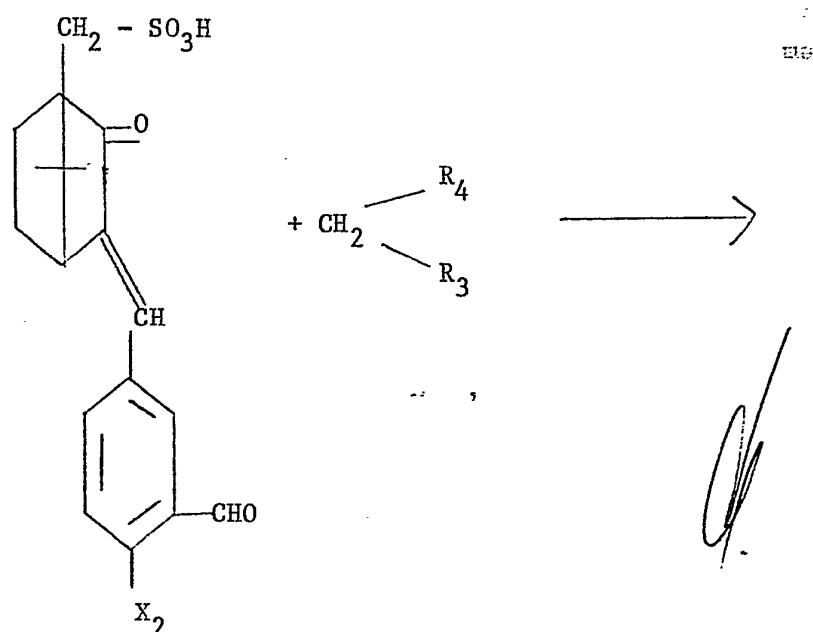
Q.

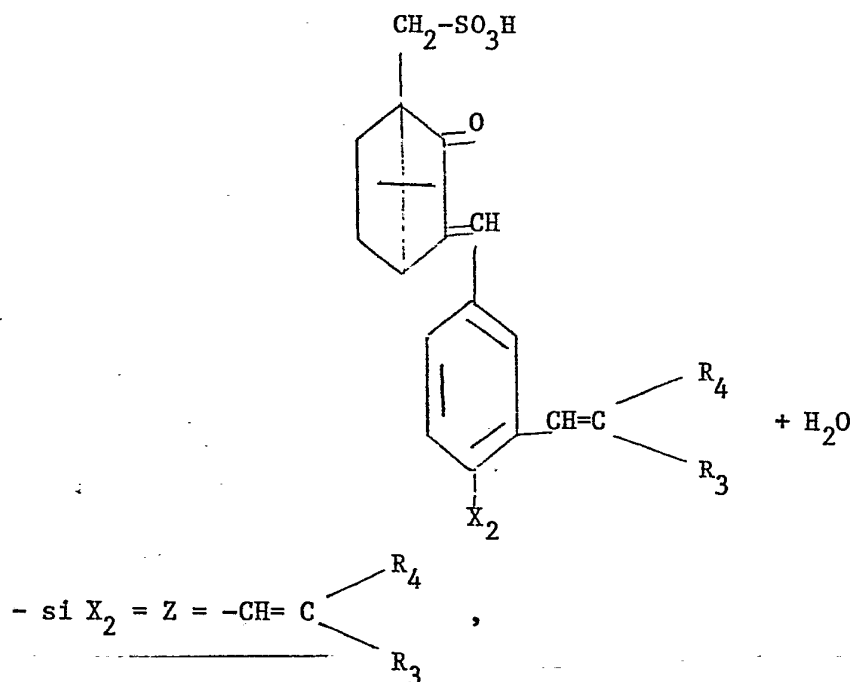


Ce type de réaction peut se faire dans un solvant anhydre, de préférence aprotique, en présence d'une base organique telle qu'un alcoolate alcalin ou d'une base minérale comme un amidure ou un hydrure alcalin, en éliminant l'eau formée. Dans certains cas, il est également possible de travailler dans un solvant non miscible à l'eau en présence de solutions aqueuses de soude ou de potasse.

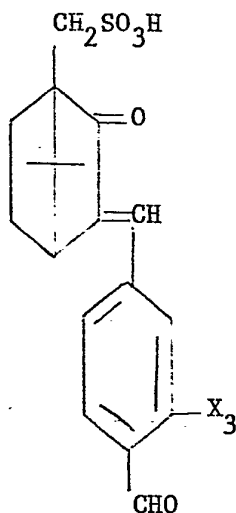


L'acide sulfonique de départ est préparé selon le schéma réactionnel suivant :





on applique le même procédé que ci-dessus en utilisant comme composé intermédiaire celui de formule :



Il correspond à la formation classique d'un dérivé d'acide cinnamique à partir d'un aldéhyde aromatique et d'un dérivé d'acide malonique.

A titre de composés particulièrement préférés utilisés selon l'invention, on peut citer : le méthylsulfate de 4-[(2-oxo-3-bornylidène)méthyl]phényl triméthylammonium, le p-méthyl benzylidène camphre, l'acide p-dibenzylidène 3'-camphre 3-campho 10-sulfonique, le 4-(2'-carboxyéthyl acrylate d'éthyle)

benzylidène camphre, le N-(2-éthylhexyl)3-benzylidène-10-camphosulfonamide, l'acide 3-benzylidène 2-oxo 10-bornane sulfonique, l'acide 3-(2-oxo 3-bornylidène méthyl)benzène sulfonique, l'acide 2-méthyl 5-(2-oxo 3-bornylidène méthyl)benzène sulfonique ainsi que leurs sels.


La composition alcoolique ou hydroalcoolique selon l'invention peut être constituée par une eau de cologne, une eau de toilette, un parfum ou une lotion avant ou après rasage contenant des essences naturelles telles que l'essence de bergamote et l'essence de citron.

Elle contient généralement 0,01 à 2% et de préférence 0,1 à 1% en poids de benzylidène camphre ou de ses dérivés.

Les lotions avant ou après rasage, eaux de cologne et eaux de toilette se présentent sous forme de solution hydroalcoolique contenant, outre l'essence naturelle, et le benzylidène camphre ou l'un de ses dérivés, un alcool inférieur comportant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence l'éthanol ou l'isopropanol et éventuellement du n-propanol et des glycols tels que l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol et comprenant les adjuvants habituellement utilisés tels que des agents adoucissants, par exemple la glycérine, et des agents cicatrisants ainsi que des conservateurs.

La composition selon l'invention peut également être un gel alcoolique ou hydroalcoolique comprenant, outre des essences naturelles, un ou plusieurs alcools inférieurs tels que l'éthanol, le propylèneglycol ou la glycérine et un épaississant, éventuellement en présence d'eau.

La composition alcoolique ou hydroalcoolique selon l'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs suivants.



EXEMPLE 1PARFUM

Essence naturelle contenant 5% d'essence de bergamote	25 g
Benzylidène camphre	0,1 g
Eau distillée	0,2 g
Alcool à 96,2° q.s.p.	100cc

Le parfum ainsi formulé a une teneur de 43,7 ppm en 5-méthoxypsoralène.

EXEMPLE 2EAU DE TOILETTE

Essence naturelle contenant 30% d'essence de bergamote	8 g
N-(2-éthylhexyl)3-benzylidène 10-camphosulfonamide	0,4 g
Eau distillée	4,3 g
Alcool à 96,2° q.s.p.	100 cc


L'eau de toilette ainsi formulée a une teneur de 84 ppm en 5-méthoxy psoralène.

Dans cet exemple, on peut remplacer le N-(2-éthylhexyl)3-benzylidène 10-camphosulfonamide par 0,5 g de paraméthyl benzylidène camphre.

EXEMPLE 3EAU DE COLOGNE

Essence naturelle contenant 50% d'essence de bergamote	1,5 g
Méthyl sulfate de 4-[(2-oxo-3-bornylidène)méthyl]phényl triméthyl ammonium	0,2 g
Eau distillée	28,3 g
Alcool à 96,2° q.s.p.	100 cc

Cette eau de cologne a une teneur de 26,25 ppm en 5-méthoxypsoralène. On peut remplacer le méthylsulfate de 4-[(2-oxo-3-bornylidène)méthyl]phényl triméthylammonium par 0,2 g de sel de diéthanoline de l'acide 3-(2-oxo-3-bornylidène méthyl)benzène sulfonique.



REVENDEICATIONS

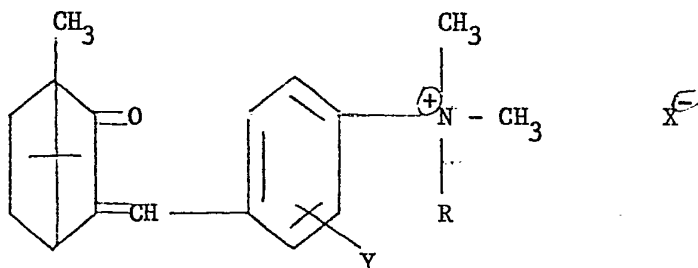
1. Composition alcoolique ou hydroalcoolique comprenant une essence naturelle contenant des furocoumarines, caractérisée par le fait qu'elle contient une dose phototoxique de furocoumarine et du benzylidène camphre ou l'un de ses dérivés.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'essence naturelle est l'essence de bergamote ou l'essence de citron.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient du benzylidène camphre.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient du p-méthylbenzylidène camphre.

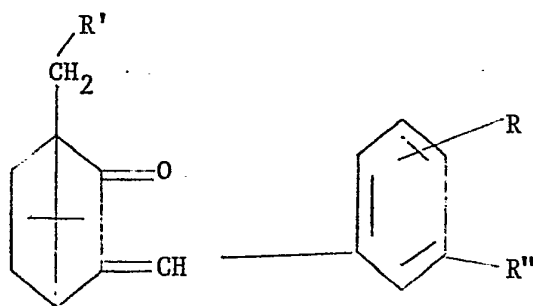
5. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient un dérivé de benzylidène-camphre comportant un radical ammonium quaternaire sur le noyau benzénique en position para par rapport au radical bornylidène de formule :



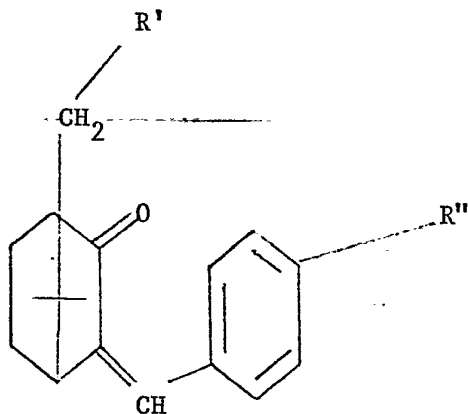
dans laquelle R représente un hydrogène ou un groupe alkyle comportant 1 à 12 atomes de carbone, Y représente un halogène, un groupe méthyle ou un atome d'hydrogène, X^- représente un halogénure, un arylsulfonate, un alkylsulfonate, un camphosulfonate ou un alkylsulfate.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle contient du méthylsulfate de 4-[(2-oxo-3-bornylidène)méthyl]phényl triméthyl ammonium.

7. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient un dérivé de benzylidène camphre sulfoné sur le radical méthyle en position 10 du camphre ou en position 3' ou 4' sur le noyau benzénique de formule :



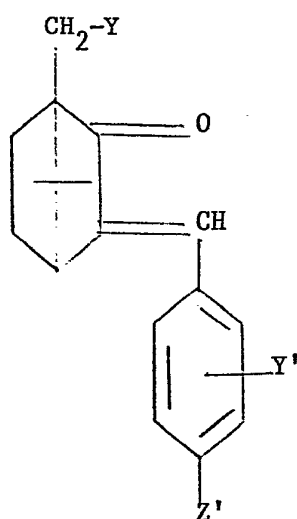
dans laquelle R désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, tel que Cl ou F, un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone; R' et R'' désignent chacun un atome d'hydrogène, un radical $-SO_3M$ dans lequel M désigne H, un groupement ammonium organique, ou un métal, l'un au moins des radicaux R' et R'' n'ayant pas la valeur H ou



dans laquelle R' désigne un atome d'hydrogène ou un radical $-SO_3M$ et R'' désigne SO_3M dans lequel M désigne H, un groupement ammonium organique ou un métal.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait qu'elle contient de l'acide 3-benzylidène 2-oxo 10-bornane sulfonique, ou de l'acide 3-(2-oxo 3-bornylidène méthyl)benzène sulfonique, ou de l'acide 2-méthyl 5-(2-oxo 3-bornylidène méthyl)benzène sulfonique ou leurs sels.

9. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient un dérivé de p-méthylbenzylidène camphre substitué sur le groupe p-méthyle de formule :



dans laquelle Y et Y' désignent H ou SO_3H et les sels correspondants avec les bases organiques ou minérales, l'un au moins des radicaux Y et Y' ayant la valeur H;

Z' désigne les groupements $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{CHR}'\text{R}'$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOR}''$ avec $\text{R} = -\text{OR}_4$, $-\text{OCOR}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}''$,

R_1 et $\text{R}_2 = \text{H}$, alkyle en C_{1-18} , hydroxyalkyle ou bien ils forment ensemble avec l'atome d'azote un hétérocycle tel que morpholine, pipéridine, pyrrolidine, pipérazine, N-méthyl-pipérazine, N-phénylpipérazine,

$\text{R}_3 =$ alkyle inférieur en C_{1-4} ou hydroxyalkyle,

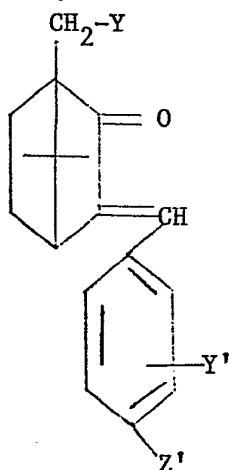
$\text{R}_4 = \text{H}$, alkyle, polyoxyéthylène, aryle substitué ou non,

$\text{R}_5 =$ alkyle, alkényle, aryle, hétérocycle aromatique ou non contenant 5 à 6 chaînons,

$\text{R}_6 = \text{H}$, alkyle, carboxyalkyle, aminoalkyle, hydroxyalkyle, aryle, alanyl-3,

$\text{R}' = -\text{OR}'_4$ ou $-\text{SR}'_6$ dans lesquels R'_4 et R'_6 peuvent avoir respectivement les mêmes valeurs que R_4 et R_6 , excepté la valeur hydrogène,

$\text{R}'' =$ hydrogène ou alkyle; ou



[Handwritten signature]

dans laquelle Y désigne H ou SO_3H et les sels correspondants avec les bases organiques ou minérales, Y' désigne H;

Z' désigne les groupements $-\text{CH}_2\text{I}$, $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{CHR}'\text{R}'$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOR}''$ avec $\text{R} = -\text{OR}_4$, $-\text{OCOR}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}''$,

R_1 et $\text{R}_2 = \text{H}$, alkyle en C_{1-18} , hydroxyalkyle ou bien ils forment ensemble avec l'atome d'azote un hétérocycle tel que morpholine, pipéridine, pyrrolidine, pipérazine, N-méthyl-pipérazine, N-phénylpipérazine;

$\text{R}_3 =$ alkyle inférieur en C_{1-4} , hydroxyalkyle, ou sulfonatopropyle;

$\text{R}_4 = \text{H}$, alkyle, polyoxyéthylène, aryle substitué ou non, menthyle, dialkylaminoalkyle;

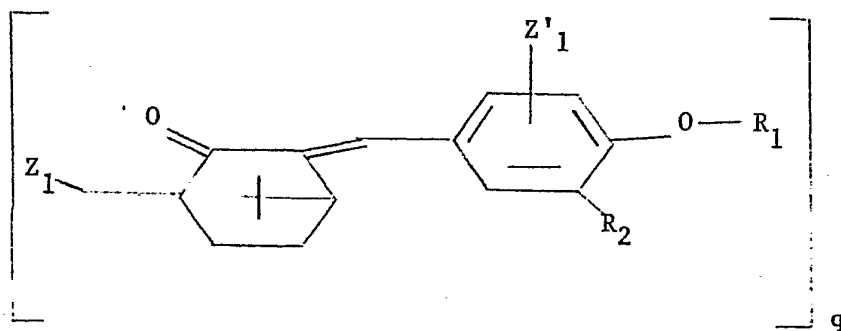
$\text{R}_5 =$ alkyle, alkényle, aryle, hétérocycle aromatique ou non contenant 5 à 6 chaînons;

$\text{R}_6 = \text{H}$, alkyle, carboxyalkyle, aminoalkyle, hydroxyalkyle, aryle, alanyl-3;

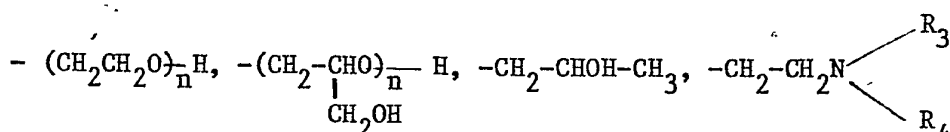
$\text{R}' = -\text{OR}'_4$ ou $-\text{SR}'_6$ dans lesquels R'_4 et R'_6 peuvent avoir respectivement les mêmes valeurs que R_4 et R_6 , excepté les valeurs hydrogène, polyoxyéthylène, hydroxyalkyle, alanyl-3 et aryle;

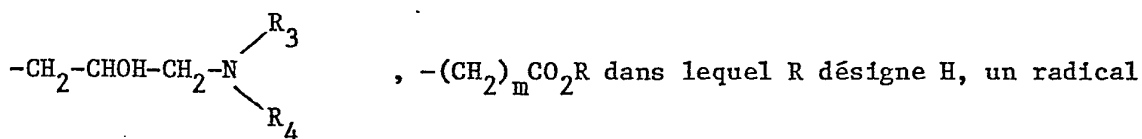
$\text{R}'' =$ hydrogène ou alkyle.

10. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient une 3-p-oxybenzylidène 2-bornanone de formule :



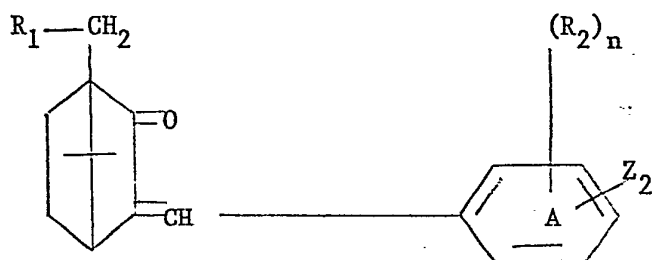
dans laquelle Z_1 et Z'_1 désignent respectivement un atome d'hydrogène ou un radical SO_3H , ou un sel de cet acide sulfonique avec une base minérale ou organique, l'un au moins des deux radicaux Z_1 ou Z'_1 représentant un atome d'hydrogène; R_1 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement ramifié contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical alkényle contenant 3 à 18 atomes de carbone, un radical





alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone, $-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ ou un sel de cet acide avec une base organique ou minérale, ou encore un radical divalent $-(\text{CH}_2)_m$ ou $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$; m ayant les valeurs 1 à 10, n les valeurs 1 à 6; R_3 et R_4 représentant chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle éventuellement ramifié ou hydroxylé ou bien formant ensemble un hétérocycle amino-aliphatique avec l'atome d'azote, R_2 désigne un atome d'hydrogène, un radical alcoxy contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou bien un radical divalent $-\text{O}-$ relié au radical R_1 lorsque celui-ci est également divalent, q désigne 1 ou 2, étant entendu que lorsque q a la valeur 2, R_1 est un radical divalent et que lorsque R_1 désigne hydrogène, R_2 désigne également hydrogène; et en outre lorsque R_2 désigne alcoxy, R_1 peut également désigner méthyle.

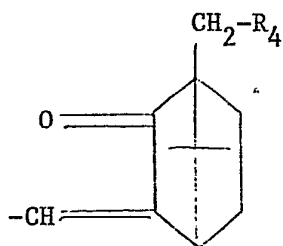
11. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient un dérivé de benzylidène camphre de formule :



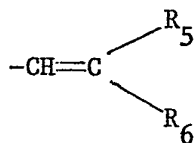
dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{SO}_3^+ \text{M}^-$ où M désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupement $\text{N}(\text{R}_3)_4$, R_3 désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1 à C_4 ,

R_2 désigne un radical alkyle en C_1 à C_4 linéaire ou ramifié ou un radical alcoxy en C_1 à C_4 , n étant un nombre entier allant de 0 à 4 étant entendu que la ou les positions qui ne possèdent pas de groupement R_2 sont occupées par des atomes d'hydrogène;

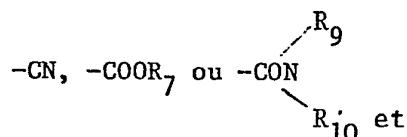
Z_2 représente un groupement



dans lequel R_4 a les mêmes significations que R_1 et peut être égal à R_1 ou différent de R_1 ou bien un groupement



R_5 désigne un atome d'hydrogène,
un groupement



R_6 désigne un groupement ---COOR_8 ou $\text{---CON} \begin{array}{l} \nearrow R_9 \\ \searrow R_{10} \end{array}$

R_7 et R_8 identiques ou différents, étant des radicaux alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aralkyle contenant au maximum 20 atomes de carbone éventuellement substitués par des groupes hydroxy, alcoxy, amine ou ammonium quaternaire,

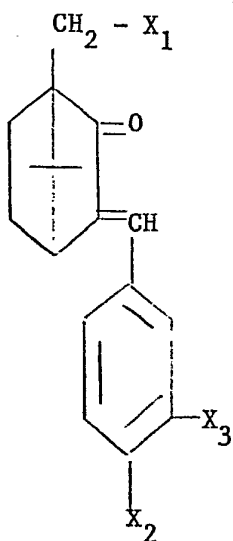
R_9 et R_{10} identiques ou différents, désignant un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aralkyle contenant au maximum 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par des groupes hydroxy, alcoxy, amine ou ammonium quaternaire,

ou bien lorsque R_5 désigne un atome d'hydrogène, R_6 peut aussi représenter un radical $\text{---COO}^{\oplus}M$, M étant défini comme ci-dessus,

les deux radicaux méthylidène camphre d'une part et Z_2 d'autre part étant fixés sur le noyau aromatique A soit en position méta, soit en position para l'un par rapport à l'autre.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'elle contient de l'acide p-dibenzylidène 3'-camphre 3-campho 10-sulfonique ou du 4-(2'-carboxyéthyl acrylate d'éthyle) benzylidène camphre.

13. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient un sulfonamide dérivé de 3-benzylidène camphre de formule :

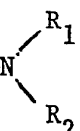


dans laquelle X_1 désigne un atome d'hydrogène ou le radical Y;

X_2 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 ou un radical Y ou Z;

X_3 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 ou un radical Y ou Z;

ou bien X_2 et X_3 forment ensemble un groupement alkylène dioxy dans lequel le groupe alkylène contient 1 ou 2 atomes de carbone;

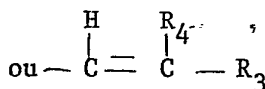
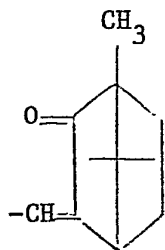
Y désigne le groupement $-SO_2-N$  dans lequel

R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;

R_2 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, cycloalkyle, aryle ou aralkyle, ces différents radicaux en C_1-C_{20} pouvant être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy, alcoxy ou dialkyl-amino;

R_1 et R_2 ne pouvant désigner simultanément un atome d'hydrogène;

Z désigne un groupement



dans lequel R_3 désigne un atome d'hydrogène, un groupe $-CN$ ou $-COR_5$ et R_4 désigne un groupe $-COR_6$, R_5 et R_6 identiques ou différents, étant des groupements alcoxy ou alkylamino en C_1-C_{20} ;

à la condition que l'un des symboles X_1 , X_2 et X_3 soit différent des deux autres et que

- a) quand X_1 désigne un atome d'hydrogène, X_2 et X_3 soient différents entre eux et ne puissent pas prendre la valeur Z, l'un des deux ayant obligatoirement la valeur Y;
- b) quand X_1 a la valeur Y, X_2 et X_3 soient différents de Y et ne puissent pas prendre simultanément la valeur Z.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle contient du N-(2-éthylhexyl)3-benzylidène 10-camphosulfonamide.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,01 à 2% et de préférence 0,1 à 1% en poids de benzylidène camphre ou de ses dérivés, par rapport au poids total de la composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel alcoolique ou hydroalcoolique comprenant outre l'essence naturelle, un ou plusieurs alcools inférieurs tels que l'éthanol, le propylèneglycol ou la glycérine et un épaississant, éventuellement en présence d'eau.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle constitue une solution hydroalcoolique contenant outre l'essence naturelle un alcanol inférieur contenant 1 à 4 atomes de carbone tel que l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, éventuellement des glycols tels que l'éthylène glycol ou le propylèneglycol et comprenant des adjuvants usuels tels que des agents adoucissants, des agents cicatrisants et des conservateurs.

Dessins : 1 planches

 28 pages dont 1 page de garde

 18 pages de description

 8 pages de revendications

 1 abrégé descriptif

Luxembourg, le 26 JAN 1983

Le mandataire :

Charles Munchen

Charles Munchen

2244/82 - FB/MB

ABREGE

Compositions alcooliques ou hydroalcooliques contenant des essences naturelles et du benzylidène camphre ou ses dérivés.

La présente invention concerne une composition alcoolique ou hydroalcoolique comprenant une essence naturelle contenant des furocoumarines, caractérisée par le fait qu'elle contient une dose phototoxique de furocoumarine et du benzylidène camphre ou l'un de ses dérivés en une concentration de 0,01 à 2% en poids ayant pour effet de désactiver les furocoumarines excitées par le rayonnement ultraviolet et de diminuer ainsi leur phototoxicité.

