

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 20801**

(54) Compositions cosmétiques à base de dithioéthers pour le traitement de l'état gras des cheveux et de la peau, nouveaux composés et leur procédé d'obtention.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). A 61 K 7/06, 7/40; C 07 C 149/14, 149/32;  
C 07 D 317/48.

(22) Date de dépôt..... 12 juillet 1978, à 15 h 6 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 8-5-1981.

(71) Déposant : L'OREAL SA, résidant en France.

(72) Invention de : Claude Bouillon et Jean Maignan.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Nony, conseil en brevets d'invention,  
29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

2° demande divisionnaire déposée le 11 janvier 1979 n° 79 00619.

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions cosmétiques pour le traitement de l'état gras des cheveux et de la peau.

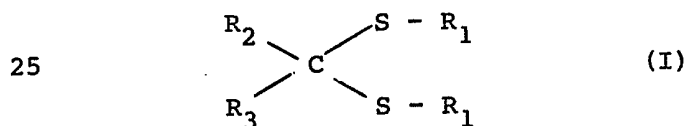
La présente invention a également pour objet de nouveaux composés chimiques et leur procédé d'obtention.

Dans le but de lutter de façon efficace contre l'état gras des cheveux et de la peau, on a déjà préconisé l'utilisation de dérivés soufrés et notamment de thioéthers dérivés de la cystéine ou de la cystéamine.

La présente invention se rapporte à l'utilisation d'une nouvelle classe de dérivés soufrés, et notamment de dithioéthers permettant d'obtenir d'excellents résultats dans le traitement des états gras des cheveux et de la peau.

En effet, on a constaté que par l'utilisation de ces composés actifs dans des compositions cosmétiques appropriées, il était possible d'obtenir une diminution importante, après traitement, de l'état gras des cheveux et de la peau.

La présente invention a pour objet à titre de produit industriel nouveau, une composition cosmétique pour le traitement de l'état gras des cheveux et de la peau, cette composition contenant en combinaison dans un véhicule cosmétique approprié, au moins un composé actif correspondant à la formule suivante :



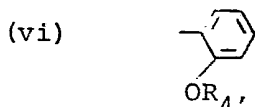
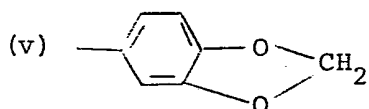
dans laquelle :

$R_1$  représente soit le radical -  $\begin{array}{c} CH - CO_2H \\ | \\ CH_2 - CO_2H \end{array}$

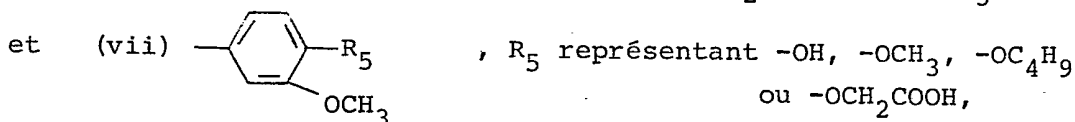
soit le radical -  $CH_2 - CH_2 - N \begin{array}{l} \nearrow r' \\ \searrow r'' \end{array}$ ,  $r'$  et  $r''$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical hydroxy-2 éthyle, hydroxy-2 propyle ou dihydroxy-2,3 propyle,

$R_2$  représente un radical pris dans le groupe constitué par :

- (i)  $-CH_3$
- (ii)  $-CO_2H$
- (iii)  $-C_6H_5$   $P-OCH_3$
- (iv)  $-C_6H_5$

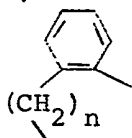


$R_4$  représentant  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  ou  $-\text{COCH}_3$



et  $R_3$  représente soit un atome d'hydrogène, soit un radical méthyle, ou  $R_2$  et  $R_3$  pris ensemble forment un radical divalent de formule :

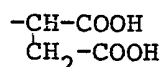
$-(\text{CH}_2)_m-$  , ou de formule :



dans lesquelles,  $m$  est 3 à 5 inclus, et  $n$  est 2 à 5 inclus.

Lorsque dans la formule (I) ci-dessus, le radical  $R_1$  représente le radical :  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{R}' \\ \searrow \text{R}'' \end{matrix}$  , les composés actifs peuvent se présenter sous forme de sels obtenus à l'aide d'un acide minéral ou organique comme par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide camphosulfonique, etc ...

De même, lorsque dans la formule (I) le radical  $R_1$  représente le radical :



les composés actifs peuvent se présenter sous forme de mono ou di- sels obtenus soit à l'aide d'une base minérale telle que par exemple un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux (soude, potasse, etc...) soit à l'aide d'une amine organique telle que par exemple la triéthanolamine.

Parmi les composés actifs de formule (I) utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut en particulier citer les composés suivants :

Composé N°:

- 1) Isopropylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 2) Acide bis -(amino-2 éthylthio) acétique
- 3) Acide (p-méthoxybenzylidène dithio)- $\alpha,\alpha'$  disuccinique
- 4) (p-Méthoxybenzylidène dithio)-2,2' diéthylamine

- 5) Acide benzylidène dithio -  $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 6) Acide (pipéronylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 7) (Pipéronylidène dithio)-2,2' diéthylamine
- 8) (Carboxyméthoxy-2 benzylidène dithio)-2,2' diéthylamine
- 5 9) Acide (vanillylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 10) Vanillylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 11) Acide (vératrylidène dithio) - $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 12) Vératrylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 13) Acide (butoxy-4 méthoxy-3 benzylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 10 14) Butoxy-4 méthoxy-3 benzylidène dithio -2,2' diéthylamine
- 15 15) Acide (carboxyméthoxy-4 méthoxy-3 benzylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 16) (Carboxyméthoxy-4 méthoxy-3 benzylidène dithio)-2,2' diéthylamine
- 17) Cyclohexylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 18) Carboxy-1 éthylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 19) Phényl-1 éthylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 20) (Acétoxy-2 benzylidène dithio)-2,2' diéthylamine
- 20 et leurs sels.

Les compositions cosmétiques selon l'invention contiennent au moins un composé actif selon la formule (I) ci-dessus, ou au moins un de leurs sels, en suspension ou en solution dans de l'eau, dans un alcool (tel que l'éthanol ou l'isopropanol), dans une solution hydroalcoolique, dans une huile, dans une émulsion, ou dans un gel.

La concentration en composé actif selon l'invention, est en général comprise entre 0,1 et 20 %, et de préférence entre 1 et 10 %.

Les compositions capillaires selon l'invention, peuvent contenir les composés actifs de formule (I), soit seuls, soit en mélange entre eux, soit encore en mélange avec d'autres composés déjà connus pour lutter contre l'aspect gras et inesthétique de la chevelure.

Les compositions capillaires, selon l'invention, peuvent également contenir des ingrédients tels que des agents de pénétration ou des parfums qui sont généralement utilisés en cosmétique.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent également prendre la forme de shampooing sec sous forme de poudre

ou d'aérosol, ne contenant pas d'agent tensio-actif, et destiné à l'application sur cheveux secs. Dans le procédé de mise en oeuvre, on laisse pauser un certain temps après l'application, puis on procède simplement à un brossage de la chevelure.

5 Elles peuvent également prendre la forme de laques ou de lotions de mise en plis contenant au moins un composé actif en combinaison, dans un véhicule cosmétique approprié, avec au moins une résine cosmétique conventionnelle.

10 Parmi les résines cosmétiques utilisables, on peut en particulier citer : la polyvinylpyrrolidone ; les copolymères de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères d'acétate de vinyle et d'un acide carboxylique insaturé tel que l'acide crotonique; les copolymères résultant de la polymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester  
15 acrylique ou méthacrylique; les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle et d'un éther alcoyl vinylique; et les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester vinylique d'un acide à longue chaîne carbonée ou encore d'un ester allylique ou méthal-  
20 lylique d'un acide à longue chaîne carbonée; etc...

Les résines cosmétiques contenues dans ces compositions sous forme de laques ou de lotions de mise en plis peuvent être également constituées par des polymères colorés, c'est-à-dire des polymères contenant dans leur chaîne macromoléculaire des molé-  
25 cules de colorant qui permettent de conférer à la chevelure une coloration ou une nuance particulière.

Ces compositions peuvent également contenir des colorants directs destinés à provoquer une coloration ou un nuancement de la chevelure. Elles peuvent également contenir des ingrédients  
30 conventionnels aux compositions cosmétiques destinées à la fixation de la chevelure dans un état particulier tels qu'agents de pénétration, composés cationiques, sels d'ammonium quaternaires, vitamines, protéines, peptides plus ou moins hydrolysés, dérivés de l'amidon ou de la cellulose, agents tensio-actifs,  
35 colorants, parfums, etc...

Les véhicules cosmétiques utilisables pour la réalisation de tels types de compositions peuvent être constitués par des mélanges classiques utilisés pour la réalisation de laques et de lotions de mises en plis ou encore de compositions coiffantes.

C'est ainsi que ces compositions cosmétiques peuvent être constituées par une solution alcoolique ou hydroalcoolique du composé actif et de la résine pour constituer une lotion de mise en plis.

- 5 La solution alcoolique ou hydroalcoolique du composé actif peut être également mélangée à une quantité convenable de gaz propulseur liquéfié sous pression et conditionné dans un récipient aérosol et constituer ce qu'il est convenu d'appeler une laque pour cheveux.
- 10 Dans ces types de composition sous forme de lotions de mises en plis ou de laques, la concentration en composé actif est comprise en général entre 0,1 et 10 %, mais de préférence entre 1 et 3 %, tandis que la concentration en résine est comprise de préférence entre 0,1 et 10 % en poids.
- 15 Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent également prendre la forme de shampooings traitants ayant l'aspect liquide, limpide, opaque ou nacré, ou bien l'aspect de crème ou de gel, et permettant de lutter efficacement contre l'aspect gras et inesthétique de la chevelure.
- 20 Ces compositions sous forme de shampooings sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent, en combinaison, au moins un détergent anionique, cationique, non-ionique ou amphotère avec au moins un composé actif de formule (I).
- Parmi les détergents anioniques, on peut en particulier
- 25 citer : les alcoyl sulfates, les alcoyléther sulfates, les alcoylpolyéther sulfates, les alcoyl sulfonates (les groupements alcoyles présentant de 8 à 18 atomes de carbone), les monoglycérides sulfatés, les monoglycérides sulfonés, les alcanolamides sulfatés, les alcanolamides sulfonés, les sayons d'acides gras,
- 30 les monosulfosuccinates d'alcools gras, les produits de condensation d'acides gras avec l'acide iséthionique, les produits de condensation d'acides gras avec la méthyltaurine, les produits de condensation d'acides gras avec la sarcosine, les produits de condensation d'acides gras avec un hydrolysate de protéines. Parmi
- 35 les détergents cationiques, on peut citer en particulier : les ammoniums quaternaires à longue chaîne, les esters d'acides gras et d'amino-alcools, les amines polyéther.
- Parmi les détergents non-ioniques, on peut en particulier citer : les esters de polyols et de sucres, les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène sur des acides gras, sur des

alcools gras, sur des alcoylphénols à longue chaîne, sur des mercaptans à longue chaîne, sur des amides à longue chaîne, les polyéthers d'alcools gras polyhydroxylés ou des détergents amphotères tels que les dérivés d'asparagine, les produits de condensation de l'acide monochloracétique sur les imidazolines, les alcoyl amino-propionates, les dérivés bétainiques ou les oxydes d'amines.

Ces compositions sous forme de shampooings contiennent en général de 0,1 à 15 %, mais de préférence de 1 à 10 % en composé actif. Elles contiennent également par exemple de 4 à 20 %, mais de préférence de 5 à 10 % en poids de détergents en solution dans un milieu aqueux.

Les shampooings tels que définis ci-dessus peuvent contenir en outre les ingrédients cosmétiques habituels tels que parfums et colorants. Ils peuvent contenir également des épaississants tels que les alcanolamides d'acides gras, des polymères cationiques tels que les copolymères de vinylpyrrolidone quaternisés, les polymères cellulosiques cationiques, etc..., des dérivés de cellulose tels que la carboxyméthyl ou l'hydroxyméthyl cellulose, des esters de polyols à longue chaîne, des gommes naturelles ..., de manière à se présenter sous forme de crème ou de gel.

Ces shampooings peuvent enfin se présenter sous forme de poudres destinées, soit à être appliquées sur les cheveux mouillés, soit à être solubilisées dans un certain volume d'eau avant le lavage de la chevelure.

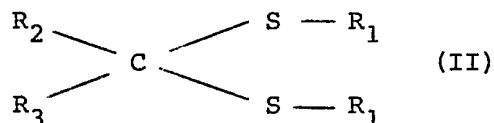
Ces compositions sous forme de shampooings peuvent également comprendre des colorants destinés à la teinture des cheveux.

D'une façon générale, un résultat satisfaisant est obtenu par l'application d'un shampooing hebdomadaire, ce qui permet de diminuer et, dans certains cas de supprimer, l'aspect gras de la chevelure, tout en assurant également l'entretien normal de la chevelure.

La Société demanderesse a également constaté que les composés actifs tels que définis précédemment pouvaient, en association avec un véhicule cosmétique approprié, être appliqués sur la peau pour améliorer son apparence.

De telles compositions applicables sur la peau se présentent de préférence sous la forme de crèmes, de laits, de gels, de pains dermatologiques ou de mousses aérosols. Ces

5 La présente invention a également pour objet les  
composés nouveaux correspondant à la formule générale suivante :



$R_1$  représente soit le radical  $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$

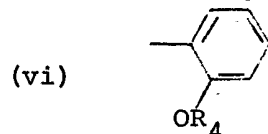
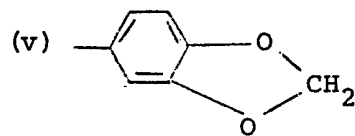
soit le radical :  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{r}' \\ \diagdown \text{r}'' \end{array} ,$

$R_2$  représente un radical pris dans le groupe constitué par :

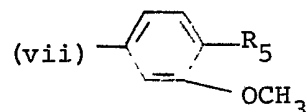
20 (ii)  $-\text{CO}_2\text{H}$

(iii)  $-C_6H_5p \text{ } OCH_3$

(iv)  $-C_6H_5$  et  $R_3$  représente pour les significations  
r), un radical méthyle,



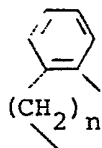
R<sub>4</sub> représentant -CH<sub>2</sub>COOH ou -COCH<sub>3</sub>



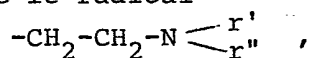
, R<sub>5</sub> représentant -OH, -OCH<sub>3</sub>,  
-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ou -OCH<sub>2</sub>COOH,

ou  $R_2$  et  $R_3$  pris ensemble, forment un radical divalent  
de formule :  $-(CH_2)_m-$

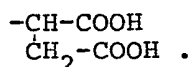
ou de formule :



dans lesquelles : m est 3 à 5 inclus, et n est 2 à 5 inclus,  
ainsi que les sels avec un acide minéral ou organique  
des composés de formule II ci-dessus dans lesquels le radical  $R_1$   
représente le radical

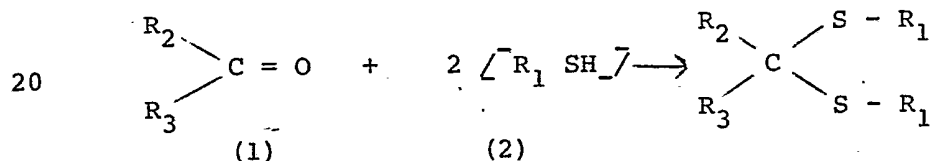


et les mono ou di-sels avec une base minérale ou organique des  
composés de formule II dans lesquels le radical  $R_1$  représente le  
radical :



La présente invention a en outre pour objet le procédé  
de préparation des composés actifs, tels que définis ci-dessus.

Ce procédé consiste à faire réagir selon le schéma  
réactionnel suivant :



un composé carbonylé (1) avec au moins deux équivalents d'un  
thiol (2).

La réaction est de préférence conduite en milieu  
solvant et en présence d'un catalyseur acide.

Le solvant est de préférence un acide organique (acide  
formique, acide acétique), un alcool, le dioxane ou un mélange de  
ces solvants.

Le catalyseur acide est de préférence un acide minéral  
fort ou un acide de LEWIS tel que par exemple le chlorure de zinc  
ou le trifluorure de bore.

Toutefois lorsque le solvant est un acide organique  
notamment l'acide formique, la réaction est réalisée en l'absence

de catalyseur.

La température de réaction est en général comprise  
entre 0 et 100°C et le temps de réaction entre 1 et 48 heures.

On va maintenant donner à titre d'illustration et sans  
aucun caractère limitatif plusieurs exemples de compositions  
cosmétiques selon l'invention, ainsi que plusieurs exemples de

préparation des composés actifs.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE 1

- 5 Acide p-méthoxybenzylidène dithio- $\alpha,\alpha'$  disuccinique (composé 3)

Un mélange de 54,4 g (0,4 mole) d'aldéhyde anisique et de 120 g (0,8 mole) d'acide  $\alpha$ -mercaptosuccinique dans 1 litre d'acide formique est agité pendant deux heures sous atmosphère d'azote. Puis on laisse reposer pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite et le résidu est repris et cristallisé dans un mélange d'eau et d'éthanol. On obtient après essorage et séchage 136 g de cristaux blancs de point de fusion 255°C.

- 15                      Analyse : C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> O<sub>9</sub> S<sub>2</sub>  
                          Calc % : C 45,93    H 4,33    S 15,33  
                          Tr. % :    45,73       4,34       15,18

EXEMPLE 2

(Carboxyméthoxy-2 benzylidène dithio)-2,2' diéthylamine  
 ( dichlorhydrate) (composé 8)

- 20                      On fait barboter pendant deux heures un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec dans un mélange de 90 g (0,5 mole) d'acide o-formyl phénoxyacétique et de 115 g (1 mole) de chlorhydrate de  $\beta$ -mercaptoéthylamine dans 1 litre d'acide acétique, préalablement déaéré par passage d'azote, puis on chauffe à 60°C.
- 25 On abandonne le mélange réactionnel pendant 24 heures à température ordinaire puis on filtre le produit cristallisé. Le filtrat est concentré à sec et le résidu est recristallisé dans un mélange d'éthanol et de méthanol. On recueille au total 156 g de cristaux blancs fondant à 225°C.

- 30                      Analyse : C<sub>13</sub>H<sub>22</sub> Cl<sub>2</sub> N<sub>2</sub> O<sub>3</sub> S<sub>2</sub>  
                          Calc % : S 16,47    N 7,19  
                          Tr % :    16,24       7,04

EXEMPLE 3

Acide (vératrylidène dithio)- $\alpha,\alpha'$  disuccinique (composé 11)

- 35                      On chauffe dans l'acide acétique (300 ml) pendant deux heures à 65°C, sous agitation, un mélange de 16,6 g d'aldéhyde vératrique et 30 g d'acide  $\alpha$ -mercaptosuccinique, en présence d'une petite quantité de trifluorure de bore, sous forme de complexe acétique. Après 12 heures de repos, on concentre sous pression réduite et cristallise le solide obtenu dans un mélange

de benzène et d'acétate d'éthyle. On recueille, après essorage, et séchage, 31 g de cristaux blancs fondant à 187°C.

Analyse  $C_{17} H_{20} O_{10} S_2$

Calc % : C 45,53 H 4,50 S 14,30

Tr. % : 45,24 4,74 14,38

5

Dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus on a également préparé les composés rassemblés dans le tableau (I) suivant : \_\_\_\_\_

## TABIEAU I

| Composé | Composés de départ | Solvant | Temp.              | Rdt               | Pt de  | Analyse         | Calc % |   |   |         |          |
|---------|--------------------|---------|--------------------|-------------------|--------|-----------------|--------|---|---|---------|----------|
| N°      | Thiol              | Composé | Initiale:          | %                 | Fusion | élémentaire     | Tr.    |   |   |         |          |
|         | :                  | :       | °C                 | :                 | °C     | C : H : N : S : |        |   |   |         |          |
| 1       | :                  | a       | : Acétone          | : Ethanol         | : 0°C  | : 80            | : 215° | : | : | : 10,50 | : 24,00: |
| 2       | :                  | a       | : Acide            | : Acide acétique: | : 20°  | : 65            | : 180° | : | : | 10,51   | : 24,31: |
|         | :                  |         | : glyoxylique      | : + dioxanne      | :      | :               | :      | : | : | 9,89    | : 22,64: |
| 4       | :                  | a       | : anisaldéhyde     | : Ethanol         | : 0°   | : 70            | : 217° | : | : | 9,68    | : 22,71: |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | 8,11    | : 18,60: |
| 7       | :                  | a       | : pipéronal        | : Ethanol         | : 50°  | : 80            | : 207° | : | : | 8,12    | : 18,32: |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | 7,79    | : 17,84: |
| 9       | :                  | b       | : Vanilline        | : Acide acétique; | : 20°  | : 72            | : 225° | : | : | 7,61    | : 17,93: |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | 44,23   | : 4,18   |
| 10      | :                  | a       | : Vanilline        | : Ethanol         | : 0°   | : 55            | : 194° | : | : | 44,33   | : 4,12   |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
| 12      | :                  | a       | : Aldéhyde         | : Ethanol         | : 50°  | : 75            | : 169° | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | : véricatrique     | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
| 13      | :                  | b       | : O-butyl          | : Acide acétique: | : 60°  | : 50            | : 188° | : | : | 7,46    | : 17,08: |
|         | :                  |         | : vanilline        | :                 | :      | :               | :      | : | : | 7,25    | : 16,94: |
| 14      | :                  | a       | : O-butyl          | : Ethanol         | : 50°  | : 65            | : 212° | : | : | 48,96   | : 5,34   |
|         | :                  |         | : vanilline        | :                 | :      | :               | :      | : | : | 49,01   | : 5,42   |
| 15      | :                  | b       | : O-carboxyméthyl: | : Acide acétique: | : 60°  | : 45            | : 152° | : | : | 46,03   | : 7,24   |
|         | :                  |         | : vanilline        | :                 | :      | :               | :      | : | : | 45,71   | : 7,34   |
| 16      | :                  | a       | : O-carboxyméthyl: | : Acide acétique: | : 60°  | : 65            | : 114° | : | : | 43,89   | : 4,09   |
|         | :                  |         | : vanilline        | :                 | :      | :               | :      | : | : | 43,70   | : 4,30   |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :                  |         | :                  | :                 | :      | :               | :      | : | : | :       | :        |
|         | :</                |         |                    |                   |        |                 |        |   |   |         |          |

TABLEAU I (suite)

a = chlorhydrate de  $\beta$ -mercaptoéthylamine  
b = acide  $\alpha$ -mercaptosuccinique

a = chlorhydrate de  $\beta$ -mercaptoéthylamine  
b = acide  $\alpha$ -mercaptosuccinique

EXEMPLES DE COMPOSITION

Exemple A

Lotion capillaire pour cheveux gras.

Cette lotion capillaire s'utilise après shampooin

5 sur cheveux mouillés et avant la mise en plis.

|                                                                              |       |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|
| -Isopropylidène dithio-2,2' diéthylamine<br>dichlorhydrate (composé 1) ..... | 1 g   |
| - Copolymère acétate de vinyle/N-vinyl-<br>pyrrolidone .....                 | 1,5 g |
| - Parfum .....                                                               | 0,1 g |
| 10 - Alcool éthylique à 25 % q.s.p.....                                      | 100 g |

Exemple B

Lait pour peaux grasses.

|                                                                                                     |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| - Acide (p-méthoxybenzylidène dithio)- $\alpha,\alpha'$<br>disuccinique (composé 3) .....           | 2,8 g   |
| 15 - Triéthanolamine q.s.p..... pH : 8                                                              |         |
| - Acide polyacrylique réticulé connu sous<br>la dénomination commerciale de<br>"CARBOPOL 934" ..... | 0,375 g |
| - Ester isopropylique des acides gras de<br>la lanoline .....                                       | 1 g     |
| 20 - Lanoline oxyéthylénée à l'aide de 5 à 20 moles<br>d'oxyde d'éthylène .....                     | 2,5 g   |
| - Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné<br>à l'aide de 25 moles d'oxyde<br>d'éthylène .....           | 3 g     |
| - Diéthanolamide laurique .....                                                                     | 2 g     |
| - para-hydroxybenzoate de méthyle .....                                                             | 0,1 g   |
| 25 - para-hydroxybenzoate de propyle .....                                                          | 0,1 g   |
| - Eau q.s.p.....                                                                                    | 100 g   |

Exemple C

Lotion capillaire pour cheveux gras.

|                                                                                       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 30 - Acide (vanillylidène dithio)- $\alpha,\alpha'$ disuccinique<br>(composé 9) ..... | 0,4 g |
| - Potasse q.s.p..... pH : 4,5                                                         |       |
| - Pantothénate de calcium .....                                                       | 0,5 g |
| - Parfum .....                                                                        | 0,1 g |
| - Alcool éthylique à 40 % q.s.p.....                                                  | 100 g |

35 Exemple D

Lotion traitante pour la peau.

|                                                                                 |       |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|
| - Cyclohexylidène dithio-2,2' diéthylamine<br>dichlorhydrate (composé 17) ..... | 1,5 g |
| - Chlorure de cétyldiméthylbenzyl<br>ammonium .....                             | 0,2 g |

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| - Alcool éthylique .....                 | 13 ml |
| - Polyéthylène glycol .....              | 10 g  |
| - Parfum .....                           | 0,1 g |
| - Colorants solubles .....               | 0,1 g |
| 5 - Eau déminéralisée stérile q.s.p..... | 100 g |

Exemple E

Shampooing liquide limpide.

|                                                                                                                 |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| - (Pipéronylidène dithio)-2,2' diéthylamine<br>dichlorhydrate (composé 7) .....                                 | 2 g   |
| 10 - Alcool laurique polyéthoxylé à l'aide<br>de 12 moles d'oxyde d'éthylène .....                              | 13 g  |
| - Diéthanolamide de Coprah .....                                                                                | 4 g   |
| - Copolymère de polyvinylpyrrolidone<br>quaternisé commercialisé sous le nom<br>de GAFQUAT 755 par la GAF ..... | 0,4 g |
| - Parfum .....                                                                                                  | 0,2 g |
| 15 - Eau q.s.p.....                                                                                             | 100 g |

Exemple F

Crème pour peaux grasses.

|                                                                                        |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| - (Acétoxy-2 benzylidène dithio)-2,2'<br>diéthylamine dichlorhydrate (composé 20)..... | 1,5 g |
| 20 - Alcool cétylstéarylique .....                                                     | 2 g   |
| - Monostéarate de glycérol .....                                                       | 4 g   |
| - Alcool cétylique .....                                                               | 4 g   |
| - Palmitate d'isopropyle .....                                                         | 8 g   |
| - Stéarate de polyoxyéthylène à<br>20 moles d'oxyde d'éthylène .....                   | 6 g   |
| 25 - Huile de calophyllum .....                                                        | 1 g   |
| - para-hydroxybenzoate de<br>propyle .....                                             | 0,3 g |
| - bromure de tétradécyltriméthyl<br>ammonium .....                                     | 0,3 g |
| - Eau déminéralisée stérile q.s.p.....                                                 | 100 g |

30 Exemple G

Shampooing poudre.

|                                                                                                                                                                  |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| - Sel de potassium de l'acide (butoxy-4 méthoxy-3<br>benzylidènedithio)- $\alpha,\alpha'$ disuccinique<br>(composé 13) .....                                     | 12 g |
| - Laurylsulfate de sodium .....                                                                                                                                  | 40 g |
| 35 - Produit de condensation des acides gras du<br>coprah sur l'isocyanate de sodium, commercialisé<br>sous le nom "HOSTAPON K.A" par la société<br>HOECHST..... | 39 g |

Exemple HPain dermatologique.

|    |                                                                                                                 |       |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|    | - Acide bis-(amino-2 éthylthio) acétique.....                                                                   | 2,5 g |
| 5  | - Alcanesulfonate de sodium vendu sous la<br>dénomination commerciale de "IGEPOA A" par la<br>société GAF ..... | 80 g  |
|    | - Lanoline liquide .....                                                                                        | 12 g  |
|    | - Huile de Purcellin .....                                                                                      | 2 g   |
|    | - Chlorhexidine .....                                                                                           | 0,5 g |
|    | - Dioxyde de titane .....                                                                                       | 2 g   |
| 10 | - Parfum .....                                                                                                  | 2,5 g |

Exemple ILait pour peaux grasses.

|    |                                                                                                                |         |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
|    | - Acide (carboxyméthoxy-4 méthoxy-3 benzyldène<br>dithio)- $\alpha,\alpha'$ disuccinique .....                 | 1,6 g   |
| 15 | - Triéthanolamine q.s.p.....pH : 8                                                                             |         |
|    | - Acide polyacrylique réticulé commercialisé<br>sous la marque "CARBOPOL 934" par la Société<br>GOODRICH ..... | 0,375 g |
|    | - Ester isopropylique des acides gras de la<br>Lanoline .....                                                  | 1 g     |
| 20 | - Lanoline oxyéthylénée à l'aide de 5 à 20 moles<br>d'oxyde d'éthylène .....                                   | 2,5 g   |
|    | - Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à l'aide<br>de 25 moles d'oxyde d'éthylène .....                         | 3 g     |
|    | - Diéthanolamide laurique .....                                                                                | 2 g     |
|    | - para-hydroxybenzoate de méthyle .....                                                                        | 0,1 g   |
|    | - para-hydroxybenzoate de propyle .....                                                                        | 0,1 g   |
| 25 | - Eau q.s.p.....                                                                                               | 100 g   |

Exemple JLotion à usage quotidien pour le soin des cheveux gras.

|    |                                                                       |       |
|----|-----------------------------------------------------------------------|-------|
|    | - (Pipéronylidène dithio)-2,2' diéthanolamine<br>dichlorhydrate ..... | 0,4 g |
|    | - Camphosulfonate de pyridoxine .....                                 | 0,3 g |
| 30 | - Parfum .....                                                        | 0,1 g |
|    | - Colorant .....                                                      | 0,1 g |
|    | - Alcool éthylique/eau 50% q.s.p. ....                                | 100 g |

Exemple KShampooing liquide nacré.

|    |                                                                                         |     |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 35 | - Acide (butoxy-4 méthoxy-3 benzyldène dithio)- $\alpha,\alpha'$<br>disuccinique .....  | 6 g |
|    | - Potasse q.s.p.....pH : 7,5                                                            |     |
|    | - Laurylsulfate de sodium oxyéthyléné à l'aide<br>de 2,2 moles d'oxyde d'éthylène ..... | 9 g |

|                                             |       |
|---------------------------------------------|-------|
| - Monolauryl sulfosuccinate de sodium ..... | 1 g   |
| - Distéarate de polyéthylèneglycol .....    | 2 g   |
| - Diéthanolamide laurique .....             | 2 g   |
| - Parfum .....                              | 0,3 g |
| 5 - Eau q.s.p. ....                         | 100 g |

Exemple L

Shampooing crème.

|                                                                                                                                                                            |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| - Isopropylidène dithio-2,2' diéthylamine .....                                                                                                                            | 3,5 g |
| - Acide lactique q.s.p..... pH : 6,5                                                                                                                                       |       |
| 10 - Laurylsulfate de sodium .....                                                                                                                                         | 12 g  |
| - Produit de condensation des acides gras du<br>coprah sur la méthyltaurine, pâte commercialisée<br>sous la dénomination de "HOSTAPON C.T" par la<br>Société HOECHST ..... | 40 g  |
| - Monoéthanolamide laurique .....                                                                                                                                          | 2 g   |
| 15 - Monostéarate de glycérol .....                                                                                                                                        | 4 g   |
| - Parfum .....                                                                                                                                                             | 0,2 g |
| - Eau q.s.p.....                                                                                                                                                           | 100 g |

Exemple M

Crème pour cheveux gras.

|                                                                                             |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 20 - Acide (vanillylidène dithio)- $\alpha,\alpha'$ disuccinique....                        | 1,8 g |
| - Triéthanolamine q.s.p.....pH : 6,5                                                        |       |
| - Stéarate polyoxyéthyléné vendu sous la<br>dénomination commerciale de "Myr 49".....       | 3 g   |
| - Monostéarate de glycérol .....                                                            | 4 g   |
| 25 - Alcool cétylique .....                                                                 | 7 g   |
| - Huile de vaseline .....                                                                   | 8 g   |
| - Myristate d'isopropyle .....                                                              | 5 g   |
| - para-hydroxybenzoate de méthyle .....                                                     | 0,3 g |
| - Solution à 1% d'acide polyacrylique réticulé<br>vendu sous la dénomination commerciale de |       |
| 30 "CARBOPOL 941" par la société GOODRICH .....                                             | 40 g  |
| - Eau q.s.p. ....                                                                           | 100 g |

Cette crème s'applique sur le cuir chevelu après un shampooing. On masse légèrement puis laisse poser 15 minutes environ et l'on rince.

35 Exemple N

Shampooing liquide limpide.

|                                                                                         |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| - Acide (butoxy-4 méthoxy-3 benzylidène dithio)- $\alpha,\alpha'$<br>disuccinique ..... | 1, 5 g |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------|

- Alcool laurique polyglycérolé à l'aide de 4 moles de glycérol ..... 15 g
- Copolymère de N-vinylpyrrolidone quaternisé commercialisé sous la dénomination de "GAFQUAT 755" par la Société GAF ..... 0, 4 g
- 5 - Alkylamine polyéthoxylée commercialisée sous la dénomination de "ETHOMEEN 18/15" par la société RHONE-PROGIL ..... 0,8 g
- Parfum ..... 0,1 g
- Eau q.s.p. .... 100 g

Exemple O10 Lotion pour peaux grasses.

- Acide (vanillylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique ... 1,4 g
- Acide salicylique ..... 0,2 g
- Chlorure de di-isobutylcrésoxyéthoxyéthyl diméthylbenzylammonium ..... 0,3 g
- Polyéthylèneglycol tertio-dodécylthioéther ..... 0,1 g
- 15 - Hydroxyéthyl carboxyméthyl 2-alkyl imidazolinium vendu sous la dénomination commerciale de "MIRANOL C 2 M" ..... 10 g
- Parfum ..... 0,8 g
- Eau déminéralisée stérile q.s.p..... 100 g

20 Exemple PLotion pour le visage.

- Acide (p-méthoxybenzylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique ..... 0,8 g
- Triéthanolamine q.s.p. ... pH = 4,5
- 25 - Alcool éthylique ..... 16 g
- para-hydroxybenzoate de méthyle ..... 0,1 g
- para-hydroxybenzoate de propyle ..... 0,1 g
- Parfum ..... 0,8 g
- Colorant ..... 0,2 g
- 30 - Eau q.s.p ..... 100 g

Exemple QCrème pour peaux grasses.

- Dicapmosulfonate d'isopropylidène dithio-2,2' diéthylammonium ..... 1,2 g
- Cire de Sipol ..... 5 g
- 35 - Monostéarate de glycérol ..... 2 g
- Polyisobutylène hydrogéné ..... 3 g
- Huile de vaseline ..... 3 g
- Alcool cétylique ..... 1 g

- Ester isopropylique des acides gras de la lanoline ..... 3,5 g
- para-hydroxybenzoate de méthyle ..... 0,3 g
- Eau q.s.p..... 100 g

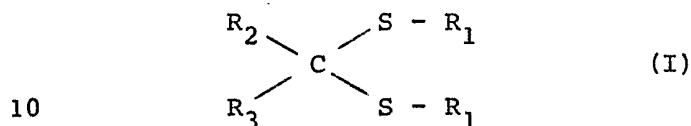
5 Exemple R

Lotion pour peaux grasses.

- Acide (carboxyméthoxy-4 méthoxy-3 benzylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique ..... 2 g
- Triéthanolamine q.s.p.....pH : 5
- Ethyl-diéthylène glycol ..... 10 g
- 10 - Ethanol ..... 9 g
- Butylhydroxyanisole ..... 0,05 g
- Butylhydroxytoluène ..... 0,05 g
- Gallate d'octyle ..... 0,0125 g
- Parfum ..... 0,5 g
- 15 - Eau q.s.p..... 100 g

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique pour le traitement de l'état gras des cheveux et de la peau, caractérisée par le fait qu'elle contient en combinaison dans un véhicule cosmétique approprié au moins un composé actif correspondant à la formule suivante :



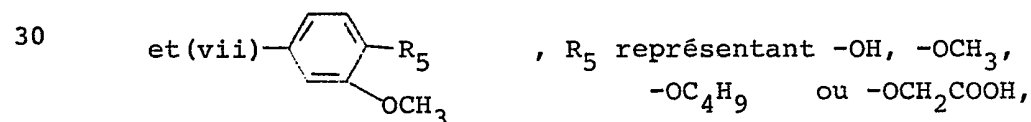
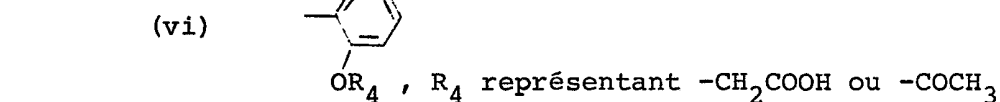
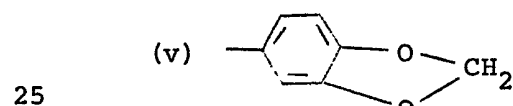
dans laquelle :

$\text{R}_1$  représente soit le radical  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

soit le radical  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{r}' \\ \searrow \text{r}'' \end{array}$ ,  $\text{r}'$  et  $\text{r}''$ ,  
15 identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical hydroxy-2 éthyle, hydroxy-2 propyle ou dihydroxy-2,3 propyle,

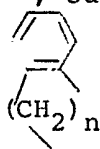
$\text{R}_2$  représente un radical pris dans le groupe constitué par :

- (i)  $-\text{CH}_3$
- (ii)  $-\text{CO}_2\text{H}$
- (iii)  $-\text{C}_6\text{H}_5$  p- $\text{OCH}_3$
- (iv)  $-\text{C}_6\text{H}_5$



et  $\text{R}_3$  représente soit un atome d'hydrogène, soit un radical méthyle, ou  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  pris ensemble forment un radical divalent  
35 de formule :

$-(\text{CH}_2)_m -$ , ou de formule :



dans lesquelles, m est 3 à 5 inclus,  
et n est 2 à 5 inclus.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé actif se présente sous forme d'un sel d'un acide minéral ou organique lorsque le radical  $R_1$  représente le radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \swarrow r' \\ \searrow r'' \end{smallmatrix}$ .

5 3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé actif se présente sous forme d'un mono ou di-sel d'une base minérale ou organique lorsque le radical  $R_1$  représente le radical  $-\text{CH}-\text{COOH}$  .  
 $\text{CH}_2-\text{COOH}$

10 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le composé actif est pris dans le groupe constitué par :

- 1) Isopropylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 2) Acide bis -(amino-2 éthylthio) acétique
- 15 3) Acide (p-méthoxybenzylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 4) (p-Méthoxybenzylidène dithio)-2,2' diéthylamine
- 5) Acide benzylidène dithio -  $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 6) Acide (pipéronylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 7) (Pipéronylidène dithio)-2,2' diéthylamine
- 20 8) (Carboxyméthoxy-2 benzylidène dithio)-2,2' diéthylamine
- 9) Acide (vanillylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 10) Vanillylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 11) Acide (vératrylidène dithio) - $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 12) Vératrylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 25 13) Acide (butoxy-4 méthoxy-3 benzylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 14) Butoxy-4 méthoxy-3 benzylidène dithio -2,2' diéthylamine
- 15) Acide (carboxyméthoxy-4 méthoxy-3 benzylidène dithio)- $\alpha, \alpha'$  disuccinique
- 16) (Carboxyméthoxy-4 méthoxy-3 benzylidène dithio)-2,2'
- 30 diéthylamine
- 17) Cyclohexylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 18) Carboxy-1 éthylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 19) Phényl-1 éthylidène dithio-2,2' diéthylamine
- 20) (Acétoxy-2 benzylidène dithio)-2,2' diéthylamine
- 35 et leurs sels.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient le composé actif à une concentration comprise entre 0,1 et 20 % et de préférence entre 1 et 10 % par rapport au poids total de la composition.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient le composé actif, en suspension ou en solution dans de l'eau, dans un alcool, dans une solution hydroalcoolique, dans une huile, une émulsion ou dans un gel et constitue une composition capillaire pour l'entretien du cuir chevelu.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient le composé actif en solution alcoolique ou hydroalcoolique en combinaison avec une résine cosmétique conventionnelle.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la résine conventionnelle est prise dans le groupe que constituent : la polyvinylpyrrolidone, les copolymères de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères d'acétate de vinyle et d'un acide carboxylique insaturé tel que l'acide crotonique; les copolymères résultant de la polymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester acrylique ou méthacrylique; les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'éther alcoyl vinylique; et les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester allylique, ou méthallylique d'un acide à longue chaîne carbonée.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, caractérisée par le fait qu'elle contient un gaz propulseur liquéfié sous pression et constitue une laque aérosol.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, caractérisée par le fait qu'elle contient en solution alcoolique ou hydroalcoolique de 0,1 à 10 % mais de préférence de 1 à 3 % du composé actif et de 0,1 à 10 % de résine.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient le composé actif à une concentration comprise entre 0,1 et 15 % mais de préférence entre 1 et 10 %, en combinaison avec au moins un détergent anionique, cationique, non-ionique ou amphotère et constitue un shampooing traitant.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la concentration en détergent anionique, cationique, non-ionique ou amphotère est comprise entre 4 et 20 %, mais

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour améliorer l'apparence de la peau, caractérisée par le fait qu'elle contient le composé actif, à une concentration comprise entre 0,1 et 15 % et de préférence entre 1 et 5 %, dans un véhicule cosmétique approprié.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient également tout ingrédient conventionnel utilisé dans les compositions cosmétiques telles que des parfums, des colorants, des agents de pénétration, des agents tensio-actifs, des épaississants, des émulsionnants, des conservateurs, des composés cationiques, des sels d'ammonium quaternaires, des vitamines, des protéines, des peptides, plus ou moins hydrolysés, et des dérivés de l'amidon ou de la cellulose.

$$\begin{array}{ccc} R_2 & \diagdown & \\ & C & \diagup \\ R_3 & \diagup & \end{array} \quad \begin{array}{l} S - R_1 \\ S - R_1 \end{array} \quad (II)$$

$R_1$  représente soit le radical  $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$

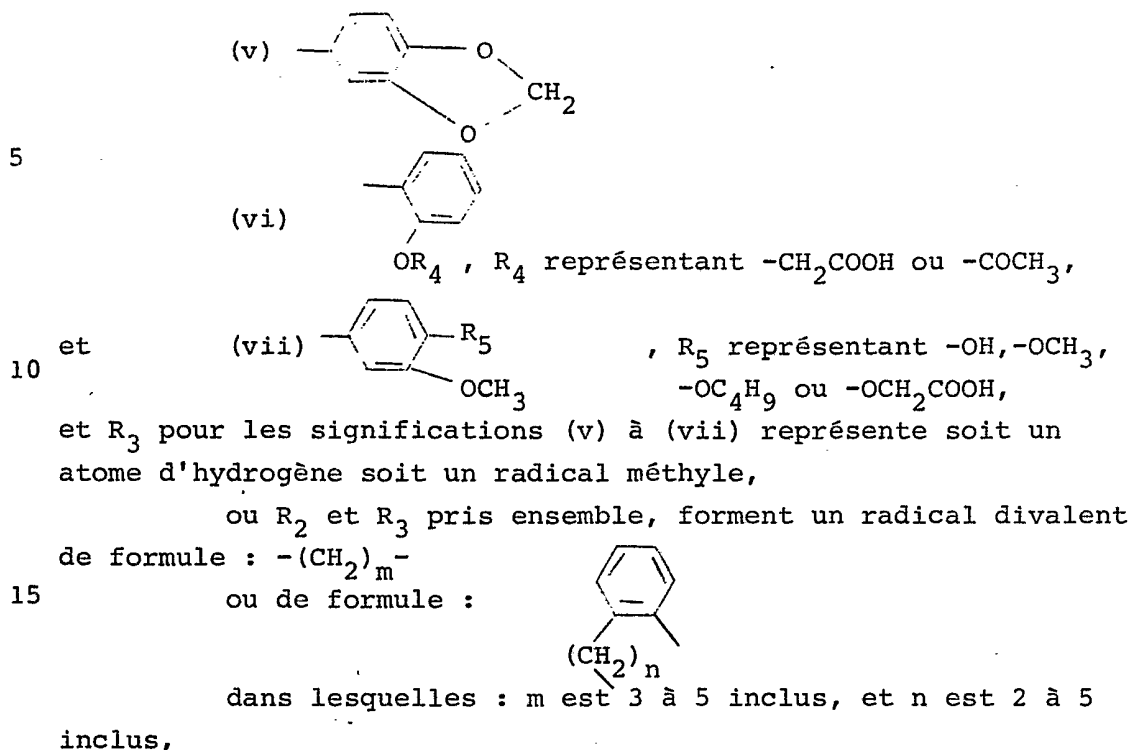
30 identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical hydroxy-2 éthyle, hydroxy-2 propyle ou dihydroxy-2,3 propyle,

35 (i)  $-\text{CH}_3$  et  $\text{R}_3$  représente un atome d'hydrogène,  
(ii)  $-\text{CO}_2\text{H}$

(iii)  $-C_6H_5P(OCH_3)$

(iv)  $-C_6H_5$  et  $R_3$  représente pour les significations

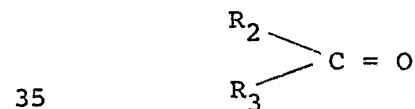
BSB/EF/37333



17. Composés selon la revendication 16, caractérisés  
20 par le fait qu'ils se présentent sous forme d'un sel obtenu à  
l'aide d'un acide minéral ou organique lorsque le radical R<sub>1</sub>  
représente le radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N  , r' et r'' ayant les mêmes  
significations que celles données à la revendication 16.

18. Composés selon la revendication 16, caractérisés  
25 par le fait qu'ils se présentent sous forme d'un mono ou di-sel  
obtenu à l'aide d'une base minérale ou organique lorsque le  
radical R<sub>1</sub> représente le radical  $\begin{matrix} -CH-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$ .

19. Procédé de préparation des composés selon l'une  
30 quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé par le fait  
qu'il consiste à faire réagir en milieu solvant un composé  
carbonylé de formule :



dans laquelle R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ont les mêmes significations que celles  
données à la revendication 16 avec au moins deux équivalents d'un  
thiol de formule : R<sub>1</sub> SH dans laquelle R<sub>1</sub> a les mêmes significa-  
tions que celles données à la revendication 16.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que la réaction est réalisée en présence d'un catalyseur acide, ledit catalyseur étant un acide minéral fort ou un acide de LEWIS.

5 21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que le milieu solvant est l'acide formique.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée à une température comprise entre 0 et 100°C pendant environ 1 à 48 10 heures.



M.NONY