

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 02.06.93.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 09.12.94 Bulletin 94/49.

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

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

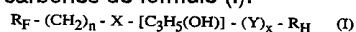
(72) Inventeur(s) : *Bollens Eric et Mahieu Claude.*

(73) Titulaire(s) :

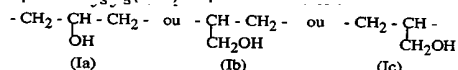
(74) Mandataire : *Bureau D.A. Casalonga-Josse.*

(54) Composés hydro-fluoro-carbonés, leur utilisation dans des compositions cosmétiques et les compositions cosmétiques en comportant.

(57) La présente invention concerne des composés hydro-fluoro-carbonés de formule (I):

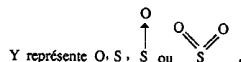
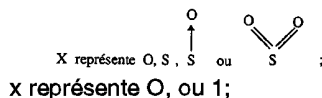


dans laquelle $C_3H_5(OH)$ représente les structures:



R_F représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C_4 - C_{20} ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés en C_4 - C_{20} ;

R_H représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_{23} - C_{36} ou un mélange de radicaux alkyle linéaires ou ramifiés en C_{23} - C_{36} , n est compris entre 0 et 4;



Elle concerne également leur utilisation dans des compositions cosmétiques ainsi que les compositions cosmétiques en comportant.



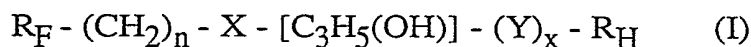
Composés hydro-fluoro-carbonés, leur utilisation dans des compositions cosmétiques et les compositions cosmétiques en comportant.

5 La présente invention concerne des composés hydro- et fluoro-carbonés utiles notamment dans des compositions cosmétiques, ainsi que des compositions cosmétiques comportant ces composés.

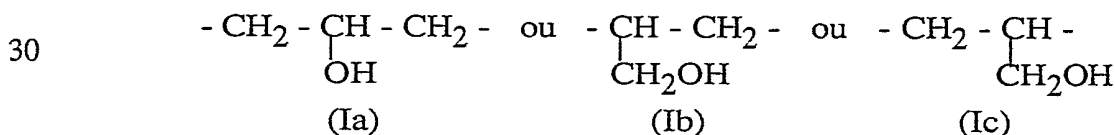
10 Il est connu d'utiliser des perfluoropolyéthers, notamment dans des procédés de nettoyage, de protection, de maquillage de la peau ou bien de lavage des cheveux. Ces composés sont connus pour leur basse tension superficielle et leur facilité d'étalement, mais présentent une solubilité dans la plupart des fluides très réduite, excepté dans les fluides fluorés, ce qui rend très difficile leur formulation dans des compositions cosmétiques. Certains de ces composés, les perfluoro-méthylisopropyléthers, sont connus sous le nom de "FOMBLIN HC",
15 commercialisés par la Société MONTEFLUO.

La demanderesse a maintenant découvert des composés nouveaux qui, contrairement aux FOMBLIN connus, présentent une bonne solubilité, notamment dans les solvants classiques utilisés en cosmétique comme les alcools inférieurs, ainsi que les corps gras et huiles usuels. Leur caractère amphiphile, leurs propriétés et leur compatibilité avec les solvants permettent notamment de préparer des compositions homogènes et stables, et par exemple d'assurer une
20 bonne stabilité des émulsions dans lesquelles ils interviennent.

25 Ainsi, la présente invention concerne les composés de formule :

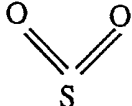


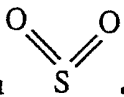
dans laquelle $C_3H_5(OH)$ représente les structures :



R_F représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C_4 - C_{20} ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés en C_4 - C_{20} ;

R_H représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_{23}-C_{36}$ ou un mélange de radicaux alkyle linéaires ou ramifiés en $C_{23}-C_{36}$; n est compris entre 0 et 4

5
 X représente O, S, S ou  ;
 x représente O ou 1 ;

10
 Y représente O, S, S ou  .

15
 Parmi ces composés, les composés préférés sont ceux pour lesquels R_F désigne un radical alkyle perfluoré en C_6-C_{10} , R_H désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_{23}-C_{30}$, n est 2, et x est 1.

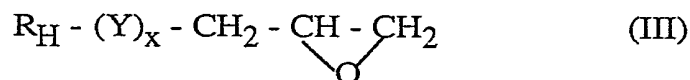
De préférence, X est S et Y est O .

20
 Parmi les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés, on peut citer notamment les radicaux 2-décyl-tétradécyle, 2-dodécyl-hexadécyle, 2-hexadécyl-eicosyle.

Les composés de formule (I) selon l'invention peuvent être préparés en mettant en oeuvre la réaction d'un composé fluoré à hydrogène acide de formule (II) :



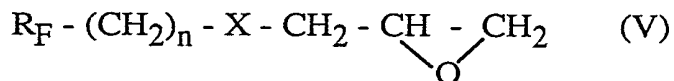
25
 avec un époxyde de formule (III) :



30
 ou la réaction d'un composé hydrocarboné à hydrogène acide de formule (IV) :



avec un époxyde fluoré de formule (V) :



en présence d'un composé basique ou acide jouant le rôle de réactif ou de catalyseur, pour obtenir le composé de formule (I) correspondant, les substituants R_F , R_H , n et x ayant dans les formules (II) et (III),
 5 (IV) et (V), la même signification que dans la formule (I) et X et Y désignant O ou S,

et en oxydant éventuellement la fonction mercaptan en sulfoxyde ou sulfone avec un oxydant, de préférence avec de l'eau oxygénée en
 10 milieu acide.

Les composés de formule (V) sont décrits notamment dans le brevet US 3976698 ou dans les demandes de brevet EP 300358 et DE 2018461.

Lorsque X représente S dans la formule (II) ou (IV), on utilise de
 15 préférence un composé basique.

Les composés jouant le rôle de réactif ou de catalyseur peuvent donc être basiques, tels que les métaux alcalins, les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les alcoolates des métaux alcalins tels que les méthylates ou tertiobutylates, les hydrures alcalins tels
 20 que l'hydruire de sodium, les amines tertiaires telles que la pyridine ou la triéthylamine. Ils peuvent aussi être des bases de Lewis parmi lesquelles on peut citer les fluorures de césium, de rubidium, de potassium. Ces composés peuvent être également supportés sur un solide tel que l'alumine. De préférence, on utilise un alcoolate alcalin
 25 comme le méthylate de sodium ou une amine tertiaire comme la pyridine.

Ces composés peuvent également être acides, notamment lorsque le produit de départ de formule (II) ou (IV) est un alcool. De tels acides peuvent être les acides minéraux ou leurs sels avec des amines
 30 tertiaires ou encore des acides dits de Lewis tels que le trifluorure de bore, le tétrachlorure d'étain, le pentachlorure d'antimoine, utilisés seuls, en solution ou associés à un support usuel.

La concentration des composés acides ou basiques jouant le rôle de réactif ou de catalyseur et mis en oeuvre dans la réaction de
 35 préparation des composés de formule (I) peut être comprise entre 1 et

100% molaire, de préférence entre 2 et 10% molaire par rapport au composé fluoré à hydrogène acide de formule (II) ou (IV).

La réaction de préparation peut être mise en oeuvre en présence de solvant ou en l'absence de solvant.

5 Comme solvant, on peut utiliser des hydrocarbures aliphatiques tels que l'heptane, l'hexane ou des hydrocarbures cycliques tels que le cyclohexane, des hydrocarbures aromatiques tels que le toluène, des éthers tels que l'éther éthylique ou isopropylique ou le tert.-butyl-méthyléther, des éthers cycliques tels que le dioxanne, ou bien encore
10 l'acétonitrile, le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, le diméthylacétamide.

Lorsque le composé de formule (II) ou (IV) est un thiol ($X=S$), les alcools tels que le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol peuvent aussi être utilisés comme solvant.

15 Pour préparer les composés selon l'invention, on peut mélanger d'abord le composé à hydrogène acide de formule (II) ou (IV) avec le réactif ou catalyseur acide ou basique, sous atmosphère inerte. Pour réaliser le mélange, on peut opérer à une température comprise entre 20 et 180°C, de préférence entre 50 et 150°C. Par atmosphère inerte,
20 on entend par exemple une atmosphère d'azote, d'argon ou d'hélium.

Le mélange peut être effectué, selon la nature du composé à hydrogène acide et du réactif ou catalyseur, en l'absence ou en présence de solvant.

25 On ajoute au mélange obtenu l'époxyde de formule (III) ou (V), cette addition pouvant s'effectuer en une seule fois ou progressivement, sur une période pouvant aller de 30 minutes à 2 heures par exemple.

Le temps de réaction est alors compris entre environ 1 heure et 24 heures, de préférence entre 1 heure et 3 heures.

30 Le composé issu de la réaction peut être oxydé lorsque celui-ci contient une fonction mercaptan, en sulfoxyde ou en sulfone, en présence d'eau oxygénée en milieu acide, selon des méthodes connues, notamment dans les demandes de brevet français FR 2 099 092 et FR 2 516 920.

35 Il peut être en outre nécessaire de neutraliser le mélange obtenu,

et on peut séparer le composé synthétisé de façon usuelle, par distillation, par exemple.

5 Lorsque la réaction de préparation des composés de formule (I) est effectuée en présence de composé basique, elle conduit uniquement à des composés pour lesquels $C_3H_5(OH)$ représente le groupement (Ia). Dans le cas où la réaction est effectuée en présence de composé acide, on peut obtenir un mélange de composés correspondant aux significations (Ia), (Ib) et (Ic) de $C_3H_5(OH)$.

10 Les composés selon l'invention peuvent se présenter sous forme d'huile ou sous forme solide à la température ambiante.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation des produits de formule (I), composés amphiphiles, dans des compositions cosmétiques.

15 De façon générale, ces composés utilisés dans des compositions cosmétiques permettent d'en améliorer les propriétés cosmétiques. Ils confèrent de la douceur, de la brillance et un toucher non collant aux matières kératiniques telles que la peau, les cheveux et les ongles.

20 C'est pourquoi la présente invention concerne également des compositions cosmétiques caractérisées en ce qu'elles comportent au moins un composé de formule (I) définie ci-dessus.

25 Ces compositions peuvent se présenter sous forme d'émulsions, de laits ou de crèmes, de lotions huileuses ou oléoalcooliques, sous forme de gels gras ou oléoalcooliques, de dispersions vésiculaires à base de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, de bâtonnets solides, de pâte, de spray ou de mousse aérosol.

Selon la forme des compositions auxquelles sont incorporés les composés de l'invention, ces compositions comportent par ailleurs les adjuvants et additifs usuels pour la forme choisie.

30 Plus précisément, ces compositions peuvent être des laits et des crèmes pour les soins de la peau ou des cheveux, des crèmes, lotions ou laits démaquillants, des crèmes, gels, laits ou lotions anti-solaire, des crèmes ou mousses de rasage, des lotions après-rasage, des shampooings ou des après-shampooings, des déodorants corporels, des pâtes dentifrices, des laques, des gels de coiffage, des compositions de coloration capillaire, des compositions pour la déformation

35

permanente des cheveux, des produits de soin des lèvres ou des ongles.

Ces compositions cosmétiques peuvent être également utilisées comme produit de maquillage des cils, des sourcils, des ongles, des lèvres ou de la peau comme les crèmes de traitement de l'épiderme, des fonds de teint, des bâtons de rouge à lèvres, des fards à paupières ou à joues, des eye-liners ou mascara, des vernis à ongles, par exemple.

Selon l'invention, les composés de formule (I) représentent de 0,1 à 25%, et de préférence de 0,1 à 15% du poids total de la composition.

Parmi les adjuvants cosmétiques usuels pour ce genre de composition, peuvent être présents en outre dans les compositions selon l'invention, des corps gras usuels, des solvants organiques, des silicones, les épaississants, les adoucissants, des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à bande large, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des humectants, des parfums, des conservateurs, des tensio-actifs, des charges, des séquestrants, des émulsionnants, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des anti-perspirants, des agents alcalinisants, des colorants, des pigments, des agents propulseurs, des anti-oxydants et des anti-radicaux libres.

Plus précisément, comme corps gras, on peut utiliser une huile ou une cire ou leur mélange, des acides gras, des alcools gras, des esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras en C₆ à C₁₈, de la vaseline, de la paraffine, de la lanoline, de la lanoline hydrogénée ou acétylée.

Parmi les huiles, on peut citer les huiles minérales, animales, végétales ou les huiles de synthèse, et notamment l'huile de vaseline, de paraffine, de ricin, de jojoba, de sésame, ainsi que les huiles et des gommes de silicone et les isoparaffines.

Parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse, on peut notamment citer les cires d'abeille, de Caroube, de Candelila, les ozokérites, les cires microcristallines ainsi que les cires et résines de silicone.

Parmi les solvants organiques usuellement utilisés dans les compositions cosmétiques, on peut citer plus précisément les mono-

alcools ou polyalcools inférieurs en C_1 à C_6 comme l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, le glycérol, le sorbitol, les cétones telles que l'acétone, les esters tels que l'acétate de butyle ou l'acétate d'éthyle, le toluène, par exemple.

5 A titre d'agent épaississant, on peut citer les dérivés de cellulose, les dérivés d'acide polyacrylique, les gommes de guar ou de caroube, ainsi que la gomme de xanthane, par exemple.

10 Parmi les tensio-actifs, on peut citer notamment les tensio-actifs non-ioniques tels que les alkyl(C_8 - C_{24})polyglycosides où le nombre de motif glucoside est compris entre 1 et 15 et les tensio-actifs non-ioniques du type polyglycérolé.

15 Les alkylpolyglycosides sont notamment les produits vendus sous la dénomination APG, tels que les produits APG 300, APG 350, APG 500, APG 550, APG 625, APG base 10-12; les produits vendus par la Société SEPPIC sous les dénominations TRITON CG 110 et TRITON CG 312.

20 Les composés polyglycérolés sont les dérivés qui résultent de la condensation de 1 à 10, de préférence de 2 à 6 moles de glycidol par mole d'alcool ou d'alphadiol en C_{10} - C_{14} , de diglycolamide d'acides gras en C_{12} - C_{18} , tels que décrits dans les brevets FR 1 477 048, 2 328 763, 2 091 516, 2 169 787.

25 Les dispersions vésiculaires de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques citées ci-dessus, peuvent être préparées selon des procédés usuels dont on trouve une liste non limitative dans "Les liposomes en biologie cellulaire et pharmacologie" Edition INSERM/John Libbery Eurotext, (1987), p. 6 à 18.

30 Pour les compositions sous forme de pâte dentifrice, on peut utiliser les adjuvants et additifs usuels comme des agents de polissage tels que la silice, des agents actifs comme les fluorures tels que le fluorure de sodium, et éventuellement des agents édulcorants tels que le saccharinate de sodium.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention et ne sauraient être considérés comme limitatifs de sa portée.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE I

Préparation du 1-(2'-F-octyl-éthylthio)-3-(2''-décyl-tétradécyloxy)-2-propanol

Dans un réacteur de 1 litre, on pèse, sous courant d'azote, 40 g de solution méthanolique de méthylate de sodium (environ 30% - 5,65 meq g⁻¹), puis on ajoute 130 ml de méthanol absolu.

La température est amenée à 2°C, puis 96 g de 2-F-octyl-éthane-thiol (0,2 mole) sont ajoutés en 30 minutes en maintenant la température à 2°C.

A la même température, on additionne, en 20 minutes, 89,45 g de 1-(2'-décyl-tétradécyloxy)-3-chloro-2-propanol.

Le bain de glace est retiré. Lorsque le mélange est revenu à la température de 20°C, l'ensemble est porté au reflux du méthanol pendant 3 heures.

Après retour à 25°C, le mélange est filtré sur verre fritté n°4, puis est transvasé dans une ampoule à décanter où l'on récupère la phase inférieure qui se trouve être le 1-(2'-F-octyl-éthylthio)-3-(2''-décyl-tétradécyloxy)-2-propanol (150 g - 80%).

Le produit peut être purifié sur colonne de silice (éluant heptane/acétate d'éthyle).

On obtient une huile légèrement ambrée.

Analyse élémentaire :

	% C	% H	% S	% F
Calculé	49,88	6,68	3,6	36,25
Mesuré	50,07	6,72	3,28	36,06

EXEMPLE IIPréparation du 1-(2'-F-octyl-éthylthio)-3-(2''-dodécyl-hexadécyloxy)-2-propanol

5 Dans un réacteur de 1 litre, on pèse sous courant d'azote 20 g de solution méthanolique de méthylate de sodium (environ 30% - 5,65 meq g⁻¹), puis on ajoute 130 ml de méthanol absolu.

La température est amenée à 2°C, puis 48 g de 2-F-octyl-éthane-thiol (0,1 mole) sont ajoutés en 20 minutes en maintenant la
10 température à 2°C.

A la même température, on additionne en 15 minutes 50,25 g de 1-(2'-dodécyl-hexadécyloxy)-3-chloro-2-propanol.

Le bain de glace est retiré. Lorsque le mélange est revenu à la température de 20°C, l'ensemble est porté au reflux du méthanol
15 pendant 3 heures.

Après retour à 25°C, le mélange est filtré sur verre fritté n°4 puis est transvasé dans une ampoule à décanter où l'on récupère la phase inférieure qui se trouve être le 1-(2'-F-octyl-éthylthio)-3-(2''-dodécyl-hexadécyloxy)-2-propanol (66 g - 70%).

20 Le produit peut être purifié sur colonne de silice (éluant heptane/acétate d'éthyle).

On obtient une cire beige dont le point de fusion est de 30°C.

Analyse élémentaire :

25

	% C	% H	% S	% F
Calculé	52,00	7,17	3,39	34,1
30 Mesuré	59,84	7,06	3,66	33,9

EXEMPLES DE FORMULATION

EXEMPLE 1

CREME DE SOIN - Emulsion huile-dans-eau

5 On prépare une crème de soin sous forme d'émulsion huile-dans-eau, ayant la composition suivante :

Phase (A)

- | | | |
|----|--|-----------|
| 10 | - Tensio-actif non-ionique de type hydroxypropyléther, obtenu par condensation, en catalyse alcaline, de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alphadiols en C ₁₁ -C ₁₄ selon le brevet français FR-2.091.516 | 2,4 g |
| | - Parahydroxybenzoate de méthyle | 0,2 g |
| | - Glycérine | 5 g |
| 15 | - Eau | 22,06 g |

Phase (A')

- | | | |
|----|---|-----------|
| 20 | - Gel de polyacrylate de glycéryle dans l'eau (50/50), vendu sous la dénomination "HISPAGEL 100" par la Société HISPANO CHEMICA | 56,14 g |
|----|---|-----------|

Phase (B)

- | | | |
|----|--|-----------|
| 25 | - Alcool cétylique | 1 g |
| | - Composé de l'exemple I | 5 g |
| | - Huiles amandes d'abricots | 5 g |
| | - Huile de sésame | 1,5 g |
| | - Triglycéride d'acide caprylique/caprique, vendu sous la dénomination "MIGLYOL 812" par la Société HULS | 1,5 g |
| 30 | - Parahydroxybenzoate de propyle | 0,2 g |

Mode opératoire :

On chauffe la phase (A) à 80°C. On ajoute, sous agitation, la phase (A'), puis la phase (B) préalablement chauffée à 80°C. On laisse refroidir à température ambiante tout en maintenant l'agitation.

EXEMPLE 2**CREME DE SOIN - Emulsion huile-dans-eau**

5 On prépare une crème de soin sous forme d'émulsion huile-dans-eau, ayant la composition suivante :

Phase (A)

- Tensio-actif non-ionique de type hydroxypropyléther,
obtenu par condensation, en catalyse alcaline, de 3,5
10 moles de glycidol sur un mélange d'alphadiols en
C₁₁-C₁₄ selon le brevet français FR-2.091.516 2,4 g
- Parahydroxybenzoate de méthyle 0,2 g
- Glycérine 5 g
- Eau 22,06 g

15 Phase (A')

- Gel de polyacrylate de glycéryle dans l'eau (50/50),
vendu sous la dénomination "HISPAGEL 100" par
la Société HISPANO CHEMICA 56,14 g

20 Phase (B)

- Alcool cétylique 1 g
- Composé de l'exemple II 5 g
- Huiles amandes d'abricots 5 g
- 25 - Huile de sésame 1,5 g
- Triglycéride d'acide caprylique/caprique, vendu sous
la dénomination "MIGLYOL 812" par la Société HULS 1,5 g
- Parahydroxybenzoate de propyle 0,2 g

30 Mode opératoire :

On chauffe la phase (A) à 80°C. On ajoute, sous agitation, la phase (A'), puis la phase (B) préalablement chauffée à 80°C. On laisse refroidir à température ambiante tout en maintenant l'agitation.

EXEMPLE 3**ROUGE A LEVRES**

On prépare un bâton de rouge à lèvres ayant la composition suivante :

5	- Composé de l'exemple I	1 g
	- Ozokérite	14,90 g
	- Cire microcristalline	4,90 g
	- Cire de Candellila	7,40 g
	- Huile de Jojoba	6,20 g
10	- Huile de ricin	1,20 g
	- Lanoline liquide	18,60 g
	- Lanoline acétylée	9,90 g
	- Huile de vaseline	11,10 g
	- Talc	3,70 g
15	- Micatitane	8,70 g
	- D & C Red n°7 Ca lake	5,20 g
	- D & C Red n°7 Ba lake	2,80 g
	- FD & C Yellow n°5	1 g
	- Dioxyde de titane	3,10 g
20	- Butylhydroxytoluène	0,30 g
	- Parfum qs	

en mélangeant les huiles à une température de 50 à 60°C. Les pigments et laques organiques sont broyés dans la phase huileuse.

On ajoute alors les cires fondues, le talc et le micatitane, puis le parfum.

La composition est alors coulée dans un moule.

L'application du rouge à lèvres est aisée (glisse facilement) et celui-ci confère de la douceur aux lèvres.

Le composé de l'exemple I peut être remplacé par le composé de l'exemple II.

EXEMPLE 4**SHAMPOOING**

5	- Lauryléthersulfate de monoéthanolamine (C ₁₂ /C ₁₄ 70/30) oxyéthyléné à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination "EMPICOL EMB/FL" par la Société MARCHON	9,8 g	MA
	- Cocoylbétaïne en solution aqueuse à 32%	1,9 g	MA
10	- Hydroxyéthylcellulose réticulée à l'épichlorhydrine quaternisée par la triméthylamide, vendu sous la dénomination "CELQUAT SC 240" par la Société NATIONAL STARCH	0,5 g	
	- Monoisopropanolamine d'acide de coprah	3 g	
	- Distéarate de glycol (C ₁₆ /C ₁₈ 30/70)	2 g	
15	- Composé de l'exemple I	0,1 g	
	- Conservateurs, parfums		
	- Eau	qsp	100 g

Le pH est ajusté à 5 par l'acide chlorhydrique.

20

EXEMPLE 5**GEL DE COIFFAGE**

25	- Emulsion huile-dans-eau de copolymère réticulé d'acrylamide et d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique de sodium, vendu sous la dénomination "SEPIGEL 305" par la Société SEPPIC	2 g	
30	- Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (65/35), vendu sous la dénomination "LUVISCOL VA 64" par la Société BASF	1 g	
	- Composé de l'exemple I	0,2 g	
	- Eau	qsp	100 g

EXEMPLE 6**COMPOSITION DE COLORATION**

	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4	g
5	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol (78% de MA)	5,69	g MA
	- Acide oléique	3	g
	- Amine oléique oxyéthylénée à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination		
10	"ETHOMEEN O12" par la Société AKZO	7	g
	- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55% de MA	3	g MA
	- Alcool oléique	5	g
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12	g
15	- Propylèneglycol	3,5	g
	- Alcool éthylique	7	g
	- Dipropylèneglycol	0,5	g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% de MA	0,455	g MA
20	- Acétate d'ammonium	0,8	g
	- Antioxydant, séquestrant	qs	
	- Parfum, conservateur	qs	
	- Ammoniaque à 20%	10	g
25	- Paraphénylènediamine	0,18	g
	- Méthyl-2 N-β-hydroxyéthylamino-5 phénol	0,03	g
	- Para-aminophénol	0,06	g
	- Résorcinol	0,22	g
	- Méta-aminophénol	0,03	g
30	- N-(β-hydroxyéthyl)amino-5 méthyl-4 amino-2 nitro-1 benzène	0,01	g
	- Composé de l'exemple I	1	g
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

Mode opératoire :

La composition obtenue est mélangée, poids pour poids, avec de l'eau oxygénée titrant 20 volumes.

5 Le mélange est appliqué sur des cheveux naturels gris à 90% de blancs.

Les cheveux sont ensuite rincés, lavés, rincés à nouveau, puis séchés. Les cheveux sont teints d'une nuance blond naturel cendré.

EXEMPLE 7

10 On prépare une pâte dentifrice en mélangeant les composés suivants :

	- Composé de l'exemple I	0,75	g
	- Silice précipitée vendue sous la dénomination		
15	"SIDENT 22 S" par la Société DEGUSSA	8	g
	- Silice précipitée vendue sous la dénomination		
	"SIDENT 9" par la Société DEGUSSA	12	g
	- Carboxyméthylcellulose de sodium, vendu sous		
	la dénomination "BLANOSE 12 M 31 XP" par		
20	la Société HERCULES	0,8	g
	- Sorbitol à 70% dans l'eau	44,8	g MA
	- Laurylsulfate de sodium vendu sous la		
	dénomination "EMPICOL LZV/E" par la		
	Société MARCHON à 93% de MA	1,1	g MA
25	- Fluorure de sodium	0,11	g
	- Monofluorophosphate de sodium	0,76	g
	- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,25	g
	- Polyéthylèneglycol à 400 moles d'oxyde d'éthylène	2	g
	- Saccharinate de sodium	0,15	g
30	- Arôme, conservateur, colorant	qs	
	- Eau	qsp	100 g

EXEMPLE 8**CREME DEODORANTE**

	- Composé de l'exemple I	1	g
5	- Alcool cétylstéarylique	2	g
	- Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène	0,5	g
	- Trichloro-2,4,4'-hydroxy-2'-diphényléther, vendu sous la dénomination "IRGASAN DP 300" par la		
10	Société CIBA GEIGY	0,1	g
	- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,2	g
	- Parahydroxybenzoate de propyle	0,1	g
	- Myristate d'isopropyle	12	g
	- Eau	qsp	100 g

15

EXEMPLE 9**COMPOSITION DE PERMANENTE**

On prépare une composition réductrice de déformation permanente
des cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

20

	- Acide thioglycolique	9	g
	- Alcool oléique oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination "BRIJ 98" par la Société ICI	2	g
25	- Composé de l'exemple I	0,2	g
	- Ammoniaque	qs	pH=8,2
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

30

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

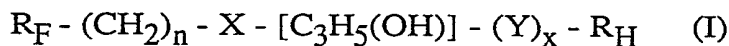
- | | | | | | |
|---|---|----|-----------|-----|-------|
| | - Eau oxygénée | qs | 8 volumes | | |
| | - Alcool oléique oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination "BRIJ 98" par la Société ICI | | | 0,5 | g |
| 5 | - Composé de l'exemple I | | | 0,1 | g |
| | - Acide citrique | qs | pH=3,0 | | |
| | - Eau déminéralisée | | | qsp | 100 g |

10 On laisse agir la composition pendant environ 5 minutes, puis on enlève les rouleaux, et on rince abondamment la chevelure à l'eau.

Après séchage sous casque, les cheveux présentent de belles boucles.

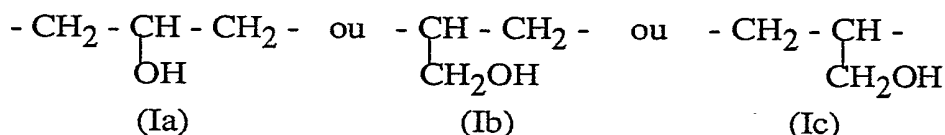
REVENDICATIONS

1. Composés de formule :



5

dans laquelle $C_3H_5(OH)$ représente les structures :



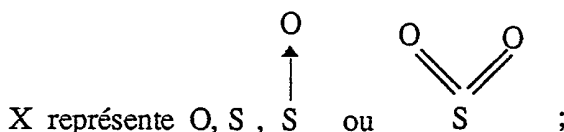
10

R_F représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C_4-C_{20} ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés en C_4-C_{20} ;

R_H représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_{23}-C_{36}$ ou un mélange de radicaux alkyle linéaires ou ramifiés en $C_{23}-C_{36}$;

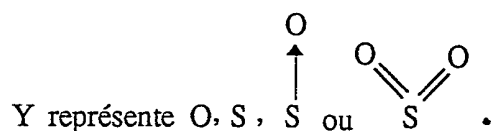
n est compris entre 0 et 4;

15



x représente 0 ou 1 ;

20



2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que :

25

R_F représente un radical alkyle perfluoré en C_6-C_{10} ;

R_H représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_{23}-C_{30}$;

n est 2;

x est 1;

X représente S, et

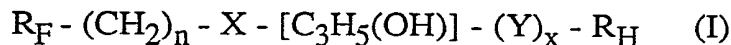
30

Y représente O.

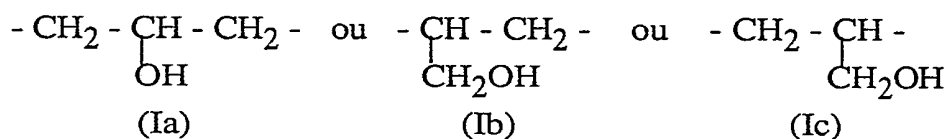
3. Utilisation des composés de formule (I) selon la revendication 1 ou 2, dans des compositions cosmétiques.

4. Composition cosmétique comportant au moins un composé de formule (I) :

35



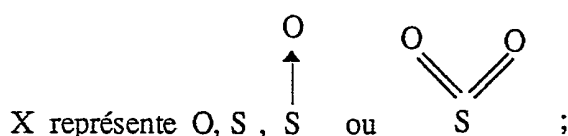
dans laquelle $C_3H_5(OH)$ représente les structures :



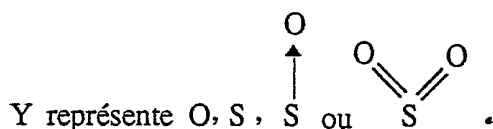
R_F représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C_4-C_{20} ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés en C_4-C_{20} ;

R_H représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_{23}-C_{36}$ ou un mélange de radicaux alkyle linéaires ou ramifiés en $C_{23}-C_{36}$;

n est compris entre 0 et 4;



x représente O ou 1 ;



5. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de lait, crème, lotion huileuse ou oléo-alcoolique, gel gras ou oléoalcoolique, dispersion vésiculaire à base de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, bâtonnet solide, pâte, spray ou mousse aérosol.

6. Composition cosmétique selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de lait, de crème de soin pour la peau ou les cheveux, de crème, lotion ou lait démaquillant, de crème, gel, lotion ou lait anti-solaire, de crème ou mousse de rasage, de lotion après-rasage, de shampooing ou d'après-shampooing, de déodorant corporel, de pâte dentifrice, de laque, de gel de coiffage, de composition de coloration capillaire, de composition pour la déformation permanente des cheveux, de produit de maquillage des cils, sourcils, ongles, lèvres ou peau, de crème de traitement de l'épiderme, de fond de teint, de bâton de rouge à lèvres, de fard à paupières ou à joues, d'eye-liner, mascara ou de produit de soin pour

les lèvres ou les ongles.

7. Composition cosmétique selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce qu'elle comporte 0,1 à 25% en poids du composé de formule (I).

5 8. Composition cosmétique selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce qu'elle comporte un ou plusieurs adjuvants choisis dans le groupe formé des corps gras, des solvants organiques, des silicones, les épaississants, les adoucissants, des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à bande large, des agents anti-mousses, des agents
10 hydratants, des humectants, des parfums, des conservateurs, des tensio-actifs, des charges, des séquestrants, des émulsionnants, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des anti-perspirants, des agents alcalinisants, des colorants, des pigments, des agents propulseurs, des anti-oxydants et des anti-
15 radicaux libres.

INSTITUT NATIONAL

de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 486022
FR 9306606

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
E	WO-A-93 11103 (OREAL) * page 1 - page 2; revendications 1-8 * ---	1-8
X	FR-A-2 516 920 (INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE) * page 2 - page 3 * ---	1,2
A	EP-A-0 010 523 (CIBA-GEIGY) * page 1 * ---	1
A	FR-A-2 416 222 (CIBA-GEIGY) * page 1 - page 2 * ---	1,4
A	US-A-4 126 702 (G. VANLERBERGHE et al.) * colonne 1 - colonne 2 * -----	1,4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
21 Janvier 1994		English, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		