



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 647 688 A5

⑤① Int. Cl.: B 01 F 17/54
A 61 K 7/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

// C 07 F 7/18, C 08 G 77/04

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑲ Numéro de la demande: 10759/79

⑳ Date de dépôt: 04.12.1979

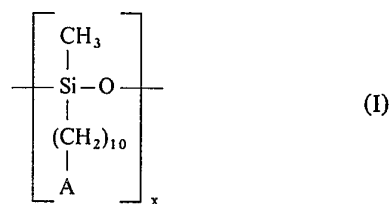
㉔ Priorité(s): 05.12.1978 FR 78 34268

㉖ Brevet délivré le: 15.02.1985

㉙ Fascicule du brevet
publié le: 15.02.1985㉚ Titulaire(s):
L'OREAL, Paris 8e (FR)㉛ Inventeur(s):
Sebag, Henri, Paris (FR)
Vanlerberghe, Guy, Claye-Souilly (FR)㉜ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

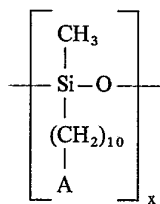
⑤④ Utilisation de polysiloxanes comme agents tensioactifs.

⑤⑦ Les polysiloxanes de formule générale (I) où x désigne un nombre entier de 3 à 10 et A désigne un ensemble hydrophile cationique, anionique, zwitterionique ou non-ionique comportant un ou plusieurs groupements identiques ou différents choisis parmi les groupements amine, oxyde d'amine, ammonium, ammonio alcoyl carboxylate, ammonio alcoyl sulfonate, amide, sulfonamide, éther, thioéther, sulfoxyde, hydroxyle, ester et acide, conviennent comme tensioactifs dans diverses industries.



REVENDICATIONS

1. Utilisation comme agents tensio-actifs des polysiloxanes linéaires et/ou cycliques de formule générale:

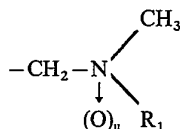


où x désigne un nombre entier de 3 à 10;

A désigne un ensemble hydrophile cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique comportant un ou plusieurs groupements identiques ou différents choisis parmi les groupements amine, oxyde d'amine, ammonium, ammonioalcoylcarboxylate, ammonioalcoyl-sulfonate, amide, sulfonamide, éther, thioéther, sulfoxyde, hydroxyle, ester et acide.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que, dans la formule (I), le groupement amphiphile A est choisi parmi les suivants:

a) le groupement:

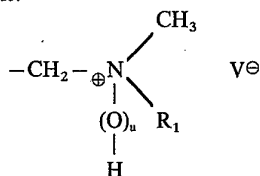


où R₁ désigne CH₃ ou $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n \text{H}$,

n désigne un nombre de 1 à 10,

u désigne le nombre 0 ou 1;

b) le groupement:

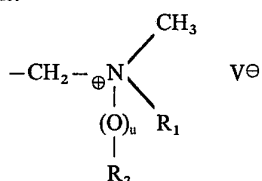


où V[⊖] désigne l'anion d'un acide organique ou minéral,

R₁ a la signification indiquée pour a),

u désigne le nombre 0 ou 1;

c) le groupement:



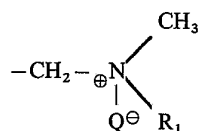
où R₂ désigne un radical méthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle,

X[⊖] désigne un anion et de préférence un anion chlorure, bromure,

iodure, méthylsulfate, mésylate ou tosylate,

R₁ et u ont la signification indiquée sous a);

d) le groupement:

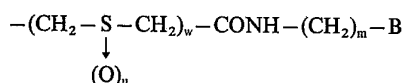


où Q[⊖] désigne l'un des groupements $-\text{CH}_2-\text{COO}^-$,

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ ou $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$,

R₁ a la signification indiquée pour a);

e) le groupement:

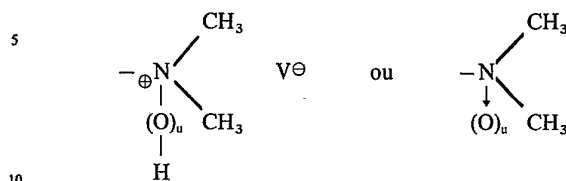


2

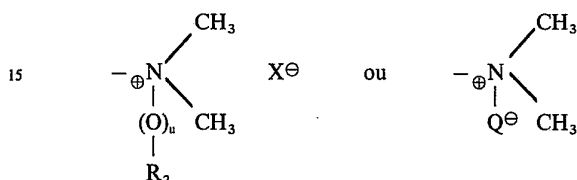
où m désigne 2 ou 3,

u et w, identiques ou différents, désignent le nombre 0 ou 1,

B désigne le groupement:



de plus, quand w désigne 0, B peut en outre désigner le groupement:



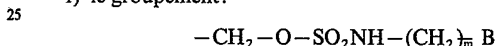
20 où u désigne le nombre 0 ou 1,

V[⊖] a la signification indiquée pour b),

R₂ et X[⊖] ont la signification indiquée pour c),

Q[⊖] a la signification indiquée pour d);

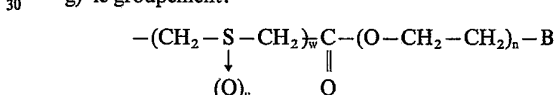
f) le groupement:



où m désigne le nombre 2 ou 3,

B a la signification indiquée pour e) quand w désigne 0;

g) le groupement:



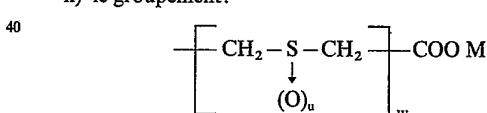
35 u désigne le nombre 0 ou 1,

w désigne le nombre 0 ou 1,

n désigne un nombre de 1 à 10,

B a la signification indiquée pour e);

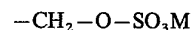
h) le groupement:



45 où u et w, identiques ou différents, désignent le nombre 0 ou 1,

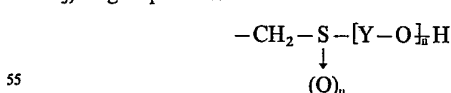
M désigne un atome d'hydrogène, un groupement ammonium ou un métal alcalin;

i) le groupement:



50 où M a la signification indiquée pour h);

j) le groupement:

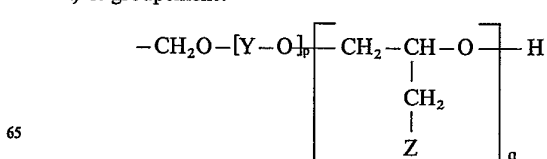


où u désigne le nombre 0 ou 1,

n désigne un nombre de 1 à 10,

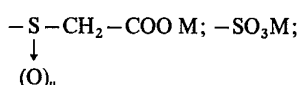
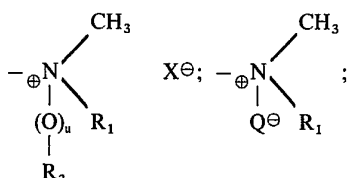
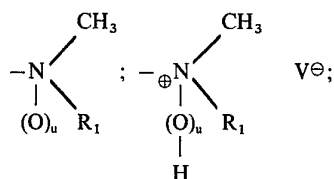
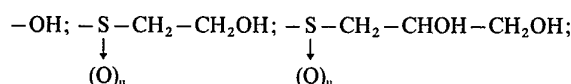
Y désigne le radical éthylène ou hydroxypropylène;

k) le groupement:



65 où p et q, identiques ou différents, désignent un nombre de 0 à 10, p et q ne pouvant désigner tous deux le nombre 0,

Y désigne le radical éthylène ou hydroxypropylène,
Z désigne l'un des groupements suivants:



de plus, quand p désigne 0 ou quand Y désigne éthylène, Z peut désigner $-OSO_3M$ ou $-OCO-CH_2-SO_3M$.

Dans ces groupements:

u désigne le nombre 0 ou 1,

R_1 désigne CH_3 ou $[CH_2-CH_2-O]_n H$

où n désigne un nombre de 1 à 10,

$V^{\ominus}$ désigne l'anion d'un acide organique ou minéral,

R_2 désigne un radical méthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle,

$X^{\ominus}$ désigne un anion,

$Q^{\ominus}$ désigne $-CH_2-COO^-$, $-CH_2-CH_2-COO^-$ ou

$CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$,

M désigne un atome d'hydrogène, un groupement ammonium ou un métal alcalin.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que, dans la formule (I), x désigne un nombre entier de 3 à 6.

4. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polysiloxanes de formule (I) sont utilisés en concentration d'au moins $0,5 \cdot 10^{-2}$ g/l.

5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les polysiloxanes de formule (I) sont incorporés à une composition cosmétique comprenant un véhicule aqueux ou hydroalcoolique.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la composition se présente sous forme de shampooing et qu'elle renferme également un autre tensio-actif choisi parmi les tensio-actifs anioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques et non ioniques, et peut également renfermer des adjuvants cosmétiques.

7. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la composition se présente sous la forme d'une composition tinctoriale et qu'elle renferme un ou plusieurs colorants et peut également renfermer des adjuvants cosmétiques.

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les colorants sont choisis parmi les bases d'oxydation, les coupleurs, les leucodérivés d'indamines, d'indoanilines et d'indophénols, les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, les dérivés nitrés de la série benzénique, les indamines, les indoanilines, les indophénols.

9. Utilisation selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée par le fait que la composition renferme également des adjuvants choisis parmi les agents de surface non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, les huiles ou cires animales, minérales, végétales ou synthétiques, les alcools gras, les résines anioniques, cationiques, ou ioniques ou amphotères, les émulsifiants, les filtres solaires, les solvants organiques, les épaississants, les opacifiants, les conser-

vateurs, les séquestrants, les antioxydants, les parfums, les nacrants, les colorants, les pigments, les agents de modification du pH, les réducteurs, les électrolytes, les oxydants, les substances naturelles, les dérivés protéiniques, les agents antiséborrhéiques, les agents antipelluculaires, les agents de restructuration, les substances actives pouvant avoir une action au niveau du traitement, du soin ou de la protection de la peau ou des cheveux.

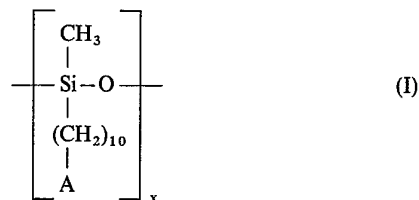
10. Utilisation selon l'une des revendications 5 ou 9, caractérisée par le fait que la composition constitue une composition de pré- ou de post-traitement des cheveux à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente.

11. Utilisation selon l'une des revendications 5 ou 9, caractérisée par le fait que la composition constitue une composition de traitement des cheveux utilisée comme lotion pour brushing, lotion coiffante, restructurante, lotion traitante antiséborrhéique, antipelluculaire, laque pour cheveux, mise en plis, permanente contenant, en plus des composés de formule (I), des adjuvants et produits actifs appropriés pour ces applications.

12. Utilisation selon l'une des revendications 5 ou 9, caractérisée par le fait que la composition est destinée à être utilisée pour le traitement de la peau et contient en outre un adjuvant ou produit actif cosmétique approprié pour la peau.

13. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les polysiloxanes de formule (I) sont incorporés à une composition pharmaceutique comprenant un véhicule aqueux ou hydroalcoolique.

La présente invention a pour objet l'utilisation, comme agents tensio-actifs, des polysiloxanes linéaires et/ou cycliques de formule générale:



où x désigne un nombre entier de 3 à 10;

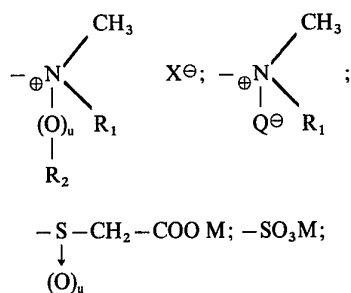
A désigne un ensemble hydrophile cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique comportant un ou plusieurs groupements identiques ou différents choisis parmi les groupements amine, oxyde d'amine, ammonium, ammonioalcoylcarboxylate, ammonioalcoylsulfonate, amide, sulfonamide, éther, thioéther, sulfoxyde, hydroxyle, ester et acide.

La titulaire a découvert que les polysiloxanes de formule ci-dessus, dont certains sont déjà connus, présentent des propriétés tensio-actives remarquables, notamment un caractère amphiphile, c'est-à-dire une affinité à la fois vis-à-vis de l'eau et des milieux organiques, ce qui leur confère une forte activité interfaciale.

Ils se distinguent également des agents de surface traditionnels qui comportent une seule chaîne lipophile par molécule.

Comme cela est bien connu, ces derniers, lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, manifestent, au-delà d'un seuil de concentration appelé concentration micellaire critique, un ensemble de propriétés très avantageuses en vue d'un grand nombre d'applications. En particulier, à des concentrations au moins égales à ce seuil, ils solubilisent dans l'eau des substances organiques telles que des colorants liposolubles et des hydrocarbures.

Les composés de formule (I) possèdent des propriétés solubilisantes à des concentrations très faibles souvent bien inférieures à la concentration micellaire critique des agents de surface qui comportent une chaîne lipophile de longueur comparable.



de plus, quand p désigne 0 ou quand Y désigne le groupement éthylène, Z peut en outre désigner l'un des groupements:



Dans ces groupements:

u désigne le nombre 0 ou 1,

R₁ a la signification indiquée pour a),

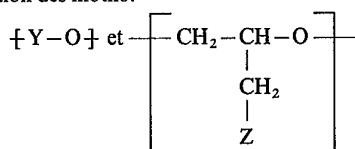
V[⊖] a la signification indiquée pour b),

R₂ et X[⊖] ont la signification indiquée pour c),

Q[⊖] a la signification indiquée pour d),

M a la signification indiquée pour h).

La répartition des motifs:



est le plus généralement une répartition en blocs, comme indiqué par la formule k).

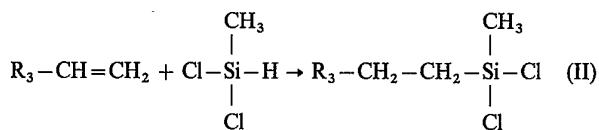
Cependant, quand Y désigne le groupement hydroxypropylène, la répartition peut également être statistique.

Les composés de formule (I) peuvent être préparés en plusieurs stades, comportant:

- 1) la réaction de l'ester acétique de l'alcool undécylénique ou de l'ester méthylique ou éthylique de l'acide undécylénique avec le méthylchlorosilane,
- 2) l'hydrolyse ménagée et la polymérisation avec élimination d'eau, suivie de
- 3) une ou plusieurs réactions destinées à introduire l'ensemble hydrophyle A désiré.

La réaction d'un ester ci-dessus indiqué avec le méthylchlorosilane est réalisée en autoclave, à une température d'environ 110-130° C, avantageusement en présence d'acide hexachloroplatinique.

Cette réaction peut être schématisée de la façon suivante:



où R₃ désigne $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_9-$ ou $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_8-$

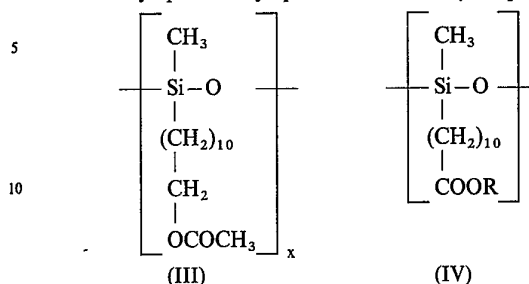
ou $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_8-$

A la suite d'une hydrolyse ménagée, avantageusement en présence d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium, les atomes de chlore sont remplacés par des groupements hydroxyle.

Le produit obtenu se déshydrate et se polymérise avec formation d'un composé cyclique ou linéaire. Généralement, les composés formés sont cycliques.

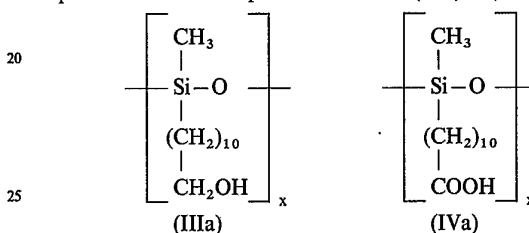
Les réactions d'hydrolyse et de polymérisation sont réalisées généralement dans un mélange d'eau et de solvant inerte tel que le tétrahydrofurane ou le dioxanne à une température comprise entre 0 et 80° C, avantageusement entre 0 et 40° C, et de préférence entre 0 et 10° C.

On obtient le composé intermédiaire de formule (III) ou (IV) selon qu'on part de l'ester acétique de l'alcool undécylénique ou de l'ester méthylique ou éthylique de l'acide undécylénique:



où x désigne un nombre entier de 3 à 10 et de préférence de 3 à 6, R désigne CH₃ ou C₂H₅.

La saponification des composés de formules (III) et (IV) conduit respectivement aux composés de formules (IIIa) et (IVa):



x ayant la signification ci-dessus indiquée.

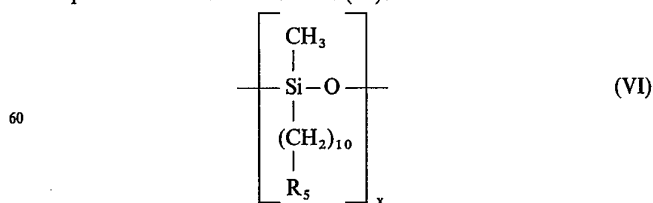
En résumé, le procédé de préparation des polysiloxanes tensio-actifs comporte:

- 1) la réaction de l'ester acétique de l'alcool undécylénique ou de l'ester méthylique ou éthylique de l'acide undécylénique avec le méthylchlorosilane, en autoclave, à une température d'environ 110-130° C, avantageusement en présence d'acide hexachloroplatinique en solution méthanolique,
- 2) le remplacement des atomes de chlore par des groupes hydroxyle par hydrolyse ménagée en présence d'hydroxyde de sodium ou de potassium, et polymérisation avec élimination d'eau, à une température comprise entre 0 et 80° C, avantageusement entre 0 et 40° C et, de préférence, entre 0 et 10° C, avantageusement dans un mélange d'eau et de solvant inerte,
- 3) le remplacement des groupes $-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$, $-\text{COOCH}_3$ ou $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ par des groupements hydrophiles choisis dans les groupes a), b), c), d), e), f), g), h), i), j) et k) définis ci-dessus.

Les composés du type Ia, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement a), sont préparés par réaction de la diméthylamine ou de la méthyléthanolamine:

- soit avec le dérivé chloré ou bromé du composé intermédiaire de formule (IIIa) (obtenu par réaction du composé de formule (IIIa) avec respectivement le chlorure de thionyle ou l'acide bromhydrique),
- soit avec le mésylate ou le tosylate du composé intermédiaire de formule (IIIa).

Autrement dit, les composés du type Ia sont préférés par réaction de la diméthylamine ou de la méthyléthanolamine avec le composé intermédiaire de formule (VI):



où x désigne un nombre entier de 3 à 10 et de préférence de 3 à 6,

R₅ désigne $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$.

La condensation de l'amine peut être réalisée à la pression atmosphérique ou en autoclave, à une température comprise entre 20

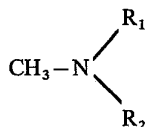
et 160° C, éventuellement en présence d'un composé alcalin, tel que le méthylate de sodium.

Lorsqu'on utilise la méthyléthanolamine, le composé obtenu peut éventuellement être oxyéthyléné. La fonction amine peut être transformée en oxyde d'amine par oxydation avec de l'eau oxygénée ou un peracide.

Les composés du type Ib, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement b), dérivent des composés Ia par salification avec un acide minéral ou organique, et avantageusement avec un des acides suivants: chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique, phosphorique, acétique, glycolique, lactique, tartrique, méthanesulfonique, paratoluènesulfonique.

Les composés du type Ic, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement c), peuvent être préparés par alcoylation des composés Ia avec un agent alcoylant tel que le chlorure, bromure, iodure, sulfate, mésylate ou tosylate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou la chlorhydrine du glycérol.

Les composés du type Ic, dans lesquels X[⊖] désigne un anion mésylate (méthanesulfonate) ou tosylate (p-toluènesulfonate), peuvent être obtenus par réaction du mésylate ou du tosylate du composé intermédiaire de formule (IIIa) avec une amine de formule:



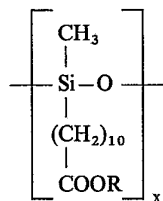
où R₁ désigne CH₃ ou $\text{--}[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}]_n\text{--H}$

n désigne un nombre de 1 à 10,

R₂ désigne un radical méthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, à une température de 20 à 120° C.

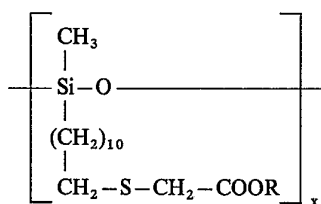
Les composés du type Id, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement d), peuvent être préparés par alcoylation des composés Ia avec le chloroacétate ou le chloropropionate de sodium, le chloroacétate ou le chloropropionate de méthyle ou d'éthyle ou la propanesulfone.

Les composés du type Ie, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement e), peuvent être préparés, lorsque w désigne zéro, par condensation du composé intermédiaire de formule (IV):



où R désigne CH₃ ou C₂H₅ et x désigne un nombre entier de 3 à 10 et, de préférence, de 3 à 6, avec une diamine primaire-tertiaire, par exemple la diméthylaminoéthyl- ou propylamine.

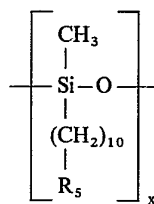
Lorsque w désigne 1, les composés du type Ie peuvent être obtenus par condensation d'une diamine primaire-tertiaire avec le composé intermédiaire de formule (VII):



où R désigne CH₃ ou C₂H₅, et

x a la signification ci-dessus,

obtenu par réaction du thioglycolate de méthyle ou d'éthyle avec le composé intermédiaire de formule (VI):



(VI)

où x a la signification ci-dessus,

R₅ désigne $\text{--CH}_2\text{Cl}$, $\text{--CH}_2\text{Br}$, $\text{--CH}_2\text{--O--SO}_2\text{--CH}_3$ ou

$\text{--CH}_2\text{--O--SO}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_3$.

Le composé intermédiaire de formule (VI) peut être préparé par réaction du composé intermédiaire de formule (IIIa) avec respectivement le chlorure de thionyle, l'acide bromhydrique, le chlorure de mésyle ou le chlorure de tosylé,

selon que R₅ désigne $\text{--CH}_2\text{Cl}$, $\text{--CH}_2\text{Br}$, $\text{--CH}_2\text{--O--SO}_2\text{CH}_3$

ou $\text{--CH}_2\text{--O--SO}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_3$.

La condensation de la diamine primaire-tertiaire s'effectue à une température de 20 à 160° C.

Le groupement amine et l'atome de soufre (quand w = 1)

peuvent être oxydés respectivement en oxyde d'amine et sulfoxyde avec de l'eau oxygénée ou un peracide à une température de 10 à 100° C.

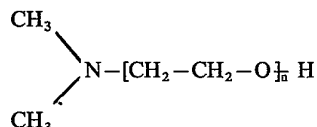
En outre, les groupements amine tertiaire ou oxyde d'amine des aminoamides ainsi obtenus peuvent être ensuite salifiés avec un acide minéral ou organique comme indiqué pour les composés du type Ib et, lorsque u = 0, ils peuvent être alcoylés avec des agents alcoylants comme ceux indiqués pour les composés du type Ic et Id.

Les composés du type If, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement f), sont obtenus par réaction du chlorure de sulfuryle (SO₂Cl₂) avec le composé intermédiaire de formule (IIIa), puis condensation des produits obtenus avec une diamine primaire-tertiaire à une température de 0 à 120° C.

Le groupement amine tertiaire peut être oxydé en oxyde d'amine et les groupements amine tertiaire et oxyde d'amine résultants

peuvent être salifiés et/ou alcoylés comme les groupements correspondants des composés du type Ie.

Les composés du type Ig, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement g) où w désigne 0, peuvent être obtenus à partir du produit de condensation, avec élimination d'alcool ou d'eau, du composé intermédiaire de formule (IV) ou (IVa) avec la diméthylamine oxyéthylénée de formule (VIII):



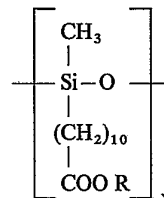
(VIII)

où n désigne un nombre de 1 à 10.

Les composés du type Ig où w désigne 1 peuvent être obtenus à partir du produit de condensation de la diméthylamine oxyéthylénée de formule (VIII), à une température de 20 à 160° C, avec un composé de formule (VII).

Comme pour les composés du type Ie, les groupements amine et l'atome de soufre (quand w = 1) peuvent être oxydés respectivement en groupements oxyde d'amine et sulfoxyde et, en outre, les groupements amine tertiaire ou oxyde d'amine des aminoamides ainsi obtenus peuvent ensuite être salifiés et/ou alcoylés dans les conditions et avec les réactifs indiqués pour les composés du type Ie.

Les composés du type Ih, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement h), peuvent être préparés, lorsque w désigne 0, par saponification du composé intermédiaire (IV):



(IV)

où R désigne CH_3 ou C_2H_5 , avec l'ammoniaque ou un hydroxyde alcalin, suivie éventuellement d'une acidification quand M désigne hydrogène.

Lorsque w désigne 1, les composés du type Ih peuvent être préparés par saponification du composé intermédiaire de formule (VII) avec un hydroxyde alcalin ou l'ammoniaque, éventuellement suivie d'une acidification, l'atome de soufre présent pouvant être oxydé en sulfoxyde avec de l'eau oxygénée ou un peracide.

Les composés du type Ii, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement i), peuvent être préparés par réaction du composé intermédiaire de formule (IIIa) avec la chlorhydrine sulfurique et neutralisation éventuelle avec l'ammoniaque ou un hydroxyde alcalin.

Ces réactions peuvent être réalisées sans solvant ou en présence d'un solvant comme le chloroforme, le benzène, le toluène, l'éther, à des températures comprises entre 0 et 80° C.

Les composés du type Ij, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement j), sont obtenus par réaction du mercapto-éthanol ou du mercaptoglycérol avec le composé intermédiaire de formule (VI). Ces réactions sont généralement réalisées dans un solvant (de préférence éthanol, propanol, isopropanol, t-butanol, butanol-1, les glycols ou monoéthers de glycols avec éventuellement de l'eau), en présence de méthylate ou d'éthylate de sodium ou de potassium, ou d'hydroxyde de sodium ou de potassium, à des températures comprises entre 60 et 160° C.

Sur les composés ainsi obtenus, on peut additionner, à 120-180° C, en présence de catalyseurs alcalins tels que le méthylate, l'éthylate ou l'hydroxyde de sodium ou de potassium, 1 à 9 mol d'oxyde d'éthylène et/ou de glycidol pour obtenir des composés hydrosolubles. Lorsqu'on additionne à la fois l'oxyde d'éthylène et le glycidol, les réactions sont réalisées généralement en deux étapes successives.

Elles peuvent être réalisées avec ou sans solvant. Les solvants utilisables peuvent être, selon le cas, l'eau, l'isopropanol, le tertiobutanol, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone.

Les composés du type Ik, répondant à la formule (I) dans laquelle A désigne le groupement k), sont obtenus, en un ou plusieurs stades, par des réactions de polyaddition de réactifs à fonction époxyde avec le composé intermédiaire de formule (IIIa) ou avec un polysiloxane du type Ij, c'est-à-dire un composé de formule (I) dans laquelle A désigne le groupement j), en présence d'un catalyseur acide tel que le trifluorure de bore ou le tétrachlorure d'étain ou d'un catalyseur basique tel que le méthylate ou l'éthylate de sodium ou de potassium, un catalyseur basique n'étant jamais utilisé pour la polyaddition des épihalohydrines.

Les époxydes utilisables sont l'oxyde d'éthylène, le tertiobutylglycidyléther (TBGE) et/ou une épihalohydrine, comme l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine.

Les réactions de polyaddition sont généralement des opérations séquentielles mais, dans le cas où l'on utilise le TBGE et une épihalohydrine, on peut également additionner les deux réactifs simultanément ou en mélange.

Les groupements protecteurs tertiobutoxy sont remplacés par des groupements hydroxyle par chauffage à 50-120° C en présence d'un acide fort tel qu'un acide sulfocarboxylique.

Les atomes d'halogène des oligomères obtenus par réaction avec une épihalohydrine peuvent être remplacés par un groupement hydroxyle, thiohydroxyéthyle, thiodihydroxypropyle, thioglycolate, amine, ammonium, ammonioacétate, ammoniopropionate, ammoniopropanesulfonate ou sulfonate.

Le remplacement des atomes d'halogène par des groupements hydroxyle s'effectue par réaction avec un sel alcalin d'acide carboxylique et, de préférence, avec l'acétate de sodium ou de potassium à une température de 150 à 260° C, dans un solvant approprié, choisi avantageusement parmi les glycols et les dérivés de glycol; l'ester acétique formé est ensuite décomposé par saponification au moyen d'hydroxyde de sodium ou de potassium ou par hydrolyse ou alcoolyse au moyen d'un alcool inférieur et, de préférence, au moyen de

méthanol ou d'éthanol en présence d'un catalyseur basique choisi, de préférence, parmi le méthylate ou l'éthylate de sodium ou de potassium.

Les groupements hydroxyle peuvent ensuite être remplacés par des groupements sulfates ou sulfoacétates par estérification avec la chlorhydrine sulfurique ou avec l'acide sulfoacétique.

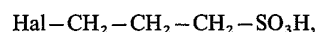
Le remplacement des atomes d'halogène par des groupements thiohydroxyéthyle, thiodihydroxypropyle ou thioglycolate s'effectue par réaction avec le thioéthanol, le thioglycérol ou le thioglycolate de méthyle ou d'éthyle, à une température de 20 à 150° C, en présence d'un composé alcalin choisi avantageusement parmi les hydroxydes, le méthylate et l'éthylate de sodium ou de potassium, et éventuellement d'un solvant.

Le remplacement des atomes d'halogène par des groupements amine s'effectue comme pour les composés du type Ia.

Les fonctions amine et l'atome de soufre présent peuvent être oxydés en fonctions oxyde d'amine et sulfoxyde au moyen d'eau oxygénée ou d'un peracide organique.

En outre, les fonctions amine et oxyde d'amine peuvent être salifiées et/ou alcoylées comme indiqué pour les composés Ib, Ic et Id et transformées en fonction ammonium.

Le remplacement des atomes d'halogène par le groupement ammoniopropanesulfonate, ammonioacétate ou ammoniopropionate, s'effectue en deux stades. Dans un premier stade, on remplace l'halogène par une fonction amine et, dans un second stade, on alcoyle l'amine soit avec un acide de formule:



où Hal désigne le chlore ou le brome, ou avec le sel de sodium ou de potassium d'un tel acide, ou de préférence avec la propanesulfone pour obtenir le groupement propanesulfonate, soit avec l'acide chloroacétique ou chloropropionique ou le chloroacétate ou le chloropropionate de méthyle ou d'éthyle, en présence d'un composé basique tel que le méthylate, l'éthylate ou l'hydroxyde de sodium ou de potassium, pour obtenir les groupements ammonioacétate ou ammoniopropionate.

Le remplacement de l'atome d'halogène par un sulfonate s'effectue par chauffage en autoclave avec le sulfite de sodium en solution aqueuse ou dans un mélange d'eau et d'un composé à fonction alcool comportant jusqu'à 6 atomes de carbone, par exemple des alcools, des glycols, des alcoxyéthanol.

Dans ce dernier cas, la réaction peut être réalisée directement avec les groupements t-butoxy.

Les composés de formule (I) comportant des atomes d'azote ou de soufre oxydables peuvent être oxydés selon un procédé classique avec de l'eau oxygénée ou des peracides tels que l'acide peracétique ou l'acide performique, à des températures comprises entre 10 et 100° C, et transformés en oxydes d'amines ou en sulfoxydes.

Les polysiloxanes tensio-actifs de formule (I) se présentent sous la forme de poudres, de pâtes ou d'huiles, généralement solubles ou dispersibles dans l'eau.

Parmi les composés non hydrosolubles pouvant être solubilisés par les polysiloxanes tensio-actifs de formule (I), il faut citer les colorants, les parfums, certains produits pharmaceutiques.

Outre la solubilisation de ces produits, les polysiloxanes tensio-actifs de formule (I) peuvent permettre de solubiliser ou de disperser des composés minéraux ou polaires en milieu organique ou des composés hydrophobes en milieu aqueux.

Les composés de formule (I) peuvent être utilisés suivant l'invention dans l'industrie, notamment dans les industries cosmétiques, pharmaceutiques, textiles, des teintures, des insecticides et similaires.

Il faut citer plus particulièrement les compositions cosmétiques et pharmaceutiques renfermant au moins $0,5 \cdot 10^{-2}$ g/l ou $0,5 \cdot 10^3\%$ en poids de polysiloxane tensio-actif de formule (I).

Les compositions cosmétiques englobent notamment les compositions destinées au traitement des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les ongles.

Les compositions destinées à être utilisées dans le traitement des

matières kératiniques sus-visées sont de préférence des compositions aqueuses qui peuvent être utilisées telles quelles; elles peuvent cependant également contenir des adjuvants habituellement utilisés dans les compositions de traitement des matières kératiniques.

Les résultats les plus intéressants ont pu être notés dans l'application cosmétique de ces composés, et en particulier lorsqu'ils sont utilisés pour le traitement des cheveux.

Ces compositions cosmétiques peuvent, dans ce cas, être présentées sous forme de solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, sous forme de crème, de gel, d'émulsion, de poudre, ou être conditionnées en aérosol en présence d'un propulseur. Leur pH peut varier entre 2 et 11.

Les adjuvants présents dans ces compositions sont des adjuvants cosmétiquement acceptables tels que plus particulièrement des agents de surface non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères bien connus de l'état de la technique, des huiles ou cires animales, minérales, végétales ou synthétiques, des alcools gras, des résines anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères habituellement utilisées en cosmétique, des émulsifiants, des filtres solaires, des solvants organiques, des épaississants, des opacifiants, des conservateurs, des séquestrants, des antioxydants, des parfums, des nacants, des colorants, des pigments, des agents de modification du pH, des réducteurs, des électrolytes, des oxydants, des substances naturelles, des dérivés protéiniques, des agents antiséborrhéiques, des agents antipelliculaires, des agents de restructuration, des substances actives pouvant avoir une action au niveau du traitement, du soin ou de la protection de la peau ou des cheveux.

Ces compositions peuvent en particulier être utilisées comme shampooings, comme compositions tinctoriales, comme lotions à rincer à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration avant ou après permanente, comme lotion coiffante ou restructurante, comme lotion traitante tel qu'antiséborrhéique, antipelliculaire, comme lotion pour brushing, comme laque pour cheveux, comme lotion de mise en plis, comme compositions de permanente, etc.

Les compositions cosmétiques pour cheveux comprennent notamment:

a) *Des compositions de traitement ou de pré- ou de post-traitement des cheveux.* L'application de ces compositions sur les cheveux est éventuellement suivie d'un rinçage après un temps de pause pouvant varier entre 1 et 30 min.

Les compositions de traitement ou de pré- ou de post-traitement peuvent contenir différents adjuvants, en particulier des polyéthyléneglycols et leurs dérivés, des résines anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques, habituellement utilisées dans les compositions cosmétiques pour cheveux, des agents de modification du pH, des dérivés protéiniques tels que des hydrolysats de protéines quaternisés ou non, des substances naturelles telles que des extraits de plantes, des alcools gras tels que l'alcool cétylique, stéarylique, cétylstéarylique, oléique, éventuellement polyéthoxylés ou polyglycérrolés, des huiles ou cires animales, végétales, minérales ou synthétiques telles que l'huile de vaseline, de maïs, de germe de blé, d'olive, de soja, de ricin, d'avocat, éventuellement oxyéthylénées, des substances actives telles que des produits antiséborrhéiques, antipelliculaires, des agents de restructuration du cheveu comme les dérivés méthylolés ainsi que tout autre adjuvant cosmétique habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques pour cheveux.

b) *Des shampooings*, essentiellement caractérisés par le fait qu'ils contiennent au moins un agent de surface anionique, non ionique ou amphotère ou leur mélange, et un composé de formule (I), en milieu aqueux. Ces compositions peuvent également contenir différents adjuvants habituellement utilisés dans ce type de composition tels que des agents de surface cationiques, des colorants dans le cas des shampooings colorants, des conservateurs, des agents épaississants, des agents stabilisateurs de mousse, des synergistes de mousse, des agents adoucissants, des séquestrants, une ou plusieurs résines cosmétiques, des parfums, des dérivés protéiniques, des substances naturelles, des huiles ainsi que tout autre adjuvant utilisé dans un

shampooing. Dans ces shampooings, la concentration en détergent est généralement comprise entre 2 et 50% en poids.

Parmi les détergents non ioniques, on peut citer en particulier les produits de condensation d'un monoalcool, d' α -diol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycérol, tels que par exemple les tensio-actifs non ioniques, décrits dans les brevets français N^{os} 1477048, 2091516, 2328763 ou les brevets US N^{os} 3578719, 3821372, 3928224 et la demande US N^o 735216 du 22 octobre 1976, ainsi que les alcools, alcoylphénols ou acides gras polyéthoxylés ou polyglycérrolés à chaîne grasse linéaire de 8 à 18 atomes de carbone contenant le plus souvent 2 à 30 mol d'oxyde d'éthylène, des copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des éthanolamides, des esters d'acides gras de glycols, des esters d'acides gras du sorbitol, des esters d'acides gras du saccharose.

Les tensio-actifs anioniques qui peuvent être utilisés éventuellement en mélange avec les tensio-actifs non ioniques sont choisis en particulier parmi les sels alcalins, les sels d'ammonium, les sels d'amines ou les sels d'aminocools des composés suivants:

— les alcoylsulfates, les alcoyléthersulfates, les alcoylamidesulfates et les alcoylamidoéthersulfates, les alcoylarylpolyéthersulfates, les monoglycéridesulfates,

— les alcoylsulfonates, les alcoylamidesulfonates, les alcoylarylsulfonates, les α -oléfinesulfonates,

— les alcoylsulfosuccinates, les alcoyléthersulfosuccinates, les alcoylamidesulfosuccinates,

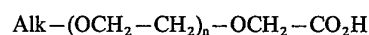
— les alcoylsulfosuccinamates,

— les alcoylsulfoacétates, les alcoylpolyglycérrolcarboxylates,

— les alcoylphosphates, les alcoyléthersphosphates,

— les alcoylsarcosinates, les alcoylpolypeptidates, les alcoylamido-polypeptidates, les alcoyliséthionates, les alcoyltaurates, le radical alcoyle de tous ces composés étant une chaîne linéaire de 12 à 18 atomes de carbone,

— les acides gras tels que les acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée, les acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques répondant à la formule:



où le substituant Alk correspond à une chaîne linéaire ayant de 12 à 18 atomes de carbone et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15. On peut également utiliser tous autres détergents anioniques non cités ci-dessus bien connus dans l'état de la technique.

Parmi les tensio-actifs amphotères qui peuvent être utilisés, on peut citer plus particulièrement des alcoylamino-, mono- et dipropionates de bétaine tels que les N-alcoylbétaines, les N-alcoylsulfo-bétaines, les N-alcoylamidobétaines, des cyclo-imidiniums comme les alcoylimidazolines, les dérivés de l'asparagine. Le groupement alcoyle dans ces tensio-actifs désigne de préférence un groupement ayant entre 1 et 22 atomes de carbone.

Parmi les stabilisateurs de mousse, on peut citer les amides gras et en particulier les mono- ou diéthanolamides d'acides gras de coprah, le mono- ou diéthanolamide laurique ou oléique, en des quantités de 1 à 10% et de préférence de 1 à 3% du poids total de la composition.

Parmi les épaississants, on peut citer les polymères acryliques et les dérivés de la cellulose tels que la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylmethylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose. Ces épaississants sont généralement utilisés en une proportion de 0,1 à 5%.

c) *Des compositions tinctoriales pour cheveux* telles que, en particulier, des compositions tinctoriales opérant par voie d'oxydation et contenant des précurseurs de colorants par oxydation tels que ceux du type para- ou ortho- et éventuellement des coupleurs en milieu basique et, de préférence, un pH compris entre 8 et 11 et/ou des leucodérivés d'indamines, d'indoanilines et d'indophénols et pouvant également contenir des colorants directs bien connus dans l'état de la technique, ou des compositions tinctoriales destinées à la colora-

tion directe ou semi-permanente et contenant des colorants directs tels que, par exemple, les dérivés nitrés de la série benzénique, des colorants azoïques, anthraquinoniques, des indamines, des indoanilines ou des indophénols, etc.

d) *Des compositions de décoloration*, constituées par des supports sous forme de poudre, de solutions, d'émulsions ou de liquides gélifiables, ou de crèmes contenant au moins un agent de décoloration tel que, par exemple, l'eau oxygénée, les peroxydes, des solutions de persels (persulfates, perborates, percarbonates) et au moins un composé de formule (I). Ils contiennent généralement un agent alcalinisant tel que l'ammoniaque. Ces compositions décolorantes sont appliquées selon les techniques classiques.

e) *Des compositions de permanente ou compositions pour fixer les cheveux*. La formulation desdites compositions réductrices et oxydantes (fixateurs) est connue et décrite dans les ouvrages de cosmétologie, notamment par E. Sidi et C. Zviak, «Problèmes capillaires», Paris 1966 (Gauthier-Villard).

Selon l'invention, au moins une des deux compositions contient un composé de formule (I). Les compositions réductrices contiennent, outre l'agent réducteur, les adjuvants permettant de les présenter sous forme de lotions, ou sous forme de poudre à diluer dans le support liquide, et éventuellement le composé de formule (I). Leur pH est généralement de 7 à 10.

L'agent réducteur est le plus souvent un mercaptan tel que, par exemple, le thioglycérol ou encore l'acide thioglycolique ou ses dérivés.

Les compositions peuvent également être appliquées sur la peau et adopter les différentes formes susmentionnées; elles confèrent à la peau une douceur au toucher.

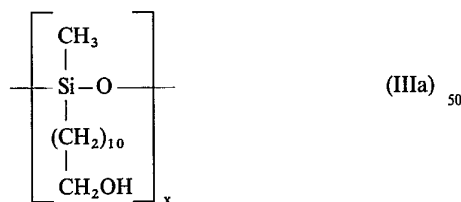
Elles contiennent, en plus des composés de formule (I), divers adjuvants cosmétiques habituellement utilisés pour la peau, et notamment des parfums, des colorants, des pigments, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents émulsifiants, des agents épaississants, des filtres solaires, etc.

Les compositions constituent notamment des crèmes ou lotions traitantes pour les mains ou le visage, des crèmes antisolaires, des crèmes teintées, des laits démaquillants, des crèmes à raser, des huiles ou liquides moussants pour le bain ou la douche, des compositions désodorisantes, préparées suivant des procédés classiques.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples ci-après, dans lesquels x désigne un nombre entier de 3 à 10.

Exemple 1:

Préparation d'un mélange de composés intermédiaires à chaîne de formule (IIIa):



On introduit, dans un autoclave de 1 l, 169 g (0,8 mol) d'ester acétique de l'alcool undécylénique, 102 g (0,88 mol) de méthyl-dichlorosilane et 0,5 ml de liqueur méthanolique à 2% d'acide hexachloroplatinique.

On chauffe 5 h à 120° C.

La masse réactionnelle est filtrée sur verre fritté, puis on distille, sous pression réduite, le méthyl-dichlorosilane qui n'a pas réagi, puis le dérivé dichloré à 150° C sous 0,5 mmHg. On ajoute 750 ml de tétrahydrofurane et 56 g de potasse (1 mol) dissous dans 200 ml d'eau.

Le mélange est refroidi au bain de glace à +5° C; on ajoute ensuite, à une température comprise entre 5 et 10° C, le dérivé dichloré dissous dans 750 ml de tétrahydrofurane. Durée d'addition: 1 h 40.

Après 30 min d'agitation supplémentaire, le tétrahydrofurane est éliminé sous pression réduite, la phase organique est récupérée par décantation, puis séchée sur sulfate de sodium sec, puis purifiée par distillation moléculaire à la température de 285° C sous une pression de 10⁻³ mmHg.

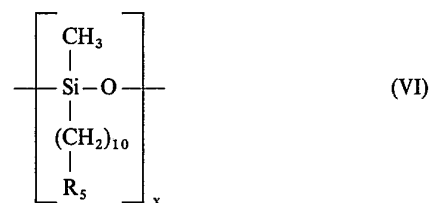
95 g de composé ainsi obtenu sont dissous dans 500 ml d'éthanol à 96°; on ajoute ensuite, à reflux, 40 g d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10 mEq/g. Après 1 1/2 h de chauffage, on élimine l'alcool sous pression réduite. Le résidu est repris dans 100 ml d'eau et 200 ml d'éther.

La phase organique est séparée par décantation et séchée sur sulfate de sodium sec.

On obtient ainsi 78 g de produit qui se présente sous la forme d'une cire, caractérisée par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie infrarouge et dont le point de goutte est de 52° C.

Exemple 2:

Préparation d'un mélange de composés intermédiaires à chaîne de formule (VI):



où R₅ désigne le groupement CH₂Cl.

On dissout 9,2 g du composé intermédiaire de formule (IIIa), préparé selon l'exemple 1, dans 70 ml de benzène.

On ajoute ensuite 4 g (0,02 mol) de triéthylamine puis, à la température ordinaire, en 30 min, 9,5 g (0,08 mol) de chlorure de thionyle en solution dans 40 ml de benzène.

Après 5 h de chauffage à reflux, le chlorhydrate de triéthylamine est séparé par filtration et rincé avec 2 fois 10 ml de benzène.

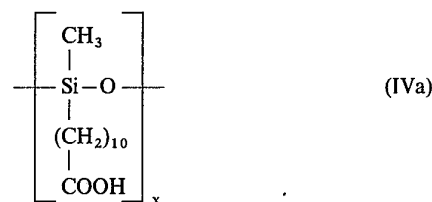
Le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite.

On obtient ainsi 9,5 g de composé se présentant sous la forme d'une huile noire.

Chlore organique: 4,71 mEq/g.

Exemple 3:

Préparation d'un mélange de composés à chaîne de formule (IVa):



1^{re} étape: Préparation de l'ester méthylique

On chauffe en autoclave à 120° C, pendant 5 h, un mélange de 99 g (0,5 mol) d'un décylénate de méthyle, de 63,5 g (0,55 mol) de méthyl-dichlorosilane et de 0,5 ml de liqueur méthanolique à 2% d'acide hexachloroplatinique.

Après filtration, on élimine les réactifs résiduels par distillation sous pression réduite, puis on distille 98 g de dérivé dichloré à la température de 155-160° C sous une pression de 2 mmHg.

A 36 g de KOH dissous dans 130 ml d'eau, on ajoute 500 ml de tétrahydrofurane; on ajoute ensuite, à la température de 5-10° C, 98 g (0,32 mol) de dérivé dichloré, en solution dans 500 ml de tétrahydrofurane. Durée de la réaction: 1 1/2 h.

Après élimination du tétrahydrofurane, la phase organique est séparée par décantation, séchée sur sulfate de sodium, puis purifiée par distillation moléculaire à la température de 285° C.

On obtient ainsi une huile dont l'indice de saponification est de 3,85 mEq/g et qu'on caractérise par chromatographie en phase gazeuse et spectrographie infrarouge.

2^e étape: Saponification de l'ester

On dissout 52 g de produit ainsi obtenu dans 200 ml d'éthanol à 96°, puis on ajoute à reflux 24 g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 40% et 70 ml d'eau.

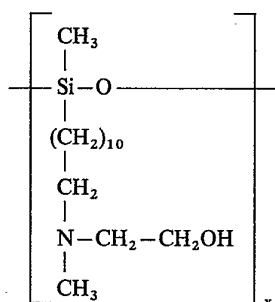
Après 30 min de chauffage, l'alcool est éliminé sous pression réduite et le résidu repris avec 170 ml d'eau, puis acidifié avec 55 ml d'acide chlorhydrique 6N.

L'acide est filtré, lavé à l'eau, puis séché.

On obtient ainsi un produit solide, ayant un point de fusion de 40° C et un indice de 4 mEq/g, soluble dans l'eau en présence d'une base telle que l'hydroxyde de sodium ou la triéthanolamine.

Exemple 4:

Préparation d'un mélange de composés à chaîne de formule:

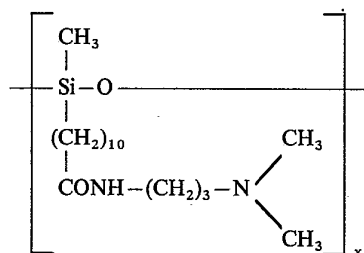


A 4,5 g (20 mEq en chlore) de dérivé chloré intermédiaire de formule (VI) préparé selon l'exemple 2, dissous dans 25 ml de toluène, on ajoute 3,2 g (40 mEq) de méthyléthanolamine. Après 10 h de chauffage à reflux, on refroidit le mélange réactionnel, puis on ajoute, à température ambiante, 4 g de liqueur méthanolique de méthylate de sodium à 5 mEq/g. Après ½ h d'agitation, on filtre le chlorure de sodium formé et on élimine le solvant sous pression réduite.

On obtient ainsi un produit qui se présente sous la forme d'une huile soluble dans l'eau en présence d'acide minéral ou organique. Indice de basicité: 3,58 mEq/g.

Exemple 5:

Préparation d'un mélange de composés à chaîne de formule:



A 10 g (40 mEq) d'ester méthylique de formule (IV) où R désigne CH₃, obtenu selon la première étape de l'exemple 3, on ajoute 5,1 g (50 mEq en groupement amine primaire) de N,N-diméthylaminopropylamine.

Après 6 h de chauffage à 100° C sous atmosphère d'azote, l'excès d'amine est distillé sous pression réduite.

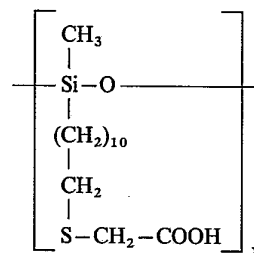
Le produit résiduel se présente sous la forme d'une huile brune, soluble dans l'eau en présence d'un acide minéral ou organique.

Indice de basicité: 2,7 mEq/g.

Indice d'amine tertiaire: 2,5 mEq/g.

Exemple 6:

Préparation d'un mélange de composés à chaînes de formule:



A 3,85 g (19,2 mEq) de composé intermédiaire de formule (VI) préparé selon l'exemple 2, dissous dans 40 ml d'isopropanol, on ajoute, à 50° C, 2,3 g (19,2 mEq) de thioglycolate d'éthyle puis, goutte à goutte, 4,8 g de liqueur méthanolique de méthylate de sodium à 4 mEq/g. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 10 h. Après filtration du chlorure de sodium formé, on ajoute 20 ml d'éthanol à 96°, 5 ml d'eau et 1,55 g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10 mEq/g. Après 1 h de chauffage à reflux, le solvant est éliminé sous pression réduite, puis le résidu repris avec 50 ml d'eau et lavé avec 2 fois 10 ml de chloroforme.

La solution aqueuse est acidifiée avec 10 ml d'acide chlorhydrique 2N, puis extraite 3 fois, chaque fois avec 10 ml de chloroforme.

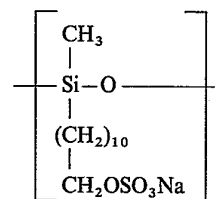
La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis concentrée à sec.

Le produit obtenu se présente sous la forme d'une cire soluble dans l'eau en présence d'une base telle que l'hydroxyde de sodium ou la triéthanolamine.

Indice d'acide: 2,9 mEq/g.

Exemple 7:

Préparation d'un mélange de composés à chaîne de formule:



5,5 g (23,5 mEq en groupements hydroxyle) de composé intermédiaire de formule IIIa, préparé selon l'exemple 1, sont dissous dans 10 ml de chloroforme.

On ajoute ensuite, en maintenant la température à 20-25° C, 2,72 g (23,5 mEq) de chlorhydrique sulfurique dans 5 ml de chloroforme. Après 30 min d'agitation, le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu repris avec 25 ml d'éthanol absolu; l'acide est neutralisé avec 4,7 g de liqueur méthanolique de méthylate de sodium à 5 mEq/g. Le sel de sodium est filtré, rincé à l'éthanol absolu, puis séché.

On obtient ainsi un solide blanc soluble dans l'eau avec une légère opalescence.

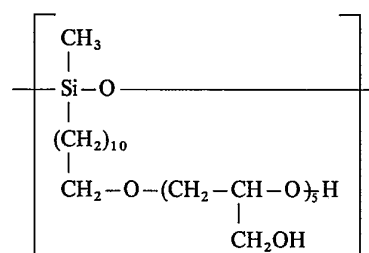
Analyse élémentaire:

Calculé: C 40,04 H 7,38 S 8,30%

Trouvé: C 40,21 H 7,04 S 8,44%

Exemple 8:

Préparation d'un mélange de composés à chaîne de formule:



A 9,8 g de composé de formule (IIIa) préparé selon l'exemple 1, on ajoute 0,18 ml de complexe étheré de trifluorure de bore puis, à 50° C, 200 mEq de tertiobutylglycidyléther.

Après 2 h de chauffage à 70° C, on ajoute 0,35 g d'acide sulfoacétique, puis on chauffe progressivement à 90° C pendant 3 h.

On ajoute 5 ml d'eau et on chauffe pendant 4 h à 100-105° C.

Après refroidissement, on reprend la masse réactionnelle avec 300 ml d'eau et neutralise le catalyseur en présence de 40 g de résine échangeuse d'ions (Amberlite MB 1).

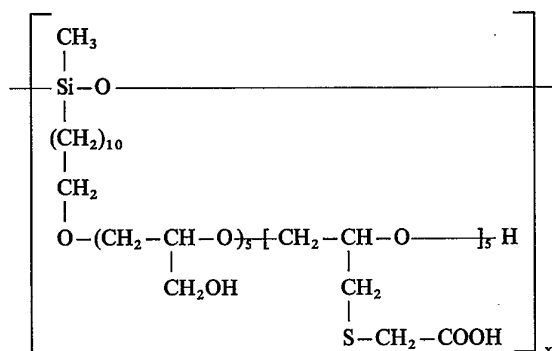
La résine est ensuite séparée par filtration et rincée 2 fois avec 50 ml d'eau.

Après évaporation à sec, on obtient une pâte soluble dans l'eau avec opalescence.

Indice d'hydroxyle: 8,6 mEq/g.

Exemple 9:

Préparation d'un mélange de composés à chaîne de formule:



A 8 g de composé de formule (IIIa) préparé selon l'exemple 1 (35 mEq) on ajoute 0,24 ml d'étherate de trifluorure de bore puis, à 70° C, en 1 1/2 h, un mélange de 22,7 g de tertiobutylglycidyléther (175 mEq), et de 16,3 g d'épichlorhydrine (175 mEq).

Après 4 h de chauffage, on ajoute 0,45 g d'acide sulfoacétique et on chauffe 3 h à 90° C. Après addition de 2 ml d'eau, on chauffe à nouveau 1 1/2 h à 105° C.

A 19,6 g du composé ainsi obtenu (100 mEq en chlore), dissous dans 50 ml d'éthanol absolu, on ajoute, à la température de 40° C, 12 g (100 mEq) de thioglycolate d'éthyle puis, goutte à goutte, 25 g de méthylate de sodium (100 mEq). Après 2 h de chauffage au reflux, on sépare par filtration le chlorure de sodium, puis on élimine le solvant sous pression réduite. Le résidu est repris dans 60 ml d'éthanol à 96° et on y ajoute 9,3 g de solution d'hydroxyde de sodium à 10 mEq/g.

On ajoute 40 ml d'eau et on chauffe pendant 1 h à reflux. On ajoute ensuite 25 ml d'acide chlorhydrique 3N. Le produit est relargué et lavé 4 fois avec 30 ml d'eau, puis séché. On obtient ainsi une cire brune soluble dans l'eau en présence d'une base telle que l'hydroxyde de sodium ou la triéthanolamine.

Indice d'acide: 3,4 mEq/g.

Exemple 10:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Sel de triéthanolamine du composé de l'exemple 3 . . .	1,2 g
1,4-Di(méthylamino) 2-nitrobenzène . . .	0,07 g
Eau q.s.p.	100 g

Cette solution, appliquée pendant 20 min sur des cheveux décolorés, leur confère, après rinçage, shampooing et rinçage, une nuance rose cyclamen clair.

Exemple 11:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Sel de triéthanolamine du composé de l'exemple 6 . . .	1 g
4-N-(β-hydroxyéthyl)amino 4-phénylazotrophényle . .	0,08 g
Eau q.s.p.	100 g

Cette solution, appliquée pendant 30 min sur des cheveux décolorés, leur confère, après rinçage, shampooing et rinçage, une nuance champagne rosé.

Exemple 12:

On prépare la lotion de mise en plis colorante suivante:

Sel de triéthanolamine du composé de l'exemple 6 . . .	1 g
Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (60/40) . .	2 g
Nitroparaphénylènediamine	0,1 g
Eau q.s.p.	100 g

Appliquée sur des cheveux décolorés, cette lotion de mise en plis colorante confère aux cheveux une nuance saumon.

15

Exemple 13:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Sel de triéthanolamine du composé de l'exemple 3 . . .	1,2 g
Dichlorhydrate de paratolylènediamine	0,24 g
Paraaminophénol	0,1 g
2-Méthyl 5-[N-(β-hydroxyéthyl)amino]phénol	0,15 g
1-Méthoxy 3-nitro-4-[N-(β-hydroxyéthyl)amino]benzène . .	0,2 g
Alcool cétylique	18 g
Laurylsulfate d'ammonium à 20% de matière active . . .	12 g
Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 13 mol d'oxyde d'éthylène	3 g
Alcool laurique	5 g
Ammoniaque à 22° B	13 cm ³
Sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentacétique .	3 g
Eau q.s.p.	100 g

Au moment de l'emploi, on ajoute à la crème obtenue une quantité égale d'eau oxygénée à 6% et on applique sur cheveux décolorés le mélange ainsi réalisé.

35

Après un temps de pause de 30 min, on rince, passe au shampooing, rince et sèche; les cheveux possèdent alors une nuance bois de rose.

Exemple 14:

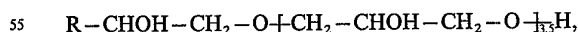
On prépare le shampooing anionique de composition suivante:

Sel de triéthanolamine du composé de l'exemple 3 . . .	1 g
Laurylsulfate de triéthanolamine	7 g
Diéthanolamide laurique	1,5 g
Acide chlorhydrique q.s.p. pH = 7,5	
Eau q.s.p.	100 g

Exemple 15:

On prépare le shampooing non ionique de composition suivante:

Composé de l'exemple 7	0,8 g
Hydroxalcoyléther de polyglycérol de formule:	



R représentant un mélange de radicaux alkyle ayant de 9 à 12 atomes de carbone

Diéthanolamine d'acides gras de coprah	3 g
Acide chlorhydrique q.s.p. pH = 7,3	
Eau q.s.p.	100 g

On applique les shampooings des exemples 14 et 15 sur une chevelure préalablement mouillée de façon à émulsionner toutes les salissures. On rince et on effectue une deuxième application; on obtient une mousse onctueuse et on rince; les cheveux sont doux et, après mise en forme sur bigoudis, on observe une bonne tenue de la chevelure.