

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 17.05.91.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 20.11.92 Bulletin 92/47.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : *Société Anonyme dite : L'OREAL — FR.*

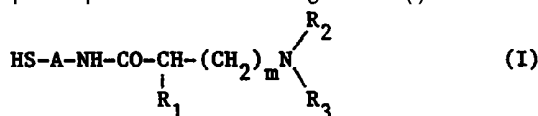
72 Inventeur(s) : *Junino Alex, Malle Gérard et Luppi Bernadette.*

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : *Cabinet Nony & Cie Conseils en Brevets d'Invention.*

54 Nouveaux alkylamino-mercaptoalkylamides ou l'un de leurs sels cosmétiquement acceptables, et leur utilisation en tant qu'agents réducteurs, dans un procédé de déformation permanente des cheveux.

57 Alkylamino-mercaptoalkylamides, caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule générale (I) suivante: dans des compositions cosmétiques pour la déformation permanente des cheveux.



dans laquelle:

A représente le radical divalent $-(\text{CH}_2)_n-$, n étant un nombre entier compris entre 2 et 5, ou le radical divalent $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ m est égal à 0, 1 ou 2

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 5 atomes de carbone,

R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, R₂ et R₃ ne pouvant simultanément représenter un atome d'hydrogène, les sels desdits composés de formule (I) ainsi que leurs disulfures correspondants à l'exclusion du disulfure dans lequel:

A = $-(\text{CH}_2)_2-$, M = 0

R₁ et R₂ = H et R₃ = $-\text{C}_2\text{H}_5$.

Utilisation des composés (I) en tant qu'agents réducteurs



La présente invention a pour objet de nouveaux alkylamino mercaptoalkylamides ou l'un de leurs sels cosmétiquement acceptables et leur utilisation, en tant qu'agents réducteurs, dans un procédé de déformation permanente des cheveux.

5 La technique pour réaliser la déformation permanente des cheveux consiste, dans un premier temps, à réaliser l'ouverture des liaisons disulfures de la kératine (cystine) à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur (étape de réduction), puis, après avoir de préférence rincé la chevelure, à reconstituer dans un second temps lesdites liaisons
10 disulfures en appliquant, sur les cheveux sous tension, une composition oxydante, (étape d'oxydation, dite aussi de fixation) de façon à donner aux cheveux la forme recherchée. Cette technique permet indifféremment de réaliser soit l'ondulation des cheveux, soit leur défrisage ou leur décrêpage.

15 Les compositions pour réaliser le premier temps d'une opération de permanente se présentent généralement sous forme de lotions, de crèmes, de gels ou de poudres à diluer dans un support liquide et contiennent, en tant qu'agent réducteur, de préférence un mercaptan.

Parmi ces derniers, ceux couramment utilisés sont l'acide
20 thioglycolique et l'acide thiolactique ou un mélange de ces acides ainsi que leurs esters par exemple le monothioglycolate de glycérol ou de glycol.

Ces agents réducteurs sont particulièrement efficaces pour réduire les liaisons disulfures de la kératine notamment l'acide thioglycolique qui peut être considéré comme le produit de référence en permanente, et qui
25 conduit à un taux de réduction d'environ 50 %.

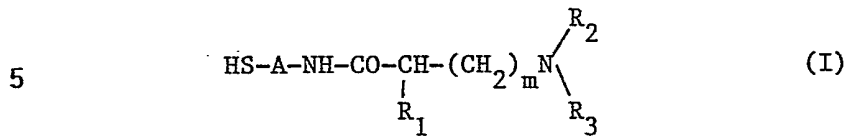
Ces agents réducteurs présentent cependant un inconvénient majeur dans la mesure où ils dégagent de mauvaises odeurs.

En vue d'y remédier, il est généralement fait usage d'un parfum permettant de masquer les odeurs.

30 Après d'importantes recherches, on a maintenant constaté, de façon tout à fait inattendue et surprenante, qu'en utilisant une nouvelle famille d'alkylamino-mercaptoalkylamides ou leurs sels cosmétiquement acceptables, il était possible de remédier aux inconvénients des agents réducteurs de l'état de la technique.

35 Les agents réducteurs des compositions, selon l'invention, présentent non seulement l'avantage d'être pratiquement dépourvus d'odeur mais permettent également d'obtenir un rendement, une nervosité et une beauté de frisure supérieurs à ceux obtenus selon l'état de la technique à l'aide par exemple de l'acide thioglycolique.

La présente invention a donc pour objet, à titre de produits industriels nouveaux, les alkylamino-mercaptoalkylamides correspondants à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

A représente le radical divalent $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$,
 10 n étant un nombre entier compris entre 2 et 5, ou le radical divalent $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$
 m est égal à 0, 1 ou 2

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 5 atomes de carbone,
 15 R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, R₂ et R₃ ne pouvant simultanément représenter un atome d'hydrogène,

et les sels desdits composés de formule (I).

20 Parmi les sels cosmétiquement acceptables des composés de formule (I), ceux particulièrement préférés sont les chlorhydrates, bromhydrates, citrates, oxalates et acétates.

Par radical alkyle inférieur ayant soit de 1 à 4 ou de 1 à 5 atomes de carbone on doit entendre un radical méthyle, éthyle, propyle,
 25 isopropyle, butyle, isobutyle, méthyl-2 butyle ou pentyle.

Parmi les composés préférés répondant à la formule générale (I) on peut notamment citer :

- le diméthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- 30 - le diméthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- le diméthylamino-2 N-[(mercapto-2-éthoxy)-2'éthyl] acétamide,
- le diéthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le diéthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- le diéthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- 35 - le diéthylamino-2 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] acétamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- le méthylamino-2 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] acétamide,
- 40 - l'éthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,

- 1'éthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- 1'éthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- 1'éthylamino-2 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] acétamide,
- 1'éthylamino-2 méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- 5 - le propylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- 1'isopropylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le butylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le diméthylamino-3 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- le diméthylamino-3 N-(mercapto-3 propyl) propionamide,
- 10 - le diméthylamino-3 N-(mercapto-5 pentyl) propionamide,
- le diméthylamino-3 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] propionamide,
- le méthylamino-3 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- le méthylamino-3 N-(mercapto-3 propyl) propionamide,
- le méthylamino-3 N-(mercapto-5 pentyl) propionamide,
- 15 - le méthylamino-3 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] propionamide,
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) propionamide,
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) propionamide,
- le diméthylamino-2 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] propionamide,
- 20 - le méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- 1'éthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- 1'isopropylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- le diméthylamino-4 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- 25 - le diméthylamino-4 N-(mercapto-3 propyl) butanamide,
- le diméthylamino-4 N-(mercapto-5 pentyl) butanamide,
- le diméthylamino-4 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] butanamide,
- le méthylamino-4 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- 1'éthylamino-4 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- 30 - le diméthylamino-2 méthyl-3 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- le diméthylamino-2 méthyl-4 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide,
- le méthylamino-2 méthyl-4 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide,
- le diméthylamino-2 méthyl-3 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide et
- le méthylamino-2 méthyl-3 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide.

35 La présente invention a également pour objet le procédé de
préparation des alkylamino-mercaptoalkylamides selon l'invention. Ce procédé
consiste à faire réagir un aminothiols (1) sur un halogénure d'acide d'un
alkylaminoacide (2) de façon à obtenir un thioester de formule générale
(II) qui est ensuite réarrangé en alkylamino-mercaptoalkylamide de formule

alkylamino mercaptoalkylamide de formule générale (I) en tant qu'agent réducteur.

5 Dans les compositions selon l'invention l'agent réducteur de formule générale (I) est généralement présent à une concentration comprise entre 2 et 30% et de préférence entre 5 et 25% en poids par rapport au poids total de la composition réductrice.

10 Le pH de la composition est de préférence compris entre 4,5 et 11 et plus particulièrement entre 6 et 10 et est obtenu à l'aide d'un agent alcalin tel que par exemple l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, un carbonate ou bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un hydroxyde alcalin ou à l'aide d'un agent acidifiant tel que par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide oxalique ou l'acide borique.

15 La composition réductrice peut également contenir d'autres agents réducteurs connus tels que par exemple l'acide thioglycolique, le monothioglycolate de glycérol ou de glycol, la cystéamine et ses dérivés acylés C₁-C₄ tels que la N-acétyl cystéamine ou la N-propionyl cystéamine, la cystéine, la N-acétylcystéine, les N-mercaptoalkylamides de sucres tels que le N-(mercapto-2-éthyl)gluconamide, l'acide β-mercaptopro-
20 pionique et ses dérivés, l'acide thiolactique, l'acide thiomalique, la pantéthéine, le thioglycérol, les sulfites ou les bisulfites d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, les N-(mercaptoalkyl)ω-hydroxyalkylamides décrits dans la demande de brevet EP 354 835 et les N-mono- ou N,N-dialkylmercapto
25 4-butyramides décrits dans la demande de brevet EP 368 763.

La composition réductrice peut en outre contenir divers ingrédients tels que par exemple des polymères cationiques tels que ceux utilisés dans les compositions des brevets français n° 79.32078 et 80.26421 ou encore des polymères cationiques de type ionène tels que ceux utilisés
30 dans les compositions du brevet français n° 82.17364, des agents adoucissants et notamment des ammonium quaternaires dérivés de la lanoline, des hydrolysats de protéines, des cires, des agents opacifiants, des parfums, des colorants, des tensio-actifs non ioniques ou cationiques, des alcools tels que l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le propanediol-1,2, le butanediol-1,2 ou le glycérol, des agents traitants ou encore des agents
35 de pénétration tels que l'urée, la pyrrolidone ou la thiamorpholinone.

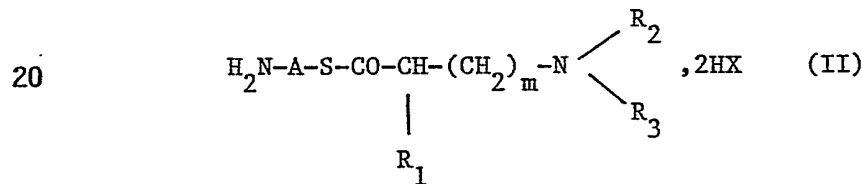
La composition réductrice selon l'invention peut être également du type exothermique, c'est-à-dire provoquant un certain échauffement lors de l'application sur les cheveux, ce qui apporte un agrément à la personne qui
40 subit le premier temps de la permanente ou du défrisage.

Le véhicule des compositions selon l'invention est de préférence de l'eau ou une solution hydroalcoolique d'un alcool inférieur tel que l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.

5 Lorsque les compositions sont destinées à une opération de défrisage ou de décrêpage des cheveux, la composition réductrice est de préférence sous forme d'une crème de façon à maintenir les cheveux aussi raides que possible. On réalise ces crèmes, sous forme d'émulsions "lourdes", par exemple à base de stéarate de glycéryle, de stéarate de glycol, de cires auto-émulsionnables, d'alcools gras, etc...

10 On peut également utiliser des liquides ou des gels contenant des agents épaississants tels que des polymères ou des copolymères carboxyvinyles qui "collent" les cheveux et les maintiennent dans la position lisse pendant le temps de pose.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, les 15 composés réducteurs de formule générale (I) peuvent être formés in situ au moment de l'emploi à partir de leurs précurseurs thioesters répondant à la formule générale (II) suivante :



dans laquelle :

25 A, R₁, R₂, et R₃ et m ont les mêmes significations que ci-dessus pour la formule générale (I), et X est Cl ou Br.

On a en effet constaté qu'en présence d'une base telle que l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la 30 soude ou la potasse, ces précurseurs thioesters se transformaient quasi instantanément et quantitativement en thiols correspondants à la formule générale (I).

Selon cette forme de réalisation, le précurseur thioester à l'état solide, de préférence sous forme de poudre, est mélangé au moment de 35 l'emploi à une solution aqueuse basique de pH compris entre 8 et 10, contenant éventuellement divers ingrédients tels que ceux mentionnés ci-dessus.

Le pH de la composition est ensuite ajusté, si nécessaire, à l'aide d'un agent alcalin ou d'un agent acidifiant tels que ceux 40 précédemment mentionnés.

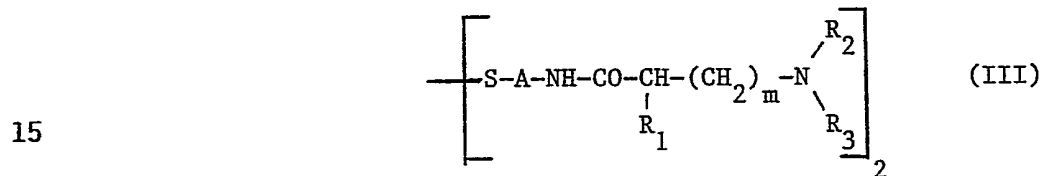
Le présente invention a donc pour objet à titre de produits nouveaux les thioesters répondant à la formule générale (II) ci-dessus en tant que précurseurs des alkylamino mercaptoalkylamides de formule générale (I).

- 5 Parmi ces thioesters on peut notamment citer les composés suivants :
- le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d' amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d' amino-3 propyle,
 - 10 - le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d' amino-5 pentyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d' (amino-2 éthoxy)-2' éthyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diéthyl thioglycinate d' amino-2 éthyle,
 - 15 - le dichlorhydrate du N,N-diéthyl thioglycinate d' amino-3 propyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diéthyl thioglycinate d' amino-5 pentyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diéthyl thioglycinate d' (amino-2
 - 20 éthoxy)-2' éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-méthyl thioglycinate d' amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-méthyl thioglycinate d' amino-3 propyle,
 - le dichlorhydrate du N-méthyl thioglycinate d' amino-5 pentyle,
 - le dichlorhydrate du N-méthyl thioglycinate d' (amino-2
 - 25 éthoxy)-2' éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-éthyl thioglycinate d' amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-éthyl thioglycinate d' amino-3 propyle,
 - le dichlorhydrate du N-éthyl thioglycinate d' amino-5 pentyle,
 - le dichlorhydrate du N-éthyl thioglycinate d' (amino-2
 - 30 éthoxy)-2' éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-éthyl N-méthyl thioglycinate d' amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-propyl thioglycinate d' amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-isopropyl thioglycinate d' amino-2 éthyle,
 - 35 - le dichlorhydrate du N-butyl thioglycinate d' amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du diméthylamino-3 thiopropionate d' amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du diméthylamino-3 thiopropionate d' amino-3 propyle,
 - 40 - le dichlorhydrate du diméthylamino-3 thiopropionate d' amino-5

- pentyle,
- le dichlorhydrate du diméthylamino-3 thiopropionate d'(amino-2 éthoxy)-2' éthyle,
- le dichlorhydrate du méthylamino-3 thiopropionate d'amino-2
- 5 éthyle,
- le dichlorhydrate du méthylamino-3 thiopropionate d'amino-3 propyle,
- le dichlorhydrate du méthylamino-3 thiopropionate d'amino-5 pentyle,
- 10 - le dichlorhydrate du méthylamino-3 thiopropionate d'(amino-2 éthoxy)-2' éthyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioalaninate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioalaninate d'amino-3 propyle,
- 15 - le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioalaninate d'amino-5 pentyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioalaninate d'(amino-2 éthoxy)-2' éthyle,
- le dichlorhydrate du N-méthyl thioalaninate d'amino-2 éthyle,
- 20 - le dichlorhydrate de N-éthyl thioalaninate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N-isopropyl thioalaninate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du méthylamino-2 thiobutyrate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du diméthylamino-4 thiobutyrate d'amino-2 éthyle,
- 25 - le dichlorhydrate du diméthylamino-4 thiobutyrate d'amino-3 propyle,
- le dichlorhydrate du diméthylamino-4 thiobutyrate d'amino-5 pentyle,
- le dichlorhydrate du diméthylamino-4 thiobutyrate d'(amino-2
- 30 éthoxy)-2' éthyle,
- le dichlorhydrate du méthylamino-4 thiobutyrate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate de l'éthylamino-4 thiobutyrate d'amino-2 éthyle,
- 35 - le dichlorhydrate du N,N-diméthylamino thiovalinate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthylamino thiovalinate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthylamino thioleucinate d'amino-2
- 40 éthyle,

- le dichlorhydrate du N-méthylamino thioleucinate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthylamino thioisoleucinate d'amino-2 éthyle et
- 5 - le dichlorhydrate du N-méthylamino thioisoleucinate d'amino-2 éthyle.

Les compositions selon l'invention peuvent être également sous forme dite "auto-neutralisante" ou encore "auto-régulée" et dans ce cas, le composé de formule générale (I) est associé à au moins un disulfure soit
 10 connu pour son utilisation dans une composition réductrice pour permanente auto-neutralisante soit dérivant d'un composé de formule générale (I) ou de l'un de ses sels et correspondant à la formule générale (III) suivante :



dans laquelle :

A, R₁, R₂ et R₃ et m ont les mêmes significations que ci-dessus pour la formule générale (I) à l'exclusion du composé de formule (III) dans
 20 laquelle :

A = -(CH₂)₂⁻, m = 0,

R₁ et R₂ = H et R₃ = -C₂H₅

Le disulfure peut également se présenter sous forme d'un sel cosmétiquement acceptable.

25 Parmi les disulfures connus, on peut notamment mentionner l'acide dithioglycolique, le dithioglycérol, la cystamine, la N,N'-diacétyl-cystamine, la cystine, la pantéthine, et les disulfures des N-(mercapto-alkyl)ω-hydroxyalkylamides décrits dans la demande de brevet européen EP 354.835 et les disulfures des N-mono ou N,N-dialkylmercapto-4
 30 butyramides décrits dans la demande de brevet EP 368.763.

Parmi les disulfures dérivant d'un composé de formule générale (I) et correspondant à la formule générale (III) on peut notamment citer :

- le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-2 acétamide] ,
- le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-2 propionamide]
- 35 le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-3 propionamide]
- le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-4 butyramide] ,
- le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [méthylamino-2 acétamide] ,
- le N,N'-[dithiobis (triméthylène)] bis [diméthylamino-2 acétamide] ,
- le N,N'-[dithiobis (pentaméthylène)] bis [diméthylamino-2
- 40 acétamide] ,

le N,N'-[dithiobis (éthoxy-2 éthyl)] bis [diméthylamine-2 acétamide],

le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [méthylamino-3 propionamide],

le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diéthylamino-2 acétamide],

5 et le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [éthylamino-2 acétamide].

Dans les compositions auto-neutralisantes le disulfure est généralement présent en un rapport molaire de 0,5 à 2,5 et de préférence de 1 à 2 par rapport au composé de formule générale (I) ou de ses sels (voir brevet US 3,768,490).

10 Les disulfures de formule générale (III) sont obtenus par oxydation des composés de formule générale (I) soit à l'air soit en utilisant des oxydants connus comme par exemple l'eau oxygénée en présence éventuellement de sels métalliques tels que par exemple les sels ferreux.

La présente invention a également pour objet un procédé de
15 déformation permanente des cheveux consistant, dans une première étape, à réduire les liaisons disulfures de la kératine par application, pendant environ 5 à 60 min, d'une composition réductrice telle que définie ci-dessus puis dans une seconde étape à reformer lesdites liaisons par application d'une composition oxydante ou éventuellement en laissant agir l'oxygène de
20 l'air.

La présente invention a également pour objet un procédé d'ondulation des cheveux dans lequel on applique une composition réductrice telle que définie ci-dessus sur des cheveux mouillés préalablement enroulés sur des rouleaux ayant de 4 à 20 mm de diamètre, la composition pouvant
25 éventuellement être appliquée au fur et à mesure de l'enroulage des cheveux ; on laisse ensuite agir la composition réductrice pendant un temps de 5 à 60 minutes, de préférence de 5 à 30 minutes, puis on rince abondamment après quoi on applique, sur les cheveux enroulés, une composition oxydante permettant de reformer les liaisons disulfures de la
30 kératine pendant un temps de pose de 2 à 10 minutes. Après avoir enlevé les rouleaux, on rince abondamment la chevelure.

La composition d'oxydation ou oxydante est du type couramment utilisé et contient comme agent oxydant de l'eau oxygénée, un bromate alcalin, un persel, un polythionate ou un mélange de bromate alcalin et de
35 persel. La concentration en eau oxygénée peut varier de 1 à 20 volumes et de préférence de 1 à 10, la concentration en bromate alcalin de 2 à 12 % et celle en persel de 0,1 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition oxydante. Le pH de la composition oxydante est généralement compris entre 2 et 10. Cette oxydation peut être effectuée immédiatement ou
40 être différée.

La présente invention a également pour objet un procédé de défrisage ou de décrêpage des cheveux dans lequel on applique sur les cheveux une composition réductrice selon l'invention puis l'on soumet les cheveux à une déformation mécanique permettant de les fixer dans leur nouvelle forme, par une opération de lissage des cheveux avec un peigne à larges dents, avec le dos d'un peigne ou à la main. Après un temps de pose de 5 à 60 minutes, en particulier de 5 à 30 minutes, on procède alors à un nouveau lissage puis on rince soigneusement et on applique une composition oxydante ou fixatrice telle que définie ci-dessus, que l'on laisse agir pendant environ 2 à 10 minutes puis on rince abondamment les cheveux.

On va maintenant donner à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif plusieurs exemples de préparation des composés selon l'invention ainsi que des exemples de compositions réductrices selon l'invention et leur utilisation dans un procédé de déformation permanente des cheveux.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE 1 : Préparation du dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d'amino-2 éthyle

A une suspension de 20g (0,126 mole) de chlorhydrate du chlorure d'acide de la N,N-diméthyl glycine dans 120cm³ d'acétonitrile anhydre, on ajoute, sous atmosphère inerte et sous agitation 14,38g (0,126 mole) de chlorhydrate de cystéamine puis chauffe 3 heures à 75-80°C. Après refroidissement à +5°C, on essore le thioester brut (29,6g) qui est purifié par recristallisation dans le méthanol. On obtient, après séchage sous vide à 40-50°C, 19,5g de dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d'amino-2 éthyle sous la forme d'un solide blanc de point de fusion 191-3°C.

Le spectre RMN ¹H 250 MHz est conforme à la structure attendue ainsi que le dosage des chlorures (Tr.8,6 méq/g ; Calc.8,5 méq/g).

Analyse élémentaire : C₆ H₁₄ N₂ O S, 2HCl

	C%	H%	N%	O%	S%	Cl%
Calc.	30,64	6,86	11,91	6,80	13,63	30,15
Tr.	30,30	6,94	10,79	6,71	13,56	30,00

EXEMPLE 2 : Préparation du chlorhydrate de diméthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide

A une suspension de 11,76g (0,05 mole) de dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d'amino-2 éthyle, obtenu selon l'exemple 1, dans

100cm³ d'isopropanol, on ajoute goutte à goutte en environ 10 min., à température ambiante sous atmosphère inerte et sous agitation, 41g de solution aqueuse d'ammoniaque à 5%. La solution obtenue est alors évaporée à sec sous pression réduite. On ajoute alors 50cm³ de chloroforme sec et
 5 essore sur verre fritté le chlorure d'ammonium. Le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite. On obtient un gel qui cristallise lentement à température ambiante. Les cristaux obtenus sont repris par 40cm³ d'acétate d'éthyle anhydre, essorés et séchés sous vide à 50°C.

On obtient ainsi 9,4g de chlorhydrate de diméthylamino-2
 10 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide sous la forme d'un solide blanc de point de fusion : 76°C.

Les spectres RMN ¹H 250 MHz et ¹³C sont conformes à la structure attendue.

Analyse élémentaire : C₆ H₁₄ N₂ O S, HCl

15

	C%	H%	N%	O%	S%	Cl%
Cal.	36,27	7,61	14,10	8,05	16,14	17,84
Tr.	36,26	7,66	14,30	8,50	16,00	17,87

20 EXEMPLE 3: Préparation du N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis
[diméthylamino-2 acétamide]

a) Chlorhydrate de N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis
 [diméthylamino-2 acétamide]

A une solution de 2g (0,01 mole) de chlorhydrate de
 25 diméthylamino-2 N-(mercapto-2-éthyl) acétamide, obtenu à l'exemple 2, dans 15cm³ d'alcool absolu, on ajoute goutte à goutte 0,55cm³ (5mmoles) d'eau oxygénée à 110 volumes en maintenant la température inférieure à 25°C. On ajoute ensuite une trace de sulfate ferreux et agite 6 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est concentré sous pression réduite. On
 30 ajoute 30cm³ de toluène au résidu puis évapore à nouveau à sec.

On obtient, après séchage sous vide à température ambiante, 1,9g de chlorhydrate N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-2 acétamide] sous la forme d'un solide blanc pulvérulent très hygroscopique.

35 b) N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-2 acétamide]

On dissout 1,58 g (4 mmoles) du composé obtenu en a) ci dessus dans 20 ml d'eau, on ajoute 0,67 g (8 mmoles) de bicarbonate de sodium et on évapore à sec sous pression réduite. Le résidu est repris par 20 ml d'éthanol et le chlorure de sodium est séparé par filtration. Le filtrat est
 40 évaporé à sec sous pression réduite. On obtient, après recristallisation

dans l'écétone et séchage sous vide à température ambiante 1,13 g de N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-2 acétamide] sous la forme d'un solide blanc de point de fusion : 100°C.

5 Les spectres RMN ¹H 250 MHz est conforme à la structure attendue.

Analyse élémentaire :

	C%	H%	N%	O%	S%
Cal.	44,69	8,13	17,37	9,92	19,89
Tr.	44,62	8,22	17,04	9,97	19,64

10

EXEMPLES DE COMPOSITIONS

EXEMPLE A

15 On prépare selon l'invention une composition réductrice de déformation permanente des cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

A. COMPOSITION REDUCTRICE

Chlorhydrate de diméthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl)

20	acétamide.....	19 g
	Monoéthanolamine q.s.p. pH 8,5	
	Chlorure d'oléocétyl diméthyl hydroxyéthyl ammonium.....	0,3 g
	Conservateur.....	0,2 g
	Parfum.....	0,8 g
25	Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100 g

30 Cette composition est appliquée sur des cheveux mouillés préalablement enroulés sur des rouleaux. Après avoir laissé agir la composition 15 minutes, on rince abondamment à l'eau puis on applique la composition oxydante suivante :

B. COMPOSITION OXYDANTE

	Eau oxygénée.....	1,5 g
	Lauryl éther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2 moles	
35	d'oxyde d'éthylène.....	3,75 g
	Acide citrique.....	0,5 g
	Hydrogénophosphate de sodium.....	0,5 g
	Parfum.....	0,3 g
	Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100 g

40

On laisse agir la composition oxydante pendant environ 5 minutes, puis on enlève les rouleaux, et rince abondamment la chevelure à l'eau. Après séchage sous casque, les cheveux présentent de belles boucles.

5 Selon le même mode de réalisation qu'à l'exemple A, on a procédé à une déformation permanente des cheveux à l'aide des compositions réductrices et oxydantes des exemples B à H suivants :

EXEMPLE B

10 A. COMPOSITION REDUCTRICE

Chlorhydrate de diméthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide..... 21 g

Acide éthylène diamine tétracétique..... 0,2 g

Triéthanolamine q.s.p.....pH 6,8

15 Oxyde de Lauramine vendu sous la dénomination de "Aromox DMMCD/W" par la Société AKZO..... 2,15 g

Parfum..... 0,6 g

Eau déminéralisée q.s.p..... 100 g

20

B. COMPOSITION OXYDANTE

Eau oxygénée..... 2,0 g

Chlorure d'oléocétyl diméthyl hydroxyéthyl ammonium..... 0,3 g

Acide phosphorique..... 0,5 g

25 p-éthoxyacétanilide (phénacétine)..... 0,1 g

Hydrolysats de protéines..... 0,5 g

Parfum..... 0,5 g

Eau déminéralisée....q.s.p..... 100 g

30

35

40

EXEMPLE CA. COMPOSITION REDUCTRICE

	Dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d' amino-2	
5	éthyle.....	11 g
	Solution ammoniacale à 20 % NH ₃	4,1 g
	Monoéthanolamine q.s.p..... pH 8,0	
	Hydrogénocarbonate d'ammonium.....	2,0 g
	Cocoamidopropylbétaine vendu sous la dénomination de	
10	"Tegobétaïne HS" par la Société GOLDSCHMIDT.....	0,9 g
	Eau déminéralisée... q.s.p.....	100 g

B. COMPOSITION OXYDANTE

15	Eau oxygénée.....	2,5 g
	Stannate de sodium.....	0,03 g
	Homopolymère du chlorure de N,N-diméthyl N-2 propényl-2 propène-1	
	ammonium (polyquaternium-6) vendu sous la dénomination	
	de "Merquat 100" par la Société MERCK.....	1,25 g
20	Acide citrique.....	0,6 g
	Parfum.....	0,5 g
	Eau déminéralisée...q.s.p.....	100 g

25 EXEMPLE DA. COMPOSITION REDUCTRICE

	Dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d' amino-2	
	éthyle.....	17 g
	N,N'-(dithiodiéthanediy-2,1) bis [diméthylamino-2 acétamide]..	5,1 g
30	Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique....	0,2 g
	Monoéthanolamine..q.s.p..... pH 8,9	
	Huile de castor hydrogénée oxyéthyléné avec	
	60 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de	
	"NIKKOL HCO 60" par la Société NIKKO CHEMICAL.....	4 g
35	Homopolymère du chlorure de N,N-diméthyl N-2 propényl-2 propène-1	
	ammonium (polyquaternium 7) vendu sous la dénomination de	
	"Merquat 550" par la Société MERCK.....	3,8 g
	Parfum.....	0,3 g
	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

B. COMPOSITION OXYDANTE

	Eau oxygénée (200 volumes).....	4,8 g
	Stabilisant.....	0,1 g
5	D. Panthenol.....	1,0 g
	α-diméthyl-4'α-(méthyl-4 pentényl-3) cyclohexène-3 méthanol (Bisabolol) vendu sous le nom commercial de "Dragosantol 2/012681" par la Société DRAGOCO.....	0,3 g
	Oxyde de lauryl diméthyl amine.....	0,7 g
10	Parfum.....	0,4 g
	Acide lactique q.s.p.....pH 3,0	
	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

15 EXEMPLE E

A. COMPOSITION REDUCTRICE

	Dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d' amino-2 éthyle...	3,5 g
	L-cystéine.....	5,0 g
	Monoéthanolamine q.s.p..... pH 9,3	
20	Ester stéarique polyéthyléné avec 8 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de "Myrj 45" par la Société ICI.....	1 g
	Conservateur.....	0,4 g
	Parfum.....	0,3 g
25	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

B. COMPOSITION OXYDANTE

	Eau oxygénée.....	2,5 g
30	Stannate de sodium.....	0,02 g
	Lauryl sulfate d'ammonium.....	1,5 g
	Hydrolysate de protéines.....	0,6 g
	Acide citrique.....	0,5 g
	Parfum.....	0,4 g
35	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

EXEMPLE F

A. COMPOSITION REDUCTRICE

	Dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d' amino-2 éthyle...	2,5 g
	N-acétylcystéamine.....	6,0 g
5	Solution ammoniacale q.s.p.....pH 8,0	
	Hydrogénocarbonate d'ammonium.....	2,0 g
	Homopolymère du chlorure de N,N-diméthyl N-2 propényl-2 propène-1 ammonium (polyquaternium-6) vendu sous la dénomination de "Merquat 100" par la Société MERCK.....	2,5 g
10	Hydrolysate de collagène.....	0,5 g
	Chlorure d'oléocétyl diméthyl hydroxyéthyl ammonium.....	1,0 g
	Parfum.....	0,8 g
	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

15

B. COMPOSITION OXYDANTE

	Eau oxygénée (200 volumes).....	4,8 g
	Stabilisant.....	0,1 g
	D. Panthéol.....	1,0 g
20	α-diméthyl-4' α-(méthyl-4 pentényl-3) cyclohexène-3 méthanol (Bisabolol) vendu sous la dénomination de "Dragosantol 2/012681" par la Société DRAGOCO.....	0,3 g
	Oxyde de lauryl diméthyl amine.....	0,7 g
	Parfum.....	0,4 g
25	Acide lactique q.s.p.....pH 3,0	
	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

30

35

40

EXEMPLE G

A. COMPOSITION REDUCTRICE

	Dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d' amino-2 éthyle...	2,0 g
	N-propionylcystéamine.....	6,5g
5	Monoéthanolamine q.s.p..... pH 8,5	
	Chlorure de cétyl triméthyl ammonium.....	1,0 g
	Parfum.....	0,6 g
	Conservateur.....	0,15 g
	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

10

B. COMPOSITION OXYDANTE

	Bromate de sodium.....	8 g
	Triéthanolamine q.s.p..... pH 8,0	
15	Phosphate monosodique hydraté (12 H ₂ O).....	0,3 g
	Phosphate trisodique hydraté (2 H ₂ O).....	0,5 g
	Cocoamidopropylbétaïne vendu sous la dénomination "Tegobétaïne HS" par la Société GOLDSCHMIDT.....	1,0 g
	Parfum.....	0,4 g
20	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

25

30

35

40

EXEMPLE H

A. COMPOSITION REDUCTRICE

	Dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d' amino-2 éthyle...	2,0 g
	Cystéamine, HCl.....	5,2 g
5	Monoéthanolamine q.s.p..... pH 9,5	
	Chlorure de cétyl triméthyl ammonium.....	1,0 g
	Parfum.....	0,6 g
	Conservateur.....	0,15 g
	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

10

B. COMPOSITION OXYDANTE

	Bromate de sodium.....	8 g
	Triéthanolamine q.s.p..... pH 8,0	
15	Phosphate monosodique hydraté (12 H ₂ O).....	0,3 g
	Phosphate trisodique hydraté (2 H ₂ O).....	0,5 g
	Cocoamidopropylbétaïne vendu sous la dénomination "Tegobétaïne HS" par la Société GOLDSCHMIDT.....	1,0 g
	Parfum.....	0,4 g
20	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

25

30

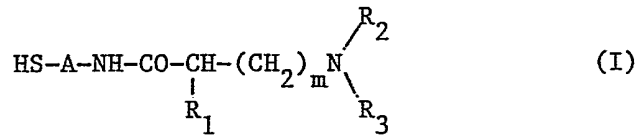
35

40

REVENDICATIONS

1. Composés nouveaux, caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule générale (I) suivante :

5



dans laquelle :

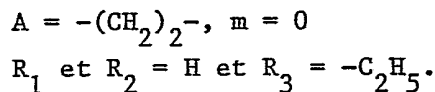
10

A représente le radical divalent $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$,
n étant un nombre entier compris entre 2 et 5, ou le radical divalent $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$
m est égal à 0, 1 ou 2

15

R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 5 atomes de carbone,
 R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, R_2 et R_3 ne pouvant simultanément représenter un atome d'hydrogène, les sels desdits composés de formule (I) ainsi que leurs disulfures correspondants à l'exclusion du disulfure dans lequel :

20



2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

25

- le diméthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- le diméthylamino-2 N-[(mercapto-2'éthoxy)-2'éthyl] acétamide,
- le diéthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- 30 - le diéthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- le diéthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- le diéthylamino-2 N-[(mercapto-2'éthoxy)-2'éthyl] acétamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- 35 - le méthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-2'éthoxy)-2'éthyl acétamide,
- 1'éthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- 1'éthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- 1'éthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- 40 - 1'éthylamino-2 N-[(mercapto-2'éthoxy)-2'éthyl] acétamide,

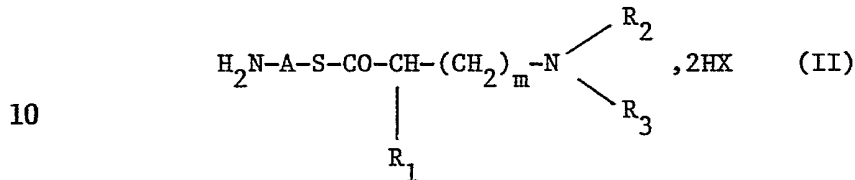
- 1'éthylamino-2 méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le propylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- 1'isopropylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le butylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- 5 - le diméthylamino-3 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- le diméthylamino-3 N-(mercapto-3 propyl) propionamide,
- le diméthylamino-3 N-(mercapto-5 pentyl) propionamide,
- le diméthylamino-3 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] propionamide,
- le méthylamino-3 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- 10 - le méthylamino-3 N-(mercapto-3 propyl) propionamide,
- le méthylamino-3 N-(mercapto-5 pentyl) propionamide,
- le méthylamino-3 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] propionamide,
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) propionamide,
- 15 - le diméthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) propionamide,
- le diméthylamino-2 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2 éthyl] propionamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- 1'éthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- 1'isopropylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- 20 - le méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- le diméthylamino-4 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- le diméthylamino-4 N-(mercapto-3 propyl) butanamide,
- le diméthylamino-4 N-(mercapto-5 pentyl) butanamide,
- le diméthylamino-4 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] butanamide,
- 25 - le méthylamino-4 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- 1'éthylamino-4 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- le diméthylamino-2 méthyl-3 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- le diméthylamino-2 méthyl-4 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide,
- le méthylamino-2 méthyl-4 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide,
- 30 - le diméthylamino-2 méthyl-3 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide et
- le méthylamino-2 méthyl-3 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide.

3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les disulfures sont choisis parmi :

- 35 le N,N'-(dithiodiéthanediyl-2,1) bis [diméthylamino-2 acétamide] ,
- le N,N'-(dithiodiéthanediyl-2,1) bis [diméthylamino-2 propionamide]
- le N,N'-(dithiodiéthanediyl-2,1) bis [diméthylamino-3 propionamide]
- le N,N'-(dithiodiéthanediyl-2,1) bis [diméthylamino-4 butyramide] ,
- le N,N'-(dithiodiéthanediyl-2,1) bis [méthylamino-2 acétamide] ,
- le N,N'-[dithiobis (triméthylène)] bis [diméthylamino-2 acétamide] ,
- 40 le N,N'-[dithiobis (pentaméthylène)] bis [diméthylamino-2 acétamide]

le N,N'-[dithiobis (éthoxy-2 éthyl)] bis [diméthylamine-2 acétamide],
 le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [méthylamino-3 propionamide],
 le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diéthylamino-2 acétamide],
 et le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [éthylamino-2 acétamide].

5 4. Composés nouveaux caractérisés par le fait qu'ils répondent à
 la formule générale (II) suivante :



dans laquelle :

15 A, R₁, R₂, et R₃ et m ont les mêmes significations que
 celles données à la revendication 1 pour la formule générale (I), et
 X est Cl ou Br.

5. Composés selon la revendication 4, caractérisé par le fait
 qu'ils sont choisis parmi :

- 20
- le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d'amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d'amino-3 propyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d'amino-5 pentyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioglycinate d'(amino-2

25 éthoxy)-2'éthyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diéthyl thioglycinate d'amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diéthyl thioglycinate d'amino-3 propyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diéthyl thioglycinate d'amino-5

30 pentyle,
 - le dichlorhydrate du N,N-diéthyl thioglycinate d'(amino-2 éthoxy)-2'éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-méthyl thioglycinate d'amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-méthyl thioglycinate d'amino-3 propyle,

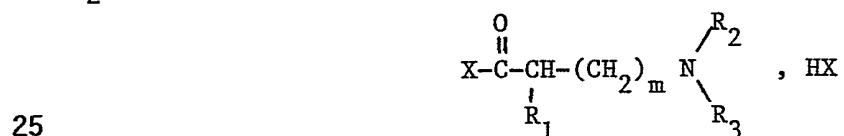
35 - le dichlorhydrate du N-méthyl thioglycinate d'amino-5 pentyle,
 - le dichlorhydrate du N-méthyl thioglycinate d'(amino-2 éthoxy)-2'éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-éthyl thioglycinate d'amino-2 éthyle,
 - le dichlorhydrate du N-éthyl thioglycinate d'amino-3 propyle,

40 - le dichlorhydrate du N-éthyl thioglycinate d'amino-5 pentyle,

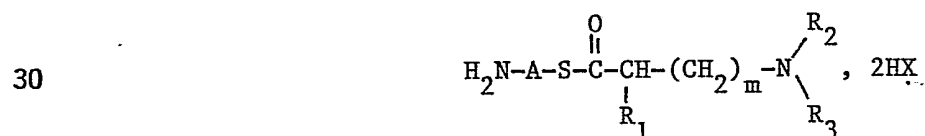
- le dichlorhydrate du N-éthyl thioglycinate d'(amino-2 éthoxy)-2' éthyle,
- le dichlorhydrate du N-éthyl N-méthyl thioglycinate d'amino-2 éthyle,
- 5 - le dichlorhydrate du N-propyl thioglycinate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N-isopropyl thioglycinate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N-butyl thioglycinate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du diméthylamino-3 thiopropionate d'amino-2 éthyle,
- 10 - le dichlorhydrate du diméthylamino-3 thiopropionate d'amino-3 propyle,
- le dichlorhydrate du diméthylamino-3 thiopropionate d'amino-5 pentyle,
- le dichlorhydrate du diméthylamino-3 thiopropionate d'(amino-2 éthoxy)-2'éthyle,
- 15 - le dichlorhydrate du méthylamino-3 thiopropionate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du méthylamino-3 thiopropionate d'amino-3 propyle,
- 20 - le dichlorhydrate du méthylamino-3 thiopropionate d'amino-5 pentyle,
- le dichlorhydrate du méthylamino-3 thiopropionate d'(amino-2 éthoxy)-2'éthyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioalaninate d'amino-2 éthyle,
- 25 - le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioalaninate d'amino-3 propyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioalaninate d'amino-5 penthyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthyl thioalaninate d'(amino-2 éthoxy)-2'éthyle,
- 30 - le dichlorhydrate du N-méthyl thioalaninate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N-éthyl thioalaninate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N-isopropyl thioalaninate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du méthylamino-2 thiobutyrate d'amino-2 éthyle,
- 35 - le dichlorhydrate du diméthylamino-4 thiobutyrate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du diméthylamino-4 thiobutyrate d'amino-3 propyle,
- le dichlorhydrate du diméthylamino-4 thiobutyrate d'amino-5
- 40 pentyle,

- le dichlorhydrate du diméthylamino-4 thiobutyrate d'(amino-2 éthoxy)-2'éthyle,
- le dichlorhydrate du méthylamino-4 thiobutyrate d'amino-2 éthyle,
- 5 - le dichlorhydrate de l'éthylamino-4 thiobutyrate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthylamino thiovalinate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N,N-diméthylamino thiovalinate d'amino-2 éthyle,
- 10 - le dichlorhydrate du N,N-diméthylamino thioleucinate d'amino-2 éthyle,
- le dichlorhydrate du N-méthylamino thioleucinate d'amino-2 éthyle,
- 15 - le dichlorhydrate du N,N-diméthylamino thioisoleucinate d'amino-2 éthyle et
- le dichlorhydrate du N-méthylamino thioisoleucinate d'amino-2 éthyle.

6. Procédé de préparation des alkylamino-mercaptoalkylamides de
 20 formule (I) selon la revendication 1 ou 2 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir dans un solvant inerte un aminothiols de formule $H_2N-A-SH$ sur un halogénure d'acide d'un alkylaminoacide de formule :

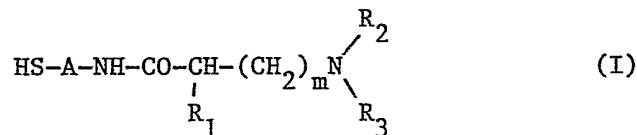


A, R_1 , R_2 , R_3 et m ayant les mêmes significations que celles
 données à la revendication 1, et X est Cl ou Br,
 pour obtenir un thioester de formule :



et à procéder à son réarrangement en milieu hydroalcoolique en présence
 d'une base.

7. Composition cosmétique pour le premier temps d'une opération de
 35 déformation permanente des cheveux caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un véhicule cosmétique approprié, en tant qu'agent réducteur, au moins un alkylamino-mercaptoalkylamide ayant la formule générale suivante :



5 dans laquelle :

A représente le radical divalent $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$,
 n étant un nombre entier compris entre 2 et 5, ou le radical
 divalent $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$
 m est égal à 0,1 ou 2

10 R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle
 inférieur, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 5 atomes de carbone,

R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent un atome
 d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, linéaire ou ramifié, ayant de 1
 à 4 atomes de carbone, R_2 et R_3 ne pouvant simultanément représenter un
 15 atome d'hydrogène,

et les sels desdits composés de formule (I).

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait
 que les sels des composés de formule (I) sont choisis parmi les
 chlorhydrates, bromhydrates, citrates, oxalates et acétates.

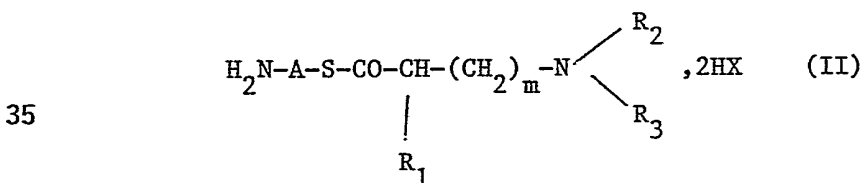
20 9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée par le
 fait que les composés sont choisis parmi :

- le diméthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- 25 - le diméthylamino-2 N-[(mercapto-2-éthoxy)-2'éthyl] acétamide,
- le diéthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le diéthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- le diéthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- le diéthylamino-2 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] acétamide,
- 30 - le méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- le méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl acétamide,
- l'éthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- 35 - l'éthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) acétamide,
- l'éthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) acétamide,
- l'éthylamino-2 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] acétamide,
- l'éthylamino-2 méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- le propylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
- 40 - l'isopropylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,

- 5
- le butylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) acétamide,
 - le diméthylamino-3 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
 - le diméthylamino-3 N-(mercapto-3 propyl) propionamide,
 - le diméthylamino-3 N-(mercapto-5 pentyl) propionamide,
 - le diméthylamino-3 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] propionamide,
 - le méthylamino-3 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
 - le méthylamino-3 N-(mercapto-3 propyl) propionamide,
 - le méthylamino-3 N-(mercapto-5 pentyl) propionamide,
 - le méthylamino-3 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] propionamide,
- 10
- le diméthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
 - le diméthylamino-2 N-(mercapto-3 propyl) propionamide,
 - le diméthylamino-2 N-(mercapto-5 pentyl) propionamide,
 - le diméthylamino-2 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] propionamide,
 - le méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
- 15
- l'éthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
 - l'isopropylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) propionamide,
 - le méthylamino-2 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
 - le diméthylamino-4 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
 - le diméthylamino-4 N-(mercapto-3 propyl) butanamide,
- 20
- le diméthylamino-4 N-(mercapto-5 pentyl) butanamide,
 - le diméthylamino-4 N-[(mercapto-2 éthoxy)-2'éthyl] butanamide,
 - le méthylamino-4 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
 - l'éthylamino-4 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
 - le diméthylamino-2 méthyl-3 N-(mercapto-2 éthyl) butanamide,
- 25
- le diméthylamino-2 méthyl-4 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide,
 - le méthylamino-2 méthyl-4 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide,
 - le diméthylamino-2 méthyl-3 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide et
 - le méthylamino-2 méthyl-3 N-(mercapto-2 éthyl) pentanamide.

10. Composition selon les revendications 7 à 9, caractérisés par

30 le fait que le composé de formule (I) est formé in situ à partir de son précurseur thioester ayant la formule générale (II) suivante :



dans laquelle :

40 A, R₁, R₂, et R₃ et m ont les mêmes significations que celles données à la revendication 1 pour la formule générale (I), et

X est Cl ou Br.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) ou (II) est présent à une concentration comprise entre 2 et 30 % et de préférence entre 5 et 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 4,5 et 11, et de préférence entre 6 et 10, obtenu à l'aide d'un agent alcalin choisi parmi l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, un carbonate ou un bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un hydroxyde alcalin ou à l'aide d'un agent acidifiant choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide oxalique ou l'acide borique.

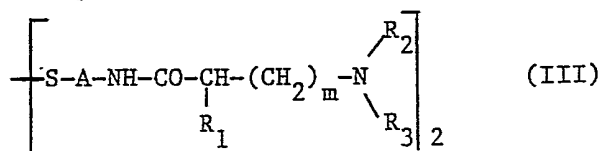
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un autre agent réducteur choisi parmi : l'acide thioglycolique, le monothioglycolate de glycérol ou de glycol, la cystéamine et ses dérivés acylés C₁-C₄, la cystéine, la N-acétylcystéine, les N-(mercaptoalkylamides de sucre, l'acide β-mercaptopropionique et ses dérivés, l'acide thiolactique, l'acide thiomalique, la pantéthéine, le thioglycérol, un sulfite ou un bisulfite d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, les N-(mercaptoalkyl)ω-hydroxyalkylamides et les N-mono ou N,N-dialkyl mercapto 4-butyramides.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins un polymère cationique, un agent adoucissant, un hydrolysate de protéines, une cire, un agent opacifiant, un parfum, un colorant, un agent tensio-actif non-ionique, un alcool, un agent traitant ou encore un agent de pénétration.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins un disulfure, la composition étant du type auto-neutralisante.

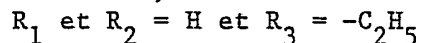
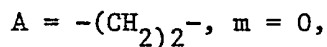
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le disulfure est l'acide dithioglycolique, le dithioglycérol, la cystamine, la N,N'-diacétylcystamine, la cystine, la panthétine ou un disulfure de N-(mercaptoalkyl)ω-hydroxyalkylamide ou de N-mono ou N,N-dialkyl mercapto 4-butyramide.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le disulfure correspond à la formule générale (III) suivante :



dans laquelle :

A, R₁, R₂ et R₃ et m ont les mêmes significations que celle donnée à la revendication 1 pour la formule générale (I) à l'exclusion du composé de formule (III) dans laquelle :



18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le disulfure de formule (III) est choisi parmi :

le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-2 acétamide],

le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-2 propionamide],

le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-3 propionamide],

le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diméthylamino-4 butyramide],

le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [méthylamino-2 acétamide],

le N,N'-[dithiobis (triméthylène)] bis [diméthylamino-2 acétamide],

le N,N'-[dithiobis (pentaméthylène)] bis [diméthylamino-2 acétamide],

le N,N'-[dithiobis (éthoxy-2 éthyl)] bis [diméthylamine-2 acétamide],

le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [méthylamino-3 propionamide],

le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [diéthylamino-2 acétamide],

et le N,N'-(dithiodiéthanediy1-2,1) bis [éthylamino-2 acétamide].

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisée par le fait que le disulfure est présent en une proportion molaire par rapport au composé de formule (I) allant de 0,5 à 2,5 et de préférence de 1 à 2.

20. Procédé de déformation permanente des cheveux consistant, dans une première étape, à réduire les liaisons disulfures de la kératine par application d'une composition réductrice, puis dans une seconde étape, à reformer lesdites liaisons par application d'une composition oxydante, caractérisé par le fait que l'étape de réduction est réalisée à l'aide d'une composition cosmétique réductrice telle que revendiquée selon l'une quelconque des revendications 7 à 14.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'on laisse agir la composition réductrice pendant un temps compris entre 5 et 60 minutes.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9106029
FA 462253

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 131 500 (CNRS) * Page 51, exemple 18 * ---	1,3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, 1980, page 566, abrégé no. 163592h, Columbus, Ohio, US; & JP-A-80 000 335 (HAMARI YAKUHIN KOGYO) 05-01-1980 * Abrégé * ---	1,3
X	JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 29, 1986, pages 2217-2225, Washington, US; J. OIRY et al.: "Synthesis and radioprotective activity of new cysteamine and cystamine derivatives" * Page 2222, tableau V, exemples * ---	1,3
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, 1967, page 5382, abrégé no. 55749u, Columbus, Ohio, US; & JP-A-66 019 484 (DAIICHI SEIYAKU) * Abrégé * ---	1,2
X	EUROPEAN JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 23, 1988, pages 257-266, Paris, FR; M. FATOME et al.: "Etude de germathiazolidines et de dithioacétals germaniés dérivés de la cystéamine et méthylcystéamine N-substituées: synthèse et activité radioprotectrice" * Page 260, tableau, exemples 12,13 * ---	1,2
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, 1975, page 512, abrégé no. 178363x, Columbus, Ohio, US; & JP-A-75 062 932 (DAIICHI SEIYAKU) 29-05-1975 * Abrégé * ---	4,5

DOMAINES TECHNIQUES
RECHERCHES (Int. C15)

C 07 C 323/00
C 07 C 327/00

Date d'achèvement de la recherche

15-01-1992

Examinateur

ZAROKOSTAS K.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un
autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication
ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date
de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9106029
FA 462253

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES, vol. 53, 1964, pages 906-908, Washington, US; W.O. FOYE et al.: "Antiradiation compounds V alpha-amino acid esters of 2-mercaptoethylamine" * Page 907, tableau I * -----	4, 5
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL5)
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
15-01-1992		ZAROKOSTAS K.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (F0413)