

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 550 194**

②1 N° d'enregistrement national :

**84 12223**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 07 C 149/20, 43/20, 147/14; A 61 K 7/06.

⑫

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 1<sup>er</sup> août 1984.

③0 Priorité : LU, 2 août 1983, n° 84 941.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 6 du 8 février 1985.

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

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

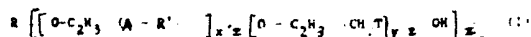
⑦2 Inventeur(s) : Guy Vanlerberghe et Henri Sebag.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, Office Josse et  
Petit.

⑤4 Nouveaux composés polyanioniques dérivés d'éthers aromatiques de polyglycérols.

⑤7 L'invention a pour objet des éthers aromatiques de poly-  
glycérols de formule I :



où R = aromatique ou alkyl-aromatique en C<sub>6-18</sub>, de valence z,  
R' = H, aliphatique C<sub>1-16</sub> ou phényle; A = CH<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>-O—  
et dans ce cas R' ≠ H x = 1-8, y = 1-20, z = 1-3. T  
désigne un ou plusieurs groupement(s) anionique(s) ou un  
mélange de groupements anioniques et de groupements non  
ioniques.

Ces composés sont préparés par réaction d'un phénol  
R(OH)<sub>z</sub> avec un époxyde R'-A-CH-CH<sub>2</sub> et une épihalohy-

drine X-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> où X = Cl ou Br, suivi du remplace-

ment de X par un ou plusieurs groupements hydrophile(s).

Ces composés sont utilisables comme tensio-actifs dans  
diverses industries, notamment dans l'industrie cosmétique.

FR 2 550 194 - A1

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

Nouveaux composés polyanioniques dérivés d'éthers aromatiques de polyglycérols.

La présente invention a pour objet de nouveaux composés polyanioniques dérivés d'éthers aromatiques de polyglycérols, leur procédé de préparation et leur utilisation dans différentes compositions aqueuses ou hydroalcooliques et en particulier dans des compositions cosmétiques et pharmaceutiques.

On a déjà décrit des agents de surface anioniques obtenus par réaction de thioglycolate de méthyle ou d'éthyle avec des dérivés polyhalogénés en présence de méthylate de sodium. Ce procédé présente l'inconvénient de mettre en oeuvre des esters d'acide thioglycolique d'odeur désagréable, coûteux et moins disponibles à l'échelle industrielle que l'acide thioglycolique lui-même utilisé dans la présente invention.

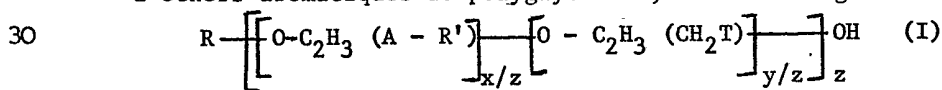
Le nouveau procédé selon l'invention requiert l'utilisation de quantités moindres de solvants, la réaction étant réalisée en milieu hydroalcoolique voire uniquement aqueux en présence d'hydroxyde de sodium.

Les nouveaux composés obtenus selon ce procédé ont des propriétés tensio-actives intéressantes, seuls ou en association avec des tensio-actifs non ioniques ou cationiques et notamment un démarrage de mousses très rapide.

Les nouveaux composés sont obtenus par télomérisation d'au moins un oxyde d'alkylène ou un alkylglycidyléther ou un arylglycidyléther et d'une épihalohydrine avec un composé phénolique mono ou polyfonctionnel et substitution ultérieure de l'halogène par un groupement alkylthio substitué.

On désigne par analogie réaction de télomérisation la réaction de polyaddition d'un époxyde avec un composé possédant un atome d'hydrogène actif. Le composé possédant l'hydrogène actif est appelé télogène, le composé époxyde est appelé taxogène et le produit de la réaction est appelé le télomère.

L'invention a pour objet les nouveaux composés polyanioniques dérivés d'éthers aromatiques de polyglycérols, de formule générale (I) :



dans laquelle R désigne un radical aromatique ou alkyl-aromatique, de valence z, contenant de 6 à 18 atomes de carbone.

R' désigne H, un radical aliphatique et de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un radical phényle,

A désigne  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_2\text{-O}$  et dans ce dernier cas  $\text{R}'$  est différent de H;

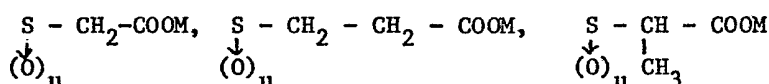
x désigne un nombre entier ou décimal de 1 à 8,

y désigne un nombre entier ou décimal de 1 à 20 et de préférence de 3 à 15,

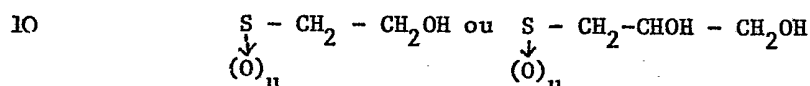
x et y représentant des valeurs statistiques moyennes,

5 z est un nombre entier de 1 à 3.

T désigne un groupement choisi parmi les suivants :

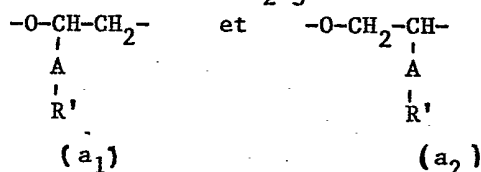


et dans des proportions de 0 à 50% et particulièrement de 1 à 50% en poids un groupement non ionique tel que :



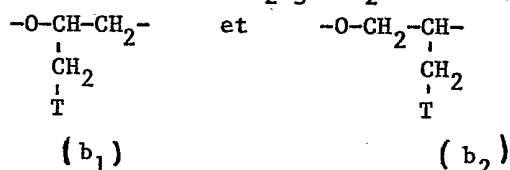
où M désigne un métal alcalin, et de préférence Na, K, un groupement ammonium ou un groupement ammonium substitué de préférence correspondant aux amines telles que la triéthanolamine, 1' amino-2 méthyl-2 propanol-1, 1' amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3; u désigne zéro ou 1.

15 Le groupement  $[\text{O}-\text{C}_2\text{H}_3 (\text{A}-\text{R}')-]$  désigne les deux isomères :



20

Le groupement  $[\text{O}-\text{C}_2\text{H}_3 (\text{CH}_2\text{T})-]$  désigne les deux isomères :

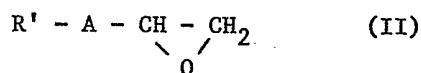


25

L'invention a encore pour objet le procédé de préparation des composés de formule (I).

30 D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples.

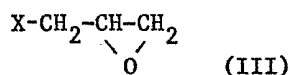
Les composés de formule (I), sont obtenus par télomérisation, dans une première étape, d'un ou plusieurs époxyde(s) de formule (II) :



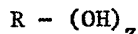
35

$\text{R}'$  et A ayant les mêmes significations que ci-dessus

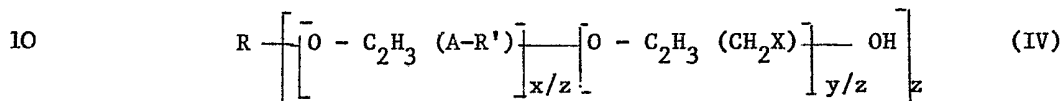
et d'une épihalohydrine de formule (III) :



dans laquelle X désigne Cl ou Br avec comme télogène un composé ou un mélange de composés phénolique(s) mono ou polyfonctionnel(s) de formule :



R et z ayant les mêmes significations que ci-dessus, avec formation de composés polyhalogénés intermédiaires de formule (IV) :



R, R', A, x, y, z et X ayant les mêmes significations que ci-dessus.

Dans une seconde étape les composés polyhalogénés (IV) sont transformés pour substituer aux atomes d'halogène un groupement ou un mélange de groupements T ci-dessus mentionnés.

La première étape de la réaction conduisant au mélange de composés de formule (IV) est généralement réalisée par addition des époxydes (II) et (III) successivement ou de préférence simultanément ou en mélange au composé ou au mélange de composés phénoliques, à une température comprise entre 20 et 100°C et de préférence entre 40 et 70°C, en présence d'un catalyseur acide tel que les acides de Lewis et en particulier le trifluorure de bore et le tétrachlorure d'étain, et éventuellement d'un solvant choisi parmi les composés hydrocarbonés ou hydrochlorocarbonés comme par exemple l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le chlorure de méthylène, le chloroforme, le dichloroéthane.

Comme composés phénoliques  $\text{R}(\text{OH})_z$  de l'invention, on peut utiliser tout phénol mono ou polyfonctionnel dérivé du benzène, du naphthalène, du biphenyle, du biphenyl méthane, du biphenyl-2,2 propane, éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants alkyle(s) ayant de 1 à 12 atomes de carbone et comportant au total un nombre d'atomes de carbone compris entre 6 et 18.

Parmi les substituants alkyles on peut citer à titre d'exemple, le méthyle, l'éthyle, le propyle, le butyle, l'amyle, l'hexyle, l'octyle, le nonyle, le décyle, le dodécyle, l'isopropyle, l'isobutyle, le t.-butyle, l'isoamyle, l'isohexyle, l'isooctyle, l'isononyle, l'isodécyle, l'isododécyle.

Les époxydes de formules (II) sont choisis parmi les époxyalcanes-1,2 ayant de 3 à 18 atomes de carbone, les alkyl glycidyl éthers dont la partie alkyle R' est constituée par un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé comportant de 1 à 16 atomes de carbone et/ou le phényl glycidyl éther.

Au cours de la seconde étape de la réaction, les atomes d'halogène X des composés intermédiaires de formule (IV) sont remplacés par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements T mentionnés ci-dessus.

Cette seconde étape est généralement réalisée par chauffage des composés intermédiaires de formule (IV) avec le (ou les) mercaptan(s) choisis parmi les acides mercapto acétique, mercapto-2 ou mercapto-3 propionique ou avec un mélange contenant de 99 à 50% en poids d'un mercaptan sus-indiqué avec 1 à 50% en poids de thioéthanol ou thioglycérol, en présence de solutions aqueuses de NaOH ou de KOH et éventuellement de solvant(s) choisi(s) parmi les alcools ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les glycols tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol ou le dipropylène glycol ou les éthers d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> correspondants, à des températures comprises entre 80 et 140°C.

Les composés de l'invention dans lesquels u = 1 sont obtenus ensuite par oxydation avec de l'eau oxygénée à une température comprise entre 25 et 50°C.

Le chlorure de sodium formé est généralement éliminé par lavage à l'eau en milieu acide ou par filtration.

Les composés de formule (I) se présentent sous la forme de liquide visqueux, de pâte ou de solide, le plus généralement solubles dans l'eau ou éventuellement dispersibles en présence de bases comme les hydroxydes alcalins, l'ammoniaque ou amines et en particulier les amines hydroxylées telles que celles citées ci-dessus.

Ils peuvent être utilisés dans différentes compositions comme les shampooings, les produits après shampooings à rincer ou non, les produits de mise en forme plus ou moins permanente de la chevelure, les produits de coloration, notamment comme agents moussants, mouillants, dispersants, émulsionnants, solubilisants, auxiliaires de teinture ou encore comme supports ou excipients.

Ils peuvent être utilisés, selon les applications, à des concentrations en poids de 0,3 à 80% de M.A. (matière active) et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition. Les compositions contenant les produits de l'invention peuvent être des solutions ou dispersions aqueuses ou hydroalcoo-

liques, des pâtes, des gels, des crèmes, des émulsions, des solides ou peuvent se présenter sous forme d'aérosols.

5 Ils peuvent aisément être associés dans ces compositions à d'autres constituants notamment à des agents de surface anioniques, cationiques, zwitterioniques, amphotères ou non-ioniques, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, zwitterioniques et amphotères, des protéines, des synergistes de mousse, des épaississants, des opacifiants, des surgraissants, des agents de conservation, des pigments, des colorants, des filtres solaires, des réducteurs, des oxydants, des solvants comme l'éthanol, les glycols et  
10 éthers de glycol, des propulseurs comme les "Fréons", des électrolytes, etc... Le pH de ces compositions est généralement compris entre 3 et 10.

L'invention a encore pour objets les compositions contenant au moins un composé ou un mélange de composés de formule (I).

15 Les compositions contiennent avantageusement au moins un composé de formule (I) associé à un ou plusieurs polymère(s) cationique(s) en solution aqueuse. Ces compositions peuvent en outre contenir un alcool en  $C_1$  à  $C_4$  ou un éther de glycol ou de diéthylène glycol correspondant.

20 L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement des cheveux consistant à appliquer sur les cheveux une quantité suffisante d'une composition contenant un ou plusieurs composé(s) anionique(s) de formule (I) ou bien un ou plusieurs composé(s) anionique(s) de formule (I) associé(s) à un ou plusieurs polymères cationiques.

25 L'invention a également pour objet un procédé de traitement des cheveux consistant à appliquer dans un premier temps une composition contenant au moins un polymère cationique et, dans un second temps, une composition contenant au moins un composé de formule (I), les cheveux étant alors éventuellement rincés, mis en forme puis séchés.

30 Les composés de formule (I) améliorent sensiblement les propriétés moussantes et/ou détergentes des compositions et améliorent également le démêlage, le coiffage et la tenue de la coiffure.

Ils ne sont pas agressifs vis-à-vis de la peau ou vis-à-vis des muqueuses oculaires.

Pour ces différentes raisons, leur utilisation présente un intérêt particulier dans des compositions cosmétiques et pharmaceutiques.

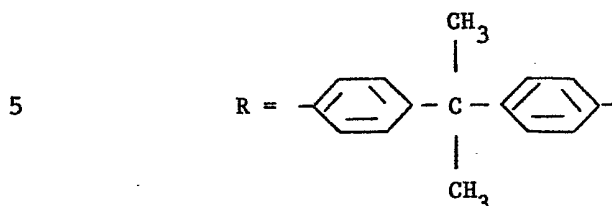
Cependant, les composés de formule (I) peuvent également être utilisés comme additifs dans des compositions pour textile, les peintures, les vernis, les produits d'entretien, en raison des leurs propriétés moussantes, détergentes, mouillantes, dispersantes, émulsionnantes ou solubilisantes.

5

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs ci-après.

EXEMPLE 1

Préparation du mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle



$R' = \text{C}_9\text{H}_{19}$

$x = 2$

$A = \text{CH}_2$

$y = 13$

10  $T = \text{S-CH}_2\text{-COONa}$

$z = 2$

a) Préparation des dérivés intermédiaires polychlorés.

22,8 g (0,1 mole) de bis-phénol A sont dispersés dans 30 g de dichloro-  
éthane. Après addition de 0,3 ml d'éthérate de  $\text{BF}_3$  (catalyseur) on ajoute à  
65-70°C, en l'espace de 2 heures à 2 heures 30, le mélange de 36,8 g (0,2  
15 mole) d'époxy-1,2 dodécane et de 120,2 g (1,3 mole) d'épichlorhydrine.

Deux autres fractions de 0,3 ml de catalyseur sont introduites au cours  
de l'addition du mélange d'époxydes. Le mélange réactionnel est chauffé  
encore 1 heure après la fin de l'addition.

20 Après réaction totale des groupements époxyde, on évapore le dichloro-  
éthane sous pression réduite.

On obtient ainsi un liquide épais et collant.

b) Préparation des éthers de polyglycérols polyanioniques.

267 g de solution aqueuse de NaOH à 10 meq/g sont ajoutés à 124 g d'acide  
thioglycolique (1,3 mole), sous atmosphère d'azote. La réaction est exothermique  
25 et la température s'élève à 80°C. On ajoute alors en 30 minutes les composés  
polychlorés obtenus précédemment, repris dans 80 g de méthyl cellosolve, puis  
on chauffe la masse réactionnelle pendant 2 heures à 100°C. Le taux de réac-  
tion déterminé par dosage des groupements sulfhydrylés restants et de l'alca-  
linité, est supérieure à 93%.

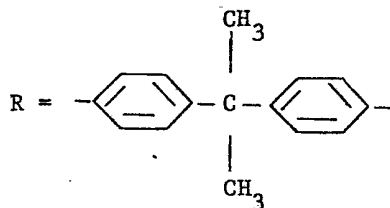
30 On dilue avec 120 g d'eau et acidifie par addition de 240 g d'acide  
chlorhydrique 6N.

Après chauffage quelques minutes à 70-75°C on décante et sépare la phase  
organique que l'on lave ensuite avec 300 g d'eau en présence de 80 g d'iso-  
propanol.

On évapore sous pression réduite en rajoutant de l'eau et 100 g de solution aqueuse de NaOH à 40% de façon à obtenir une solution aqueuse à environ 40% de matières actives.

#### EXEMPLE 2

5 Préparation du mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle



10

$R' = \text{C}_9\text{H}_{19}$

$A = \text{CH}_2$

$T = \text{S-CH}_2\text{-COONa}$

$x = 1$

15

$y = 13$

$z = 2$

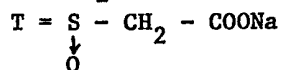
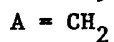
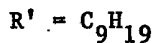
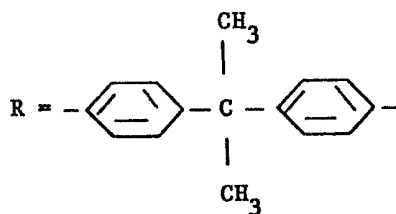
On procède comme dans l'exemple 1, à partir des quantités de réactifs suivants :

|                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| bis-phénol A              | 22,8 g (0,1 mole)  |
| 20 Dichloroéthane         | 25 ml              |
| Epoxy-1,2 dodécane        | 18,4 g (0,1 mole)  |
| Epichlorhydrine           | 129,5 g (1,4 mole) |
| Ethérate de $\text{BF}_3$ | 3 x 0,3 ml         |
| Méthyl cellosolve         | 85 g               |
| 25 Acide thioglycolique   | 131 g (1,4 mole)   |
| NaOH aqueuse à 10 meq/g   | 288 g              |

On obtient, après ajustement de la concentration, un mélange de composés thiocarboxyméthylés de formule (I), sous forme d'une solution aqueuse jaune à 40% de matières actives, très légèrement opalescente, d'indice de basicité  
30 égal à 2 meq/g.

#### EXEMPLE 3

Préparation du mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle :



$$x = 1$$

$$y = 13$$

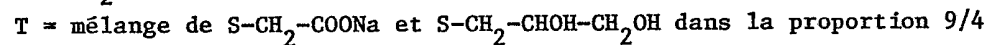
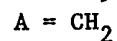
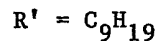
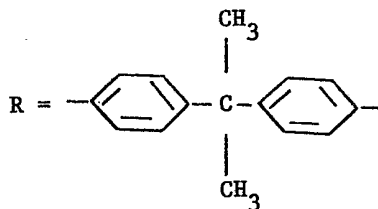
$$z = 2$$

A 100 g de solution obtenue à l'exemple 2 (200 meq. en groupements thioéther), on ajoute, goutte à goutte 17,2 ml d'eau oxygénée à 39% (130 volumes) entre 30 et 40°C, pour obtenir les composés sulfinyl carboxyliques.

La solution obtenue est très légèrement colorée.

#### EXEMPLE 4

Préparation du mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle :



$$x = 2$$

$$y = 13$$

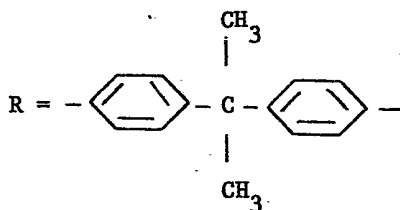
$$z = 2$$

72 g (0,52 équivalent en chlore) de composés polychlorés préparés selon l'exemple 2 et solubilisés dans 37 g de méthyl cellosolve, sont ajoutés de la même façon, à un mélange de 33,5 g d'acide thioglycolique (0,36 mole), 90 g de NaOH aqueuse à 40% et 19 g de thioglycérol (0,16 mole).

Le taux de réaction est de 97% après 3 heures de chauffage à 100°C. Après addition de 200 g d'eau et de 78 g d'acide chlorhydrique 6N, on sépare la phase organique que l'on lave ensuite avec 300 ml d'eau à 80°C. On neutralise avec 58 g de NaOH à 20% et concentre la solution. On obtient finalement 185 g de solution à 1,38 meq/g de COO<sup>-</sup> soit 42,7% de matières actives.

#### EXEMPLE 5

Préparation du mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle :



$$R' = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$$

$$A = \text{CH}_2$$

$$T = \text{S}-\text{CH}_2-\text{COONa}$$

$$x = 1$$

$$y = 14$$

$$z = 2.$$

On procède comme pour l'exemple 1 à partir de :

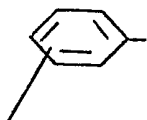
|                             |                     |
|-----------------------------|---------------------|
| bis-phénol A                | 34,2 g (0,15mole)   |
| Dichloroéthane              | 40 ml               |
| Epoxyhexadécane-1,2         | 36 g (0,15 mole)    |
| Epichlorhydrine             | 194,2 g (2,1 moles) |
| Ethérate de BF <sub>3</sub> | 4 x 0,34 ml         |
| Méthyl cellosolve           | 125 g               |
| Acide thioglycolique        | 196 g               |
| NaOH aqueuse à 40%          | 432 g               |

On obtient une solution aqueuse d'indice de basicité égal à 2,2 meq/g soit 44,8% de matières actives, présentant une légère odeur que l'on atténue très sensiblement par addition de 0,1% de glycidol.

EXEMPLE 6

Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle :

R =



$C_9H_{19}$

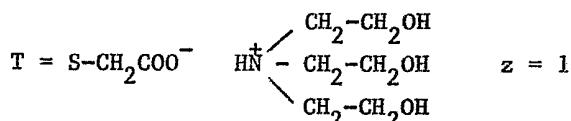
$R' = C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$

$x = 4$

$A = CH_2O$

$y = 16$

10 .



a) Préparation des dérivés intermédiaires polychlorés.

A 22 g (0,1 mole) de nonylphénol on ajoute 0,9 ml d'éthérate de trifluorure de bore, puis à 55°C et en l'espace de 3 heures, 121 g (0,4 mole) d'un mélange de dodécyl et tétradécyl glycidyléther et de 148 g (1,6 mole) d'épichlorhydrine. On maintient l'agitation et le chauffage pendant encore 1 heure après l'addition.

b) Préparation des produits polyanioniques.

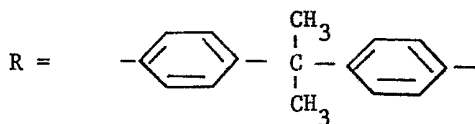
15 g d'acide thioglycolique (0,16 mole) sont mélangés, sous atmosphère d'azote, avec 33 g de solution aqueuse à 40% de NaOH (0,33 mole) puis on additionne à 80°C, en 45 minutes, 29 g (0,16 équivalent de chlore) de composés polychlorés obtenus précédemment, dilués avec 20 g de méthylcellosolve (éthylène glycol monométhyl éther). Le mélange réactionnel est ensuite chauffé au reflux pendant 5 heures.

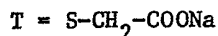
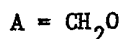
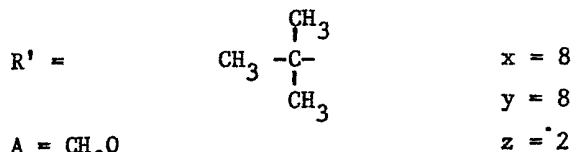
On acidifie par addition de 150 ml d'acide chlorhydrique normal. On obtient ainsi une masse blanche collante que l'on rince à l'eau et que l'on reprend ensuite avec 23 g de triéthanolamine puis à 55 g d'eau.

On obtient ainsi une solution opalescente à environ 50% de matières actives.

EXEMPLE 7

Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle :





a) Préparation de mélange de composés polychlorés.

156 g (1,2 mole) de t-butylglycidyléther et 111 g (1,2 mole) d'épichlorhydrine sont mélangés et additionnés, goutte à goutte, à 34,2 g (0,15 mole) de bisphénol A dispersés dans 40 g de dichloroéthane en présence de 0,9 ml d'éthérate de  $\text{BF}_3$  à 60°C.

Durée de la réaction 3 heures.

On évapore le solvant sous pression réduite.

b) Préparation du mélange de composés polyanioniques.

80 g de produit ainsi obtenu sont solubilisés dans 40 g de méthylcellosolve et additionnés à 80°C à 30 g d'acide thioglycolique (0,32 mole) et à 65 g de solution aqueuse à 40% de NaOH (0,65 mole).

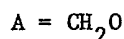
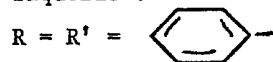
Le mélange réactionnel est ensuite chauffé au reflux pendant 4 heures.

Le méthyl cellosolve est évaporé et la masse réactionnelle reprise avec de l'eau pour obtenir une solution contenant environ 50% de matière active.

On obtient ainsi une solution de couleur ambre d'indice de basicité 1,45 meg/g.

#### EXEMPLE 8

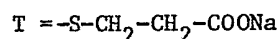
Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle :



$$x = 5$$

$$y = 5$$

$$z = 1$$



a) Préparation des dérivés intermédiaires polychlorés.

A 18,8 g (0,2 mole) de phénol on ajoute 0,65 ml d'éthérate de trifluorure de bore, puis à 60-65°C et en l'espace de 2 heures, le mélange de 150 g (1 mole) de phénylglycidyléther et de 92,5 g (1 mole) d'épichlorhydrine. On maintient l'agitation et le chauffage pendant encore 15 minutes à 70°C après l'addition.

b) Préparation du mélange de produits polyanioniques.

53 g (0,5 mole) d'acide thio-3-propionique sont mélangés sous  
atmosphère d'azote, avec 103 g de solution aqueuse à 40% de NaOH (1,03 mole),  
puis on additionne entre 60 et 80°C en 30 minutes 130,5 g (0,5 équivalent de  
5 chlore) de composés polychlorés obtenus précédemment, dilués avec 65 g de  
méthylcellosolve. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 95°C pendant 4  
heures.

Après addition de 100 g d'eau et de 120 g d'acide chlorhydrique 6N, on  
sépare la phase organique que l'on lave ensuite avec 300 ml d'eau à 70°C.

10 On neutralise avec 160 g de NaOH à 10%.

On obtient ainsi une solution limpide incolore.

EXEMPLES D'APPLICATIONExemple A<sub>1</sub>

On prépare un shampoing ayant la composition suivante :

|    |                                                                                                                                            |        |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|    | Composés de l'exemple 4                                                                                                                    | 4,2 g  |
| 5  | Alcoyl (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> ) éther sulfate de sodium oxy-éthyléné à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène ( à 25% de matière active ) | 36 g   |
|    | Diéthanolamide laurique                                                                                                                    | 1,8 g  |
|    | NaOH q.s.p. pH 7,4                                                                                                                         |        |
| 10 | Colorant, parfum, conservateur qs                                                                                                          |        |
|    | Eau q.s.p.                                                                                                                                 | 100 g. |

Exemple A<sub>2</sub>

On prépare un shampoing ayant la composition suivante :

|    |                                                                                                                                     |        |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|    | Composés de l'exemple 5                                                                                                             | 5 g    |
| 15 | Alcoyl (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> ) sulfate de triéthanolamine à 40% de matière active                                       | 15 g   |
|    | Dérivé carboxylique de l'imidazole, agent de surface amphotère vendu sous la dénomination MIRANOL C 2M conc. par la Société MIRANOL | 4 g    |
| 20 | Chlorure de sodium                                                                                                                  | 2 g    |
|    | HCl q.s.p. pH 6,5                                                                                                                   |        |
|    | Parfum, colorant, conservateur qs                                                                                                   |        |
|    | Eau q.s.p.                                                                                                                          | 100 g. |

Exemple A<sub>3</sub>

On prépare un shampoing ayant la composition suivante :

|    |                                                                                                    |        |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 25 | Composés de l'exemple 2                                                                            | 3 g    |
|    | Agent de surface non ionique de formule :                                                          |        |
|    | $R - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CHOH} \text{CH}_2 \text{O})_n \text{H}$ |        |
|    | où R désigne un mélange de radicaux alkyles en C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>                     |        |
| 30 | n représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5                                          | 10 g   |
|    | NaOH q.s.p. pH 7                                                                                   |        |
|    | Parfum, colorant, conservateur qs                                                                  |        |
| 35 | Eau q.s.p.                                                                                         | 100 g. |

Exemple A<sub>4</sub>

On prépare un shampoing ayant la composition suivante :

|    |                                                                                                                     |        |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|    | Composés de l'exemple 1                                                                                             | 4 g    |
| 5  | Alkylglucoside à la concentration de 30% dans l'eau, vendu sous la dénomination TRITON CG 110 par la Société SEPPIC | 40 g   |
|    | Hydroxyéthylcellulose vendu sous la dénomination Natrosol 250 HHR par la Société HERCULES                           | 1,3 g  |
| 10 | HCl q.s.p. pH 6,6                                                                                                   |        |
|    | Parfum, colorant, conservateur qs                                                                                   |        |
|    | Eau q.s.p.                                                                                                          | 100 g. |

Exemple A<sub>5</sub>

On prépare un shampoing ayant la composition suivante :

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |        |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 15 | Composés de l'exemple 1                                                                                                                                                                                                                                                                    | 0,5 g  |
|    | Polymère résultant de la condensation de la diéthylène triamine et de l'acide adipique, réticulé par l'épichlorhydrine                                                                                                                                                                     | 1 g    |
|    | Agent de surface non ionique de formule :                                                                                                                                                                                                                                                  |        |
| 20 | - RCHOH CH <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> CHOH CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H<br>où R désigne un mélange de radicaux en C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> ,<br>n représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5                                                                  | 8 g    |
| 25 | Acide trideceth-7 carboxylique de formule théorique CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OCH <sub>2</sub> COOH<br>à 90% de matière active, vendu sous la dénomination SANDOPAN DTC acid par la Société SANDOZ | 4 g    |
|    | HCl q.s.p. pH 8,5                                                                                                                                                                                                                                                                          |        |
|    | Parfum, colorant, conservateur qs                                                                                                                                                                                                                                                          |        |
| 30 | Eau q.s.p.                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 100 g. |

Exemple A<sub>6</sub>

On prépare un shampoing ayant la composition suivante :

|    |                                                                                               |     |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|    | Composés de l'exemple 4                                                                       | 1 g |
| 35 | Dérivé de cellulose quaternisé vendu sous la dénomination JR 400 par la Société UNION CARBIDE | 1 g |

- Lauryl'éther sulfate de sodium et de magnésium,  
à 30% de matière active vendu sous la dénomina-  
tion TEXAPON ASV par la Société HENKEL 30 g
- 5 Oxyde de cétyle diméthyl amine à 30% dans l'eau vendu  
sous la dénomination AMMONYX CO par la Société  
FRANCONYX 6 g
- Chlorure de sodium 3 g
- HCl q.s.p. pH 7
- Parfum, colorant, conservateur qs
- 10 Eau q.s.p. 100 g

Les shampooings des exemples 1 à 6 développent rapidement une mousse  
abondante. Après rinçage les cheveux sont doux et se démêlent facilement.

#### Exemple A<sub>7</sub>

- On prépare une mousse aérosol à rincer dont le principe actif a la  
composition suivante :
- 15 Composés de l'exemple 5 3 g
- Dérivé de cellulose quaternisé vendu sous la  
dénomination Celquat L 200 par la Société  
NATIONAL STARCH 1,5 g
- 20 Chlorure de stéaryldiméthylbenzyl ammonium 0,5 g
- Chlorure de sodium 4 g
- HCl q.s.p. pH 7
- Parfum, colorant, conservateur qs
- Eau q.s.p. 100 g

- 25 Conditionnement aérosol :

|                                            |             |
|--------------------------------------------|-------------|
| Principe actif de l'exemple A <sub>7</sub> | 90 g        |
| Propulseur Fréon 114 et Fréon 12           | <u>10 g</u> |
| (50 : 50 en poids) Total                   | 100 g       |

- 30 Cette mousse est appliquée sur des cheveux propres et humides. Après 5 à  
10 minutes de pose, la chevelure est rincée. Les cheveux se démêlent facile-  
ment. La mise en forme de la coiffure est aisée et durable.

#### Exemple A<sub>8</sub>

- On prépare un après-shampooing ayant la composition suivante, les poids  
des constituants étant exprimés en matières actives :
- 35

|    |                                                                                                                                                      |        |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|    | Composés de l'exemple 2                                                                                                                              | 2 g    |
|    | Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 15 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination SINNOWAX         |        |
| 5  | AO par la Société HENKEL                                                                                                                             | 3 g    |
|    | Hydroxyéthylcellulose vendu sous la dénomination CELLOSIZÉ QP 4400 H par la Société UNION CARBIDE                                                    | 2 g    |
|    | Chlorure de distéaryldiméthyl ammonium                                                                                                               | 1 g    |
| 10 | Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un poids moléculaire de 1.000.000, commercialisé sous le nom de GAFQUAT 755 par la Société Général |        |
|    | Aniline                                                                                                                                              | 1 g    |
|    | NaCl                                                                                                                                                 | 2 g    |
|    | NaOH q.s.p. pH 7,7                                                                                                                                   |        |
| 15 | Parfum, colorant, conservateur qs                                                                                                                    |        |
|    | Eau q.s.p.                                                                                                                                           | 100 g. |

On observe les mêmes résultats que dans l'exemple A<sub>7</sub>.

#### Exemple A<sub>9</sub>

On prépare une lotion non rincée ayant la composition suivante :

|    |                                                                                                                                     |        |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 20 | Composé de l'exemple 1                                                                                                              | 0,5 g  |
|    | Copolymère polyvinylpyrrolidone de poids moléculaire 100.000, vendu sous la dénomination Gafquat 734 par la Société Général Aniline | 0,5 g  |
|    | Eau q.s.p.                                                                                                                          | 100 g. |

#### 25 EXEMPLE A<sub>10</sub>

|  |                                                                                              |       |
|--|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|  | Composé de l'exemple 6                                                                       | 0,5 g |
|  | Emulsion de silicone cationique vendu par la Société Dow Corning sous la dénomination DC 929 | 0,5 g |
|  | Eau q.s.p.                                                                                   | 100 g |

#### 30 Exemple A<sub>11</sub>

|  |                                                                                                                                      |       |
|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|  | Composé de l'exemple 7                                                                                                               | 0,5 g |
|  | Monobutylester de poly(méthylvinyléther/anhydride maléique) vendu sous la dénomination Gantrez ES 425 par la Société Général Aniline | 0,5 g |

Emulsion de silicone cationique vendu par la  
 Société Dow Corning sous la dénomination DC 929 0,5 g  
 Ethanol 10 g  
 Eau q.s.p. 100 g

- 5 Les compositions des exemples A<sub>9</sub>, A<sub>10</sub> et A<sub>11</sub> sont appliquées sur des cheveux propres et humides. Ceux-ci se démêlent facilement et sont doux. Les cheveux séchés sont doux et se coiffent aisément.

Exemple A<sub>12</sub>

Traitement en deux temps :

- 10 Sur des cheveux propres et humides on applique la lotion suivante :  
 Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire de poids moléculaire 100.000  
 vendu sous la dénomination Cafquat 734 par la Société  
 General Aniline 0,5 g  
 Ethanol 10 g  
 15 Eau q.s.p. 100 g.

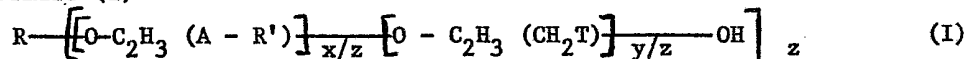
Après quelques minutes de pose, on applique la composition suivante :

- Composé de l'exemple 2 0,5 g  
 Eau q.s.p. 100 g.

- 20 Après quelques minutes de pose, on rince la chevelure et la sèche. Les cheveux se mettent bien en forme et se démêlent aisément. La coiffure présente une bonne tenue.

# REVENDICATIONS

1. Composés polyanioniques dérivés d'éthers aromatiques de polyglycérols de formule (I)



où R désigne un radical aromatique ou alkyl-aromatique de valence z, contenant de 6 à 18 atomes de carbone.

R' désigne H, un radical aliphatique ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un radical phényle.

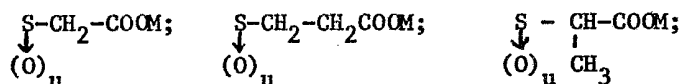
A désigne  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_2\text{-O}$  et dans ce dernier cas R' est différent de H;

x désigne un nombre entier ou décimal de 1 à 8,

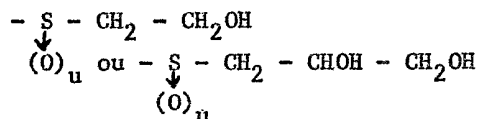
y désigne un nombre entier ou décimal de 1 à 20,

z est un nombre entier de 1 à 3,

T désigne un groupement hydrophile choisi parmi les suivants :



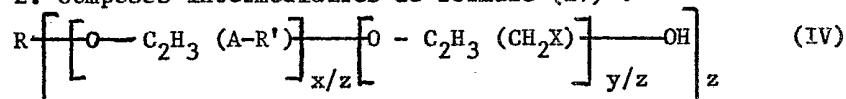
et dans des proportions de 0% à 50% un groupement non ionique tels que les groupements de formule :



où M désigne un métal alcalin, un groupement ammonium ou un groupement ammonium substitué;

u désigne zéro ou 1;

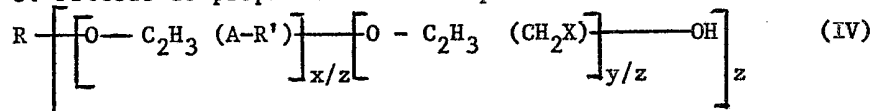
2. Composés intermédiaires de formule (IV) :



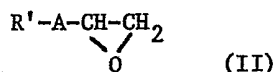
où X désigne Cl ou Br,

R, R', A, X, x, y et z ont les significations indiquées dans la revendication 1.

3. Procédé de préparation des composés intermédiaires de formule (IV).

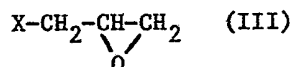


caractérisé par le fait qu'on télomérisé un ou plusieurs époxyde(s) de formule (II)



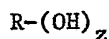
dans laquelle R' désigne H, un radical aliphatique ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un radical phényle,

5 A désigne CH<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>-O et dans ce cas R' est différent de H, et une épihalohydrine de formule (III)



où X désigne Cl ou Br,

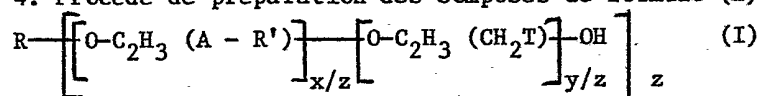
10 avec un composé ou un mélange de composés phénolique(s) mono ou polyfonctionnel(s) de formule



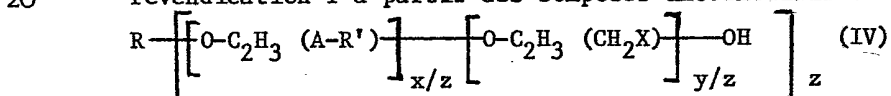
où R désigne un radical aromatique ou alkyl-aromatique, de valence z, contenant de 6 à 18 atomes de carbone,

15 z est un nombre entier de 1 à 3.

4. Procédé de préparation des composés de formule (I)



dans laquelle R, R', A, T, x, y, z ont les significations indiquées dans la revendication 1 à partir des composés intermédiaires de formule (IV)



dans laquelle R, R', A, x, y, z ont les mêmes significations que dans la formule (I) et X désigne Cl ou Br, caractérisé par le fait qu'on remplace X par un groupement ou un mélange de groupements anioniques ou par un mélange de groupements anionique(s) et non ionique(s).

25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'les composés intermédiaires polychlorés de formule (IV) sont chauffés avec le ou les mercaptans choisis parmi les acides mercapto acétique, mercapto-2 propionique, mercapto-3 propionique ou avec un mélange de 99 à 50% en poids de mercapto acide et 1 à 50% en poids de thioéthanol ou de thioglycérol en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou de potassium et éventuellement de solvant(s) choisi(s) parmi les alcools ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les glycols, les éthers d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> correspondants, 35 à des températures comprises entre 80 et 140°C.

6. Composition caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un composé polyanionique dérivé d'éthers aromatiques de polyglycérols de formule (I) selon la revendication 1.

5 7. Composition cosmétique ou pharmaceutique, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un composé polyanionique dérivé d'éthers aromatiques de polyglycérols de formule (I) selon la revendication 1.

8. Composition selon les revendications 6 ou 7, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une solution, d'une dispersion aqueuse ou hydroalcoolique, d'une pâte, d'un gel, d'une crème, d'une émulsion, d'un  
10 solide ou d'un aérosol.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée par le fait que la concentration en composé polyanionique de formule (I) est comprise entre 0,3 et 80% et de préférence entre 0,5 et 30% en poids, exprimé en matière active, du poids total de la composition.

15 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un constituant choisi parmi les tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, les polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, les synergistes de mousses, les protéines, les épaississants, les opacifiants, les  
20 surgraissants, les conservateurs, les pigments, les colorants, les filtres solaires, les réducteurs, les oxydants, les solvants, les électrolytes, les propulseurs.

11. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un composé polyanionique selon la revendication 1 et au moins un polymère cationique.  
25

12. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus de l'eau un solvant choisi parmi les alcools en C<sub>1-4</sub> et leurs éthers de glycol.

13. Procédé de traitement des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les cheveux une composition contenant un ou plusieurs composés(s) selon la revendication 1 ou bien un ou plusieurs composé(s) selon la revendication 1 associé(s) à un ou plusieurs polymère(s) cationique(s).  
30

14. Procédé de traitement des cheveux en deux temps caractérisé par le fait que dans un premier temps on applique une composition contenant au moins un polymère cationique et dans un second temps on applique une composition contenant au moins un composé anionique de formule (I) les cheveux étant  
35 ensuite rincés et/ou mis en forme puis séchés.