

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

12 FASCICULE DU BREVET A5

11

642 253

21 Numéro de la demande: 672/80

73 Titulaire(s):
L'OREAL, Paris 8e (FR)

22 Date de dépôt: 28.01.1980

30 Priorité(s): 29.01.1979 FR 79 02188

72 Inventeur(s):
Claude Bouillon, Eaubonne (FR)
Jean Maignan, Tremblay-les-Gonesse (FR)

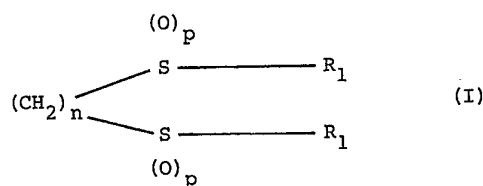
24 Brevet délivré le: 13.04.1984

45 Fascicule du brevet
publié le: 13.04.198474 Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

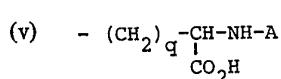
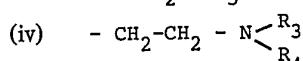
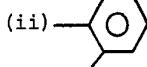
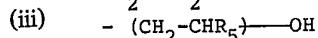
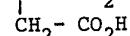
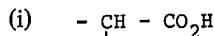
54 Compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux et de la peau contenant en tant que composés actifs des alkylène-dithioéthers.

57 Composition cosmétique pour le traitement des cheveux et de la peau.

Cette composition est caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule cosmétique approprié au moins un composé actif correspondant à la formule suivante:



dans laquelle $n = 1$ à 10 inclus, $p = 0,1$ ou 2,
 R_1 représente un radical pris dans le groupe constitué par:

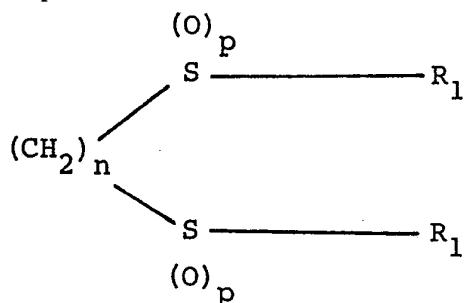


à l'exclusion des composés dans lesquels:
 $p=0$ et $n=2$ à 4, quand R_1 représente soit le radical (iv), soit le radical (v).

Cette composition trouve une application dans le traitement des cheveux et de la peau présentant un aspect gras.

REVENDICATIONS

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

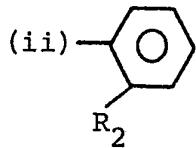
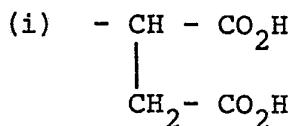


dans laquelle:

n est un nombre entier de 1 à 10 inclus,

p est 0, 1 ou 2, et

R₁ représente un radical pris dans le groupe constitué par:

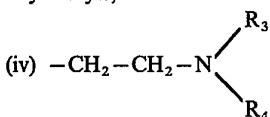


R₂ représentant le radical $-\text{N}(\text{R}_3, \text{R}_4)$ ou $-\text{CO}_2 \text{H}$,

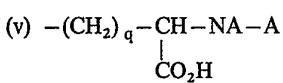
R₃ et R₄ représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxy-2 éthyle, hydroxy-2 propyle ou dihydroxy-2,3 propyle,

(iii) $-(\text{CH}_2 - \text{CHR}_5) - \text{OH}$

R₅ représentant un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou hydroxyméthyle,



R₃ et R₄ ayant les mêmes significations que ci-dessus,

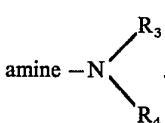


q étant 1 ou 2, et

A représentant un atome d'hydrogène, un radical acyle, saturé ou insaturé, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un radical succinoyle, nicotinoyle ou thénoyle,

à l'exclusion des composés dans lesquels p = 0 et n = 2 à 4 quand R₁ représente soit le radical (iv), soit le radical (v).

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé actif se présente sous la forme d'un sel, d'un acide minéral ou organique lorsque le radical R₁ comporte une fonction



3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé actif se présente sous la forme d'un mono- ou disel

d'une base minérale ou organique lorsque le radical R₁ comporte au moins une fonction acide carboxylique libre.

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

- le méthylènedithio-2,2' diéthylaminedithiodichlorhydrate,
- l'acide méthylènedithio α, α' -disuccinique,
- l'éthylènedithio-2,2' diéthanol,
- l'éthylènedisulfinyl-2,2' diéthanol,
- l'éthylènedisulfonyl-2,2' diéthanol,
- l'éthylènedithio-3,3' bis(propanediol-1,2),
- l'éthylènedisulfinyl-3,3' bis(propanediol-1,2),
- l'éthylènedisulfonyl-3,3' bis(propanediol-1,2),
- l'acide méthylènedithio-2,2' dibenzoïque,
- la méthylènedithio-2,2' dianiline,
- l'éthylènedithio-2,2' dianiline,
- l'acide éthylènedithio-2,2' dibenzoïque,
- l'acide éthylènedisulfinyl-2,2' dibenzoïque,
- l'éthylènedisulfinyl-2,2' dianiline,
- le (propanediyl-1,3 dithio)-2,2' diéthanol,
- le (propanediyl-1,3 disulfinyl)-2,2' diéthanol,
- le (propanediyl-1,3 disulfonyl)-2,2' diéthanol,
- le (propanediyl-1,3 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- le (propanediyl-1,3 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- le (propanediyl-1,3 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- le (propanediyl-1,3 disulfinyl)-2,2' diéthylaminedithiodichlorhydrate,
- le (propanediyl-1,3 disulfonyl)-2,2' diéthylaminedithiodichlorhydrate,
- la (propanediyl-1,3 dithio)-2,2' dianiline,
- l'acide (propanediyl-1,3 dithio)-2,2' dibenzoïque,
- l'acide (butanediyl-1,4 dithio)-2,2' dibenzoïque,
- le (butanediyl-1,4 dithio)-2,2' diéthanol,
- le (butanediyl-1,4 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- le (butanediyl-1,4 disulfinyl)-2,2' diéthanol,
- le (butanediyl-1,4 disulfonyl)-2,2' diéthanol,
- le (butanediyl-1,4 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- le (butanediyl-1,4 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- le (pentanediyl-1,5 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- le (pentanediyl-1,5 dithio)-2,2' diéthylaminedithiodichlorhydrate,
- la (pentanediyl-1,5 dithio)-2,2' dianiline,
- l'acide (pentanediyl-1,5 dithio)-2,2' dibenzoïque,
- l'(hexanediyl-1,5 dithio)-2,2' diéthanol,
- l'(hexanediyl-1,6 disulfinyl)-2,2' diéthanol,
- l'(hexanediyl-1,6 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- l'(hexanediyl-1,6 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- l'(hexanediyl-1,6 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- l'(hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' dianiline,
- l'(hexanediyl-1,6 disulfinyl)-2,2' dianiline,
- l'acide (hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' dibenzoïque,
- l'acide (hexanediyl-1,6 disulfinyl)-2,2' dibenzoïque,
- l'(hexanediyl-1,6 disulfonyl)-2,2' diéthanol,
- l'(hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' diéthylaminedithiodichlorhydrate,
- l'(hexanediyl-1,6 dithio)-3,3' dianiline,
- l'acide (hexanediyl-1,6 dithio)-3,3' bis(acétamido-2 propionique),
- l'acide hexanediyl-1,6 dithio α, α' -disuccinique,
- l'(heptanediyl-1,7 dithio)-2,2' diéthylaminedithiodichlorhydrate,
- l'(heptanediyl-1,7 dithio)-2,2' dianiline,
- l'acide (heptanediyl-1,7 dithio)-3,3' bis(acétamido-2 propionique),
- l'(heptanediyl-1,7 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- l'(octanediyl-1,8 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2),
- l'(octanediyl-1,8 dithio)-2,2' diéthanol,
- l'(octanediyl-1,8 dithio)-2,2' diéthylaminedithiodichlorhydrate,
- la tétrakis N,N,N',N'-hydroxy-2 éthyl)dithia-3,10 dodécane-diamine,
- la bis-[N,N'-(dihydroxy-2,3 propyl)]dithia-3,10 dodécane-diamine,
- la bis-[N,N'-(dihydroxy-2,3 propyl)]dithia-3,8 décanediamine,
- la bis-[N,N'-(hydroxy-2 propyl)]dithia-3,10 dodécane-diamine,
- l'acide (octanediyl-1,8 dithio)-2,2' dibenzoïque,
- l'(octanediyl-1,8 dithio)-2,2' dianiline,

le (nonanediyl-1,9 dithio)-2,2' diéthanol,
 le (nonanediyl-1,9 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2),
 le (nonanediyl-1,9 dithio)-2,2' diéthylaminedithiohydrate,
 le (décanediyl-1,10 dithio)-2,2' diéthanol,
 le (décanediyl-1,10 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2),
 le (décanediyl-1,10 disulfinyl)-2,2' diéthanol,
 le (décanediyl-1,10 disulfonyl)-2,2' diéthanol,
 le (décanediyl-1,10 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2),
 le (décanediyl-1,10 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2),
 le (décanediyl-1,10 dithio)-2,2' diéthylaminedithiohydrate,
 le (décanediyl-1,10 disulfinyl)-2,2' diéthylaminedithiohydrate,
 le (décanediyl-1,10 disulfonyl)-2,2' diéthylaminedithiohydrate,
 la (décanediyl-1,10 dithio)-2,2' dianiline,
 la bis-[N,N'-(dihydroxy-2,3 propyl)]dithia-3,14 hexadécanediamine,
 l'acide (décanediyl-1,10 dithio)-2,2' dibenzoïque,
 l'acide décanediyl-1,10 dithio α,α' -disuccinique,
 l'acide (décanediyl-1,10 dithio)-3,3' bis(acétamido-2 propionique),
 l'acide (hexanediyl-1,6 dithio)-4,4' bis(acétamido-2 butyrique),
 l'acide (décanediyl-1,10 dithio)-4,4' bis(acétamido-2 butyrique),
 l'acide (hexanediyl-1,6 dithio)-4,4' bis(amino-2 butyrique),
 l'acide (hexanediyl-1,6 disulfinyl)-4,4' bis(amino-2 butyrique),
 la (décanediyl-1,10 dithio)-3,3' dialanine,
 l'acide méthylénedithio-4,4' bis(amino-2 butyrique),
 l'acide méthylénedithio-3,3' bis(hexadécamido-2 propionique),
 l'acide méthylénedithio-4,4' bis(acétamido-2 butyrique),
 le dimalate de (décanediyl-1,10 dithio)-2,2' diéthylammonium,
 le dimalate de (hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' diéthylammonium,
 l'acide méthylénedithio-3,3' bis(succinamido-2 propionique),
 l'acide méthylénedithio-3,3' bis(hexamido-2 propionique),
 l'acide méthylénedithio-4,4' bis(hexamido-2 butyrique),
 l'acide méthylénedithio-4,4' bis(succinamido-2 butyrique),
 le tartrate d'(hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' diéthylammonium,
 le tartrate de décanediyl-1,10 dithio-2,2' diéthylammonium,
 l'acide méthylénedithio-3,3' bis(propionamido-2 propionique),
 l'acide méthylénedithio-3,3' bis(tétradécanamido-2 propionique),
 l'acide méthylénedithio-3,3' bis(undécène(-10)amido-2 propionique),
 l'acide méthylénedithio-4,4' bis(hexadécanamido-2 butyrique),
 l'acide méthylénedithio-4,4' bis(propionamido-2 butyrique), et
 l'acide méthylénedithio-3,3' bis(acétamido-2 propionique).

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

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient le composé actif en solution alcoolique ou hydroalcoolique en présence d'une résine cosmétique traditionnelle.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la résine traditionnelle 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 et d'un éther alcoylvinyle, 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 méthallylique d'un acide à longue chaîne carbonée.

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

10. Composition selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en solution alcoolique ou hydroalcoolique de 0,1 à 10% et de préférence de 1 à 3% du composé actif et de 0,1 à 10% de résine.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, 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 10% en présence d'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% et de préférence entre 5 et 10% par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une 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.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une lotion aqueuse ou hydroalcoolique, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un pain dermatologique ou d'une mousse aérosol.

15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient également un ingrédient cosmétique choisi parmi les parfums, les colorants, les agents de pénétration, les agents tensio-actifs, les épaisseurs, les émulsionnantes, les conservateurs, les composés cationiques, les vitamines, les protéines, les peptides plus ou moins hydrolysés et les dérivés de l'amidon ou de la cellulose.

30

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux et de la peau présentant un aspect gras.

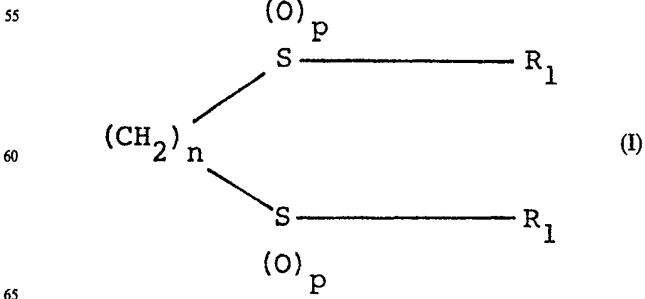
De nombreuses compositions cosmétiques permettant de lutter de façon efficace contre l'état gras des cheveux et de la peau ont déjà été proposées, ces compositions contenant notamment des thioéthers aminés tels que les dérivés S-substitués de la cystéine ou de la cystamine.

La titulaire a constaté de manière surprenante qu'une autre classe de thioéthers pouvait également être utilisée comme produits actifs pour les soins des états gras du cuir chevelu et de la peau.

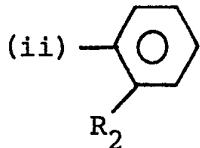
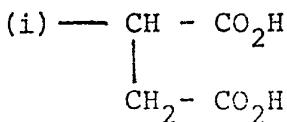
45 Cette autre classe de thioéthers est constituée d'alkylénedithioéthers et de leurs dérivés d'oxydation.

Les essais effectués par la titulaire ont permis de montrer que les compositions cosmétiques réalisées à l'aide de ces alkylénedithioéthers possédaient des propriétés supérieures à celles des compositions obtenues à l'aide d'autres types de composés soufrés.

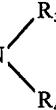
La présente invention a pour objet, à titre de produit industriel nouveau, une composition cosmétique contenant, en tant que composé actif, au moins un composé correspondant à la formule suivante:



R_1 représente un radical pris dans le groupe constitué par:



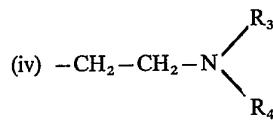
R_2 représentant le radical $-\text{N}^{\cdot}\text{R}_3$ ou $-\text{CO}_2\text{H}$,



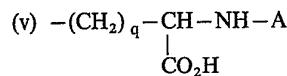
R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxy-2 éthyle, hydroxy-2 propyle ou dihydroxy-2,3 propyle,

(iii) $-(\text{CH}_2 - \text{CHR}_5) - \text{OH}$

R_5 représentant un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou hydroxyméthyle,



R_3 et R_4 ayant les mêmes significations que ci-dessus,

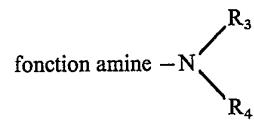


q étant 1 ou 2, et

A représentant un atome d'hydrogène, un radical acyle, saturé ou insaturé, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un radical succinoyle, nicotinoyle ou thénoyle,

à l'exclusion des composés dans lesquels $p = 0$ et $n = 2$ à 4 quand R_1 représente soit le radical (iv), soit le radical (v).

Lorsque, dans la formule I ci-dessus, le radical R_1 comporte une



les composés actifs peuvent se présenter sous forme de sels obtenus à l'aide d'un acide minéral ou organique, par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide camphosulfonique, etc.

De même, lorsque le radical R_1 comporte au moins une fonction acide carboxylique libre, les composés actifs peuvent se présenter sous la forme de mono- ou disels obtenus 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 utilisables dans les compositions selon l'invention pour le traitement de l'état gras des cheveux et de la peau, on peut en particulier citer les composés suivants.

Composés Nos:

- 1) Méthylènedithio-2,2' diéthylaminodichlorhydrate
- 2) Acide méthylènedithio α, α' -disuccinique
- 3) Ethylènedithio-2,2' diéthanol
- 4) Ethylènedisulfinyl-2,2' diéthanol
- 5) Ethylènedisulfonyl-2,2' diéthanol
- 6) Ethylènedithio-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 7) Ethylènedisulfinyl-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 8) Ethylènedisulfonyl-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 9) Acide méthylènedithio-2,2' dibenzoïque

- 10) Méthylènedithio-2,2' dianiline
- 11) Ethylènedithio-2,2' dianiline
- 12) Acide éthylènedithio-2,2' dibenzoïque
- 13) Acide éthylènedisulfinyl-2,2' dibenzoïque
- 14) Ethylènedisulfinyl-2,2' dianiline
- 15) (Propanediyl-1,3 dithio)-2,2' diéthanol
- 16) (Propanediyl-1,3 disulfinyl)-2,2' diéthanol
- 17) (Propanediyl-1,3 disulfonyl)-2,2' diéthanol
- 18) (Propanediyl-1,3 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 19) (Propanediyl-1,3 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 20) (Propanediyl-1,3 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 21) (Propanediyl-1,3 disulfinyl)-2,2' diéthylaminodichlorhydrate
- 22) (Propanediyl-1,3 disulfonyl)-2,2' diéthylaminodichlorhydrate
- 23) (Propanediyl-1,3 dithio)-2,2' dianiline
- 24) Acide (propanediyl-1,3 dithio)-2,2' dibenzoïque
- 25) Acide (butanediy-1,4 dithio)-2,2' dibenzoïque
- 26) (Butanediy-1,4 dithio)-2,2' diéthanol
- 27) (Butanediy-1,4 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 28) (Butanediy-1,4 disulfinyl)-2,2' diéthanol
- 29) (Butanediy-1,4 disulfonyl)-2,2' diéthanol
- 30) (Butanediy-1,4 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 31) (Butanediy-1,4 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 32) (Pantanediyl-1,5 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 33) (Pantanediyl-1,5 dithio)-2,2' diéthylaminodichlorhydrate
- 34) (Pantanediyl-1,5 dithio)-2,2' dianiline
- 35) Acide (pantanediyl-1,5 dithio)-2,2' dibenzoïque
- 36) (Hexanediy-1,6 dithio)-2,2' diéthanol
- 37) (Hexanediy-1,6 disulfinyl)-2,2' diéthanol
- 38) (Hexanediy-1,6 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 39) (Hexanediy-1,6 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 40) (Hexanediy-1,6 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 41) (Hexanediy-1,6 dithio)-2,2' dianiline
- 42) (Hexanediy-1,6 disulfinyl)-2,2' dianiline
- 43) Acide (hexanediy-1,6 dithio)-2,2' dibenzoïque
- 44) Acide (hexanediy-1,6 disulfinyl)-2,2' dibenzoïque
- 45) (Hexanediy-1,6 disulfonyl)-2,2' diéthanol
- 46) (Hexanediy-1,6 dithio)-2,2' diéthylaminodichlorhydrate
- 47) (Hexanediy-1,6 dithio)-3,3' dianiline
- 48) Acide (hexanediy-1,6 dithio)-3,3' bis(acétamido-2 propionique)
- 49) Acide hexanediy-1,6 dithio α, α' -disuccinique
- 50) (Heptanediy-1,7 dithio)-2,2' diéthylaminodichlorhydrate
- 51) (Heptanediy-1,7 dithio)-2,2' dianiline
- 52) Acide (heptanediy-1,7 dithio)-3,3' bis(acétamido-2 propionique)
- 53) (Heptanediy-1,7 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 54) (Octanediy-1,8 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 55) (Octanediy-1,8 dithio)-2,2' diéthanol
- 56) (Octanediy-1,8 dithio)-2,2' diéthylaminodichlorhydrate
- 57) Tétrakis N,N,N',N'-(hydroxy-2 éthyl)dithia-3,10 dodécanediamine
- 58) Bis-[N,N'-(dihydroxy-2,3 propyl)]dithia-3,10 dodécanediamine
- 59) Bis-[N,N'-(dihydroxy-2,3 propyl)]dithia-3,8 décanediamine
- 60) Bis-[N,N'-(hydroxy-2 propyl)]dithia-3,10 dodécanediamine
- 61) Acide (octanediy-1,8 dithio)-2,2' dibenzoïque
- 62) (Octanediy-1,8 dithio)-2,2' dianiline
- 63) (Nonanediy-1,9 dithio)-2,2' diéthanol
- 64) (Nonanediy-1,9 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 65) (Nonanediy-1,9 dithio)-2,2' diéthylaminodichlorhydrate
- 66) (Décanediy-1,10 dithio)-2,2' diéthanol
- 67) (Décanediy-1,10 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 68) (Décanediy-1,10 disulfinyl)-2,2' diéthanol
- 69) (Décanediy-1,10 disulfonyl)-2,2' diéthanol
- 70) (Décanediy-1,10 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 71) (Décanediy-1,10 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)
- 72) (Décanediy-1,10 dithio)-2,2' diéthylaminodichlorhydrate
- 73) (Décanediy-1,10 disulfinyl)-2,2' diéthylaminodichlorhydrate
- 74) (Décanediy-1,10 disulfonyl)-2,2' diéthylaminodichlorhydrate

- 75) (Décanediyl-1,10 dithio)-2,2' dianiline
 76) Bis-[N,N'-(dihydroxy-2,3 propyl)]dithia-3,14 hexadécanedi-amine
 77) Acide (décanediyl-1,10 dithio)-2,2' dibenzoïque
 78) Acide décanediyl-1,10 dithio α,α' -disuccinique
 79) Acide (décanediyl-1,10 dithio-3,3' bis(acétamido-2 propionique)
 80) Acide (hexanediyl-1,6 dithio)-4,4' bis(acétamido-2 butyrique)
 81) Acide (décanediyl-1,10 dithio)-4,4' bis(acétamido-2 butyrique)
 82) Acide (hexanediyl-1,6 dithio)-4,4' bis(amino-2 butyrique)
 83) Acide (hexanediyl-1,6 disulfanyl)-4,4' bis(amino-2 butyrique)
 84) (Décanediyl-1,10 dithio)-3,3' dialanine
 85) Acide méthylénedithio-4,4' bis(amino-2 butyrique)
 86) Acide méthylénedithio-3,3' bis(hexadécamido-2 propionique)
 87) Acide méthylénedithio-4,4' bis(acétamido-2 butyrique)
 88) Dimalate de (décanediyl-1,10 dithio)-2,2' diéthylammonium
 89) Dimalate de (hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' diéthylammonium
 90) Acide méthylénedithio-3,3' bis(succinamido-2 propionique)
 91) Acide méthylénedithio-3,3' bis(hexamido-2 propionique)
 92) Acide méthylénedithio-4,4' bis(hexamido-2 butyrique)
 93) Acide méthylénedithio-4,4' bis(succinamido-2 butyrique)
 94) Tartrate de (hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' diéthylammonium
 95) Tartrate de (décanediyl-1,10 dithio)-2,2' diéthylammonium
 96) Acide méthylénedithio-3,3' bis(propionamido-2 propionique)
 97) Acide méthylénedithio-3,3' bis(tétradécanamido-2 propionique)
 98) Acide méthylénedithio-3,3' bis(undécène(-10)amido-2 propionique)
 99) Acide méthylénedithio-4,4' bis(hexadécanamido-2 butyrique)
 100) Acide méthylénedithio-4,4' bis(propionamido-2 butyrique)
 101) Acide méthylénedithio-3,3' bis(acétamido-2 propionique)

Les compositions cosmétiques selon l'invention contiennent au moins un composé actif selon la formule I ci-dessus, ou un de ses 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, des parfums ou des conservateurs qui sont généralement utilisés en cosmétique.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent également prendre la forme de shampoing sec sous la 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 œuvre, on laisse pauser un certain temps après l'application, puis on procède simplement à un brossage de la chevelure.

Elles peuvent également prendre la forme de laques ou de lotions de mise en plis contenant au moins un composé actif en présence, dans un véhicule cosmétique approprié, d'au moins une résine cosmétique traditionnelle.

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 acrylique ou méthacrylique, les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle et d'un éther alcoylvinyle, 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 méthallylique d'un acide à longue chaîne carbonée, etc.

Les résines cosmétiques contenues dans ces compositions sous la forme de laques ou de lotions de mise en plis peuvent également être également constituées par des polymères colorés, c'est-à-dire des polymères contenant dans leur chaîne macromoléculaire des molécules 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 nuançage de la chevelure. Elles peuvent également contenir des ingrédients traditionnels aux compositions cosmétiques destinées à la fixation de la chevelure dans un état particulier tels qu'agents de pénétration, composés cationiques, conservateurs, vitamines, protéines, peptides plus ou moins hydrolysés, dérivés de l'amidon ou de la cellulose, agents tensio-actifs, 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 mise 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.

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.

Dans ces types de composition sous la forme de lotions de mise 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 entre 0,1 et 10% en poids.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent également prendre la forme de shampoings 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.

Ces compositions sous forme de shampoings sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent, en outre, au moins un détergent anionique, cationique, non ionique ou amphoter avec au moins un composé actif de formule I.

Parmi les détergents anioniques, on peut en particulier citer les alcoylsulfates, les alcoyléthersulfates, les alcoylpolyéthersulfates, les alcoylsulfonates (les groupements alcoyles présentant de 8 à 18 atomes de carbone), les monoglycérides sulfatés, les monoglycérides sulfonés, les alcanolamides sulfatés, les alcanolamides sulfonés, les savons d'acides gras, 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 hydrolysat de protéines.

Parmi les détergents cationiques, on peut citer en particulier les ammoniums quaternaires à longue chaîne, les esters d'acides gras et d'monoalcools, les aminepolyéthers, les oxydes d'amine.

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 les alcoylphénols à longue chaîne, sur des mercaptans à longue chaîne, sur des amides à longue chaîne, les polyéthers d'alcools gras polyhydroxylés.

Parmi ces détergents amphotères, on peut citer les dérivés d'asparagine, les produits de condensation de l'acide monochloracétique sur des imidazolines, les alcoylaminopropionates ou les dérivés bétaiques.

Ces compositions sous forme de shampoings 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 d'un détergent en solution dans un milieu aqueux.

Les shampoings tels que définis ci-dessus peuvent contenir en outre les ingrédients cosmétiques habituels tels que parfums et colo-

rants. Ils peuvent contenir également des épaississants tels que les alcanolamides d'acides gras, les polymères cationiques tels que les copolymères de vinylpyrrolidone quaternisés, les polymères celluliques cationiques, etc., des dérivés de cellulose tels que la carboxyméthyl-, l'hydroxyméthylcellulose, des esters de polyols à longue chaîne, des gommes naturelles..., de manière à se présenter sous la forme de crème ou de gel.

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

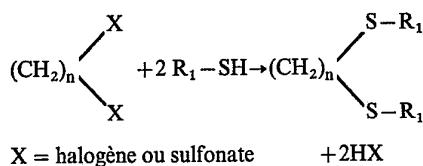
D'une façon générale, un résultat satisfaisant est obtenu par application d'un shampooing hebdomadaire, ce qui permet de diminuer et, dans certains cas, de supprimer l'aspect graisseux de la chevelure, tout en assurant également l'entretien normal de la chevelure.

La titulaire 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 sous la forme de crèmes, de laits, de gels, de pains dermatologiques ou de mousses aérosols. Ces compositions peuvent également se présenter sous la forme de lotions aqueuses ou hydroalcooliques. Elles contiennent en général de 0,1 à 15% d'eau au moins un composé de formule I, et de préférence de 1 à 5%.

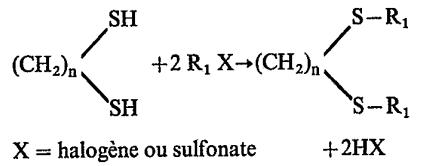
Certains composés actifs utilisés dans les compositions selon l'invention sont connus; les autres peuvent être très facilement préparés à l'aide de l'une des méthodes A, B et C telles que représentées ci-dessous:

Méthode A



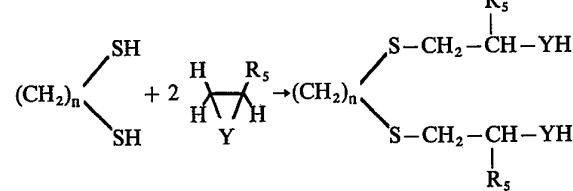
X = halogène ou sulfonate

Méthode B



X = halogène ou sulfonate

Méthode C



Y = O et NR_3

La réaction selon les méthodes A et B est effectuée en présence d'une base telle que par exemple un hydroxyde ou un carbonate alcalin ou alcalino-terreux, un alcoolate alcalin ou une amine tertiaire telle que la triéthylamine ou la triéthanolamine.

La réaction est de préférence réalisée en milieu solvant, celui-ci pouvant être l'eau, un solvant organique (alcool, diméthylformamide, hydrocarbures chlorés ou aromatiques), ou un mélange de solvants.

Lorsque le procédé de préparation est réalisé selon la méthode C, la réaction peut être effectuée en l'absence de base et même éventuel-

lement en catalyse acide dans le cas de l'aziridine non substituée (Y = NH et R_5 = H).

L'oxiranne est choisi parmi l'éthylène ou le propylénoxyde ou encore le glycidol.

L'aziridine peut être soit l'éthylénimine, soit la N-(hydroxy-2-éthyl)aziridine.

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 préparation

Exemple 1:

Préparation de l'éthylénedithio-3,3' bis(propanediol-1,2) (composé 6)

On agite sous atmosphère d'azote une solution dans l'éthanol (200 ml) de 54,5 g (0,5 mol) de thioglycérol et 28 g (0,5 mol) de potasse. On ajoute goutte à goutte 47 g (0,25 mol) de dibromo-1,2-éthane. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 50°C, sous agitation, jusqu'à disparition du thiol (test au nitroprussiate). Après refroidissement, les sels minéraux sont filtrés et le filtrat est concentré à sec sous pression réduite. Le résidu est extrait au chloroforme et la solution obtenue est filtrée, puis concentrée à nouveau. Le résidu est cristallisé dans l'acétonitrile. On obtient 42 g d'un produit blanc fondant à 67°C.

Analyse: $\text{C}_{8}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$

Calculé: C 39,64 H 7,48 S 26,46 O 26,41%

Trouvé: C 39,40 H 7,47 S 26,24 O 26,38%

Exemples 2 à 25:

Le tableau I rassemble les caractéristiques des composés préparés selon le même mode opératoire que celui de l'exemple 1 en partant d'un thiol R_1SH et d'un dihalogénure d'alkylène $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$.

Les composés liquides ont été purifiés soit par distillation chaque fois que cela est possible, soit par lavage avec un solvant. Les composés solides ont été purifiés soit par cristallisation dans un solvant approprié (toluène, chloroforme, acétonitrile), soit par lavage.

Les composés préparés à partir du β -aminoéthanethiol ont été traités directement par un équivalent d'acide chlorhydrique et isolés sous la forme de chlorhydrates.

(Tableau en pages suivantes)

Exemple 26:

Butanediyl-1,4 dithio-3,3' bis(propanediol-1,2) (composé 27)

On agite à température ordinaire et sous atmosphère d'azote une solution de 21,6 g (0,2 mol) de thioglycérol et 11,2 g (0,2 mol) de potasse dans le méthanol, 24,6 g (0,1 mol) de diméthanesulfonate de butanediyle-1,4 sont ajoutés lentement, puis on porte le mélange réactionnel à la température d'ébullition du solvant. Le chauffage sous reflux est poursuivi pendant environ 5 h. On refroidit, on filtre les sels minéraux, puis on concentre le filtrat sous vide. L'huile résiduelle est reprise à chaud par l'acétonitrile. On recueille, après refroidissement et essorage, 19 g de cristaux blancs fondant à 54°C.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$

Calculé: C 44,42 H 8,20%

Trouvé: C 44,13 H 8,17%

On prépare dans les mêmes conditions les composés suivants:

Exemple 27 — (composé 40):

A partir du thioglycérol et du diméthanesulfonate d'hexanediyle-1,6. Rendement: 50%.

Cristaux blancs fondant à 63°C.

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$

Calculé: C 48,29 H 8,78%

Trouvé: C 48,23 H 8,60%

Tableau I

Ex.	Composé №	R ₁	n	Rendement (%)	Point de fusion ou d'ébullition (°C)	Analyse élémentaire (%)	
2	3	—CH ₂ —CH ₂ OH	2	90	66	Calculé: C 39,53 Trouvé: C 39,75	H 7,74 H 7,78 S 35,18 S 35,21
3	15	—CH ₂ —CH ₂ OH	3	70	187 sous 15 min	Calculé: C 42,82 Trouvé: C 42,73	H 8,21 H 8,31 S 32,66 S 32,46
4	26	—CH ₂ —CH ₂ OH	4	85	27	Calculé: C 45,68 Trouvé: C 45,50	H 8,62 H 8,58 S 30,49 S 30,26
5	36	—CH ₂ —CH ₂ OH	6	70	43	Calculé: C 50,38 Trouvé: C 50,53	H 9,30 H 9,40
6	18	—CH ₂ —CHOH—CH ₂ —OH	3	90	1)	Calculé: C 40,73 ²⁾ Trouvé: C 41,07	H 7,97 H 7,80 O 27,12 O 27,12
7	32	—CH ₂ —CHOH—CH ₂ —OH	5	75	29	Calculé: C 41,75 Trouvé: C 41,74	H 7,64 H 7,39 S 20,26 S 20,46
8	33	—CH ₂ —CH ₂ NH ₂ , HCl	5	75	230	Calculé: C 36,59 Trouvé: C 36,71	H 8,19 H 8,00 N 9,48 N 9,73
9	46	—CH ₂ —CH ₂ NH ₂ , HCl	6	60	210	Calculé: C 38,82 Trouvé: C 38,96	H 8,47 H 8,25 N 9,05 N 8,94
10	72	—CH ₂ —CH ₂ NH ₂ , HCl	10	65	230	Calculé: C 46,00 Trouvé: C 45,88	H 9,37 H 9,31 N 7,84 N 7,84
11	10	O-aminophényle	1	70	liquide non distillable	Calculé: C 59,51 Trouvé: C 59,33	H 5,38 H 5,65 N 10,68 N 10,70
12	11	O-aminophényle	2	75	73	Calculé: C 60,83 Trouvé: C 60,90	H 5,83 H 5,85 N 10,13 N 10,24
13	23	O-aminophényle	3	70	liquide non distillable	Calculé: C 62,03 Trouvé: C 61,76	H 6,25 H 6,35 N 9,64 N 9,57
14	34	O-aminophényle	5	75	liquide non distillable	Calculé: C 64,11 Trouvé: C 64,27	H 6,96 H 6,79 N 8,79 N 8,67
15	41	O-aminophényle	6	75	liquide non distillable	Calculé: C 65,01 Trouvé: C 64,94	H 7,27 H 7,08 N 8,42 N 8,40
							S 19,29 S 19,39

Tableau I (suite)

Ex.	Composé №	R ₁	n	Rendement (%)	Point de fusion ou d'ébullition (°C)	Analyse élémentaire (%)			
16	51	O-aminophényle	7	65	liquide non distillable	Calculé: C 65,85 Trové: C 66,01	H 7,66 H 7,60	N 8,08 N 7,89	S 18,51 S 18,45
17	62	O-aminophényle	8	60	liquide non distillable	Calculé: C 66,62 Trové: C 66,68	H 7,83 H 7,72	N 7,77 N 7,66	S 17,79 S 17,75
18	75	O-aminophényle	10	70	liquide non distillable	Calculé: C 67,99 Trové: C 68,28	H 8,30 H 8,03	N 7,21 N 7,00	S 16,50 S 16,40
19	12	O-carboxyphényle	2	99	285	Calculé: C 57,46 Trové: C 57,41	H 4,21 H 4,50	S 19,17 S 19,02	
20	24	O-carboxyphényle	3	99	220	Calculé: C 58,98 Trové: C 58,54	H 4,62 H 4,64	S 18,40 S 18,59	
21	25	O-carboxyphényle	4	60	252	Calculé: C 59,64 Trové: C 59,69	H 5,00 H 5,11	S 17,62 S 17,59	
22	35	O-carboxyphényle	5	80	186	Calculé: C 60,61 Trové: C 60,38	H 5,35 H 5,55	S 17,03 S 17,02	
23	43	O-carboxyphényle	6	98	218	Calculé: C 61,51 Trové: C 61,52	H 5,67 H 5,74	S 16,42 S 16,35	
24	61	O-carboxyphényle	8	98	197	Calculé: C 63,12 Trové: C 62,97	H 6,26 H 6,46	S 15,32 S 15,58	
25	77	O-carboxyphényle	10	98	186	Calculé: C 64,54 Trové: C 64,34	H 6,77 H 6,71	S 14,35 S 14,20	

1) Produit très hygroscopique, qui s'hydrate rapidement au contact de l'atmosphère.
2) L'analyse correspond à l'hémihydrate.

Exemple 28 — (composé 67):

A partir du thioglycérol et du diméthanesulfonate de décanediyle-1,10. Rendement: 84%.

Cristaux blanchâtres repris dans le chloroforme fondant à 94°C.

Analysé: $C_{16}H_{34}O_4S_2$

Calculé: C 54,20 H 9,66%

Trouvé: C 54,13 H 9,42%

Exemple 29 — (composé 66):

A partir du β -mercaptopropanoïde et du diméthanesulfonate de décanediyle-1,10. Rendement: 76%.

Cristaux blanchâtres repris dans le mélange méthanol/chloroforme fondant à 70°C.

Analysé: $C_{14}H_{30}O_2S_2$

Calculé: C 57,09 H 10,26 S 21,77%

Trouvé: C 57,25 H 10,14 S 21,66%

Exemple 30:

Préparation de l'acide (hexanediy-1,6 dithio)-3,3' bis(acétamido-2 propionique) (composé 48)

Un mélange de 10,96 g de diméthanesulfonate d'hexanediy-1,6 et de 13,04 g de N-acétylcystéine dans 100 ml d'eau est agité sous atmosphère d'azote à 50°C.

On ajoute progressivement une solution de soude 5N, de telle sorte que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 8,5 et 9,5. A la fin de la réaction, vérifiée par l'absence de groupements thiols (test au nitroprussiate de sodium), le mélange obtenu est acidifié jusqu'à pH 2,5 par de l'acide chlorhydrique. Le produit qui précipite est essoré, lavé à l'eau, séché, puis cristallisé dans l'eau. Il est recueilli ainsi 8,3 g de solide blanc fondant à 107°C.

Analysé: $C_{16}H_{28}N_2O_6S_2$

Calculé: C 47,04 H 6,91 N 6,86 S 15,70%

Trouvé: C 47,03 H 6,81 N 6,82 S 15,54%

Exemple 31:

Préparation de l'acide (décanediy-1,10 dithio)-3,3' bis(acétamido-2 propionique) (composé 79)

Ce composé est préparé suivant le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 30, à partir du diméthanesulfonate de décanediyle-1,10 et de la N-acétylcystéine. L'eau est remplacée par de l'éthanol à 50°. On obtient un solide blanc (rendement: 55%) fondant à 120°C.

Analysé: $C_{20}H_{36}N_2O_6S_2$

Calculé: C 51,70 H 7,81 N 6,03 S 13,80%

Trouvé: C 51,82 H 7,90 N 5,98 S 13,92%

Exemple 32:

Préparation de l'(hexanediy-1,6 dithio)-3,3' dialanine (composé 47)

On agite à 70°C, sous azote, un mélange de 137 g de diméthanesulfonate d'hexanediy-1,6 et de 175,5 g de cystéinechlorhydrate monohydraté dans 1,5 l d'eau contenant un peu d'éthanol. On ajoute peu à peu une solution de soude 5N de telle sorte que le pH du milieu réactionnel se maintienne entre 8,5 et 9,5. A la fin de la réaction, le mélange est acidifié à pH 5,2 par une solution d'acide chlorhydrique. Le précipité est essoré, lavé abondamment à l'eau, puis séché et analysé.

On obtient 151 g de produit blanc fondant avec décomposition à température supérieure à 250°C.

Analysé: $C_{12}H_{24}N_2O_4S_2$

Calculé: C 44,42 H 7,45 N 8,63 S 19,76%

Trouvé: C 44,07 H 7,52 N 8,55 S 19,28%

Exemple 33 — (composé 84):

Le composé 84 est obtenu dans les mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 32 avec un rendement de 98%, sous la forme de solide blanc fondant avec décomposition au-dessus de 250°C.

Analysé: $C_{16}H_{32}N_2O_4S_2$

Calculé: C 50,49 H 8,47 N 7,36 S 16,85%

Trouvé: C 50,18 H 8,13 N 7,16 S 16,91%

Exemple 34:

Tartrate d'(hexanediy-1,6 dithio)-2,2' diéthylammonium (composé 94)

Une solution de 7,5 g d'hexanedithiol et de 4,3 g d'éthylénimine dans 150 ml de méthanol est abandonnée pendant plusieurs jours, sous atmosphère d'azote, à la température de 50°C. Après la fin de la réaction, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite et l'on obtient un résidu huileux que l'on reprend par 60 ml de méthanol à 50°C sous azote; on ajoute lentement une solution de 6 g d'acide tartrique dans 75 ml de méthanol, on laisse revenir à température ordinaire sous agitation. Le solide précipité est filtré, lavé au méthanol, et recristallisé dans un mélange de méthanol et d'eau.

On recueille ainsi après séchage 12,5 g de cristaux blancs fondant à 170°C.

Analysé: $C_{14}H_{30}N_2O_6S_2$

Calculé: C 43,50 H 7,82 N 7,42 S 16,59%

Trouvé: C 43,21 H 7,78 N 7,51 S 16,50%

Exemple 35 — (composé 95):

On prépare dans les mêmes conditions le tartrate de décanediy-1,10 dithio-2,2' diéthylammonium (composé 95), à partir du décanedithiol (11,3 g).

On recueille 14 g de cristaux blancs fondant à 160°C.

Analysé: $C_{18}H_{38}N_2O_6S_2$

Calculé: C 48,84 H 8,65 N 6,33 S 14,48%

Trouvé: C 48,73 H 8,55 N 6,24 S 14,44%

Exemple 36:

Acide méthylénedithio α,α' -disuccinique (composé 2)

Une solution de 27 g (0,3 mol) de trioxyméthylène et de 90 g (0,6 mol) d'acide α -mercaptosuccinique dans 600 cm³ d'acide formique est saturée par de l'acide chlorhydrique gazeux sec à une température comprise entre 30 et 40°C, sous atmosphère d'azote.

Après 12 h de repos à température ordinaire, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite, le résidu est cristallisé dans l'acétonitrile. On obtient, après essorage et séchage, 38 g de cristaux blanchâtres fondant à 125°C.

Analysé: $C_9H_{12}O_8S_2$

Calculé: C 34,61 H 3,87%

Trouvé: C 34,71 H 4,23%

Exemples 37-38:

Les composés 1 et 9 sont préparés selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 36, à partir respectivement du chlorhydrate de β -aminoéthanetiol et de l'acide thiosalicylique à la place de l'acide α -mercaptosuccinique et présentent les caractéristiques suivantes:

— *Composé 1*: cristaux blancs fondant à 191°C.

Analysé: $C_5H_{16}Cl_2N_2S_2$

Calculé: N 11,71 S 26,80%

Trouvé: N 11,76 S 27,01%

— *Composé 9*: solide blanc fondant à 265°C.

Analyse: C₁₅H₁₂O₄S₂

Calculé: C 56,23 H 3,77 S 20,01%

Trouvé: C 56,60 H 3,94 S 19,98%

*Exemples de préparation des dérivés d'oxydation des dithioéthers de formule I, dans laquelle:*1) $p = 1$ — Exemples 39 à 53 (voir tableau II):

On ajoute goutte à goutte, sous agitation, 100 mmol d'eau oxygénée (110 volumes) à une solution de 50 mmol de dithioéther dans 100 ml d'acide acétique. La température du milieu réactionnel est maintenue inférieure à 30°C. A la fin de la réaction (test d'iodure de potassium), le mélange réactionnel est soit filtré si le dérivé d'oxydation a cristallisé dans le milieu, soit concentré à sec.

Les caractéristiques des produits obtenus sont rassemblées dans le tableau II.

2) $p = 2$ — Exemples 54 à 64 (voir tableau III):

On ajoute goutte à goutte, sous bonne agitation, 200 mmol d'eau oxygénée (110 volumes) à une solution de 50 mmol de dithioéther dans l'acide acétique. La température de la solution est maintenue autour de 50°C. Quand la réaction est terminée, le dérivé d'oxydation formé est précipité à l'éther sulfurique ou diisopropylique.

Les caractéristiques des produits obtenus sont rassemblées dans le tableau III.

(Tableaux en fin de brevet)

*Exemples de compositions**Exemple 1: Crème pour peaux grasses*

(Décanediyl-1,10 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)	1,5 g	³⁰
Chlorure de benzalkonium	0,3 g	
Stéarate de glycol	1 g	
Alcool cétylique	4 g	
Stéarate de polyoxyéthylène à 20 mol d'oxyde d'éthylène	6 g	
Palmitate d'isopropyle	10 g	³⁵
Huile de calophyllum	1 g	
Conservateur (parahydroxybenzoates)	0,3 g	
Parfum q.s.		
Eau déminéralisée stérile q.s.p.	100 g	

Par application quotidienne de cette crème, on constate une amélioration nette de l'aspect gras de la peau. Il en est de même si l'on remplace le composé actif par l'(hexanediyl-1,6 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2).

Exemple 2: Lotion capillaire pour cheveux gras

Lotion capillaire, à utiliser après shampooing sur cheveux mouillés, avant la mise en plis:	
Copolymère acétate de vinyle/vinylpyrrolidone	1,5 g
Méthylène dithio-2,2' diéthylaminodichlorhydrate	1 g
Parfum	0,1 g
Alcool éthylique à 25° q.s.p.	100 ml

Exemple 3: Lait pour peaux grasses

Acide méthylène dithio α,α' -disuccinique	2,8 g	⁵⁵
Acide polyacrylique réticulé connu sous la marque Carbopol 934	0,375 g	
Ester isopropyle des acides gras de lanoline	1 g	
Lanoline oxyéthylénée	2,5 g	
Alcool cétylstéarylique oxyéthylénée	3 g	⁶⁰
Alcoylamide substitué	2 g	
Triéthanolamine q.s.p. pH 8		
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g	
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g	
Eau q.s.p.	100 g	

Exemple 4: Shampooing poudre

Laurylsulfate de sodium

Produit de condensation des acides gras du coprah sur l'isocyanate de sodium, commercialisé sous la dénomination de Hostapon K.A. par la société Hoechst

39 g

5 Décanediyl-1,10 dithiodiéthanol

10 g

Parfum

1 g

Exemple 5: Gel fluide coiffant destiné à l'utilisation quotidienne

(Butanediyl-1,4 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)

0,8 g

10 Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle

2 g

Lanoline oxyéthylénée

1 g

Polyéthylèneglycol 300

5 g

Parahydroxybenzoate de méthyle

0,1 g

Parahydroxybenzoate de propyle

0,1 g

15 Parfum

0,1 g

Triéthanolamine q.s.p. pH 8

100 ml

Eau q.s.p.

100 ml

Exemple 6: Pain dermatologique

20 (Décanediyl-1,10 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)

3 g

Igepon A: alcanesulfonate de sodium vendu par la société General Anilin and Film Corp.

80 g

Fraction liquide de lanoline vendue sous la dénomination de Lantrol par la société Malmstrom

12 g

25 Huile de purcellin: esters ramifiés d'acides gras vendus par la société Dragoco

2 g

Antiseptique chloré

0,5 g

Dioxyde de titane

2 g

Parfum

2,5 g

³⁰ Dans cet exemple, les 3 g de composé actif peuvent être avantageusement remplacés par 2 g d'(hexanediyl-1,6 disulfinyl)-2,2' di-aniline.*Exemple 7: Lait pour peaux grasses*

35 Acide éthylénedisulfinyl-2,2' dibenzoïque

1,6 g

Acide polyacrylique réticulé, commercialisé sous la marque Carbopol 934

0,375 g

Ester isopropyle d'acide gras de lanoline

1 g

Lanoline oxyéthylénée

2,5 g

40 Alcool cétylstéarylique oxyéthylénée

3 g

Alcoylamide substitué

2 g

Triéthanolamine q.s.p. pH 8

0,1 g

Parahydroxybenzoate de méthyle

0,1 g

Parahydroxybenzoate de propyle

0,1 g

45 Eau q.s.p.

100 g

Exemple 8: Lotion capillaire pour cheveux gras

Pantothénate de calcium

0,5 g

Acide méthylénedithio-3,3' bis(acétamidopropionique)

0,4 g

50 Potasse q.s.p. pH 4,5

0,1 g

Parfum

0,1 g

Alcool éthylique à 40° q.s.p.

100 ml

Exemple 9: Lotion à usage quotidien pour le soin des cheveux gras

(Hexanediyl-1,6 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)

0,4 g

Camphosulfonate de pyridoxine

0,3 g

Parfum

0,1 g

Colorant

0,1 g

60 Alcool éthylique à 50° q.s.p.

100 ml

Exemple 10: Laque pour cheveux gras

On prépare selon l'invention la solution suivante en procédant au mélange des ingrédients suivants:

65 Résine poly(vinylpyrrolidone/acétate de vinyle) vendue sous la dénomination commerciale de

10 g

E 335 par la société General Anilin

1 g

(Butanediyl-1,4 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)

1 g

Méthylcellosolve	2 g	(Hexanediy-1,6 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)	2 g
Alcool absolu q.s.p.	100 g	Parfum	0,2 g
Pour préparer une laque pour cheveux gras, on conditionne 30 g de la solution précipitée dans un flacon aérosol contenant également 49 g de trichlorofluorométhane et 21 g de dichlorodifluorométhane.		Eau q.s.p.	100 ml
<i>Exemple 11: Shampooing liquide nacré</i>	5	<i>Exemple 16: Shampooing liquide</i>	
Laurylsulfate de sodium oxyéthyléné à 2,2 mol d'oxyde d'éthylène	9 g	On prépare un shampooing liquide (à laisser pauser 5 min avant rinçage final) en mélangeant:	
Monolaurylsulfosuccinate de sodium	1 g	Alcool laurique polyglycérolé (à 4 mol de glycérol)	15 g
Distéarate de polyéthyléneglycol	10	Copolymère de vinylpyrrolidone quaternisé commercialisé sous le nom de Gafquat 755	
Diéthanolamide laurique	2 g	par la GAF	0,4 g
Acide méthylénedithio α,α' -disuccinique	2 g	(Hexanediy-1,6 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)	5 g
Potasse q.s.p. pH 7,5	6 g	Alkylamine polyéthoxylée commercialisée sous le nom d'Ethomeen 18/15 par Rhône-Progil	
Parfum	0,3 g	Acide lactique q.s.p. pH 6	0,8 g
Eau q.s.p.	100 g	Parfum	
Dans cet exemple, les 6 g de composé actif peuvent être avantageusement remplacés par 3 g d'acide (hexanediy-1,6 dithio)-2,2' dibenzoïque.		Eau q.s.p.	100 ml
<i>Exemple 12: Shampooing crème</i>		<i>Exemple 17: Lotion pour peaux grasses</i>	
Laurylsulfate de sodium	12 g	20 Méthylénedithio-2,2' diéthylaminodichlorhydrate	1,4 g
Produit de condensation des acides gras du coprah sur la méthyltaurine, pâte commercialisée sous la dénomination de Hostapon C.T. par la société Hoechst		Chlorure de diisobutylcrésoxyéthylidiméthylbenzylammonium	0,3 g
Monoéthanolamide laurique		Acide salicylique	0,2 g
Monostéarate de glycérol		Polyéthyléneglycoltertiiododécylthioéther	0,1 g
(Hexanediy-1,6 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)	25	Miranol C2M (hydroxyéthylcarboxyméthyl-2 alkylimidazolinium)	10 g
Parfum	40 g	Parfum q.s.p.	
Acide lactique q.s.p. pH 6,5	2 g	Eau déminéralisée stérile q.s.p.	100 g
Eau q.s.p.	4 g		
<i>Exemple 13: Lotion traitante pour la peau</i>	3,5 g	<i>Exemple 18: Masque pour peaux grasses</i>	
(Décanediy-1,10 disulfinyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)	30	0,2 g (Décanediy-1,10 disulfinyl)-2,2' diéthanol	4 g
Chlorure de benzalkonium	100 g	Gélatine	1 g
Alcool éthylique		Gomme adragante	1 g
Polyéthyléneglycol		Bentonite	4 g
Parfum q.s.	1,5 g	Kaolin	26 g
Colorants solubles q.s.p.	0,2 g	Dioxyde de titane	2 g
Eau déminéralisée stérile q.s.p.	13 ml	Camphre	0,04 g
<i>Exemple 14: Crème pour cheveux gras</i>	10 g	Colorant q.s.	
Stéarate polyoxyéthyléné (MYRJ 49)	40 g	Parfum q.s.	
Monostéarate de glycérol	100 g	Eau déminéralisée stérile q.s.p.	100 g
Alcool cétylique			
Huile de vaseline		<i>Exemple 19: Masque de traitement pour peaux grasses</i>	
Myristate d'isopropyle	3 g	(Décanediy-1,10 dithio)-3,3' bis(propanediol-1,2)	2,5 g
(Butanediy-1,4 dithio)-2,2' diéthanol	45	Lanoline oxyéthylénée	5 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	4 g	Alcool cétylique	2 g
Solution à 1% d'acide polyacrylique réticulé vendu sous la dénomination commerciale Carbopol 941 par la société Goodrich	7 g	Stéarate d'éthyléneglycol auto-émulsionnable	7 g
Triéthanolamine q.s.p. pH 6,5	8 g	Vaseline Codex	5 g
Eau q.s.p.	5 g	Kaolin	10 g
Cette crème s'applique sur le cuir chevelu après shampooing. On masse légèrement, laisse pauser 15 min environ, puis on rince.	12 g	Oxyde de titane	8 g
Dans cet exemple, le composé actif peut être avantageusement remplacé par la même quantité de composé 40.	50	Conservateur	0,3 g
<i>Exemple 15: Shampooing liquide limpide</i>	0,3 g	Eau q.s.p.	100 g
Alcool laurique polyéthoxylé (à 12 mol d'oxyde d'éthylène)			
Diéthanolamide de coprah		<i>Exemple 20: Lotion pour le rinçage</i>	
Copolymère de vinylpyrrolidone quaternisé commercialisé sous le nom de Gafquat 755 par la GAF	13 g	On prépare une lotion destinée à lutter contre l'aspect gras du visage en mélangeant les ingrédients suivants:	
	4 g	(Décanediy-1,10 dithio)-2,2' diéthanol	1 g
	65	Propyléneglycol	2 g
		Ethylénediaminotétracétate de sodium	0,1 g
		Alcool éthylique	16 g
		Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
		Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
		Parfum q.s.	
		Colorant q.s.	
		Eau q.s.p.	100 g
<i>Exemple 21: Crème pour peaux grasses</i>	0,4 g	<i>Exemple 22: Crème pour peaux grasses</i>	
		Alcool éthylique	5 g

Palmitate d'isopropyle	6 g	Acide pyrrolidonecarboxylique à 50%	3 g
Huile de vaseline	6 g	Néo-purcellin hydrosoluble: esters ramifiés	
Stéarate polyoxyéthyléné	4,5 g	d'acides gras polyoxyéthylénés à 4 mol	
Monostéarate de glycérol	2 g	d'oxyde d'éthylène	0,5 g
Conservateur	0,3 g	Parfum q.s.	
(Décanediyl-1,10 dithio)-2,2' diéthylammonium-dimalate	1 g	Conservateur	0,2 g
Eau déminéralisée stérile q.s.p.	100 g	Eau q.s.p.	100 g

Le composé actif de cet exemple peut être avantageusement remplacé par la même quantité en poids de dimalate de (hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' diéthylammonium.

Exemple 22: Crème pour peaux grasses

Monostéarate de sorbitan polyoxyéthyléné à l'aide de 60 mol d'oxyde d'éthylène	10	Ethyldiéthylèneglycol	10 g
Monostéarate de glycérol auto-émulsionnable	15	Ethanol	9 g
Alcool stéarylque	1 g	Transsulfolanediol	0,4 g
Acide stéarique	6 g	Acide (hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' dibenzoïque	0,3 g
Huile de vaseline	1,5 g	Triéthanolamine q.s.p. pH 7,5	
Huile d'amandes douces	2 g	Eau q.s.p.	100 g
Triéthanolamine	15 g	<i>Exemple 24: Lotion pour peaux grasses</i>	
(Hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' diéthanol	2 g	Cire de sipol	5 g
Parfum	0,1 g	Monostéarate de glycérol	2 g
Eau q.s.p.	0,4 g	Polyisobutylène hydrogéné	3 g

Exemple 23: Lotion pour peaux grasses

Ethylène disulfanyl-2,2' dianiline	0,5 g	Huile de vaseline	3 g
		Alcool cétylique	1 g
		Ester ramifié d'acides gras	3,5 g
		25 Conservateur	0,3 g
		(Hexanediyl-1,6 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)	1,8 g
		Eau q.s.p.	100 ml

Exemple 24: Lotion pour peaux grasses

Ethyldiéthylèneglycol	10 g
Ethanol	9 g
Transsulfolanediol	0,4 g
Acide (hexanediyl-1,6 dithio)-2,2' dibenzoïque	0,3 g
Triéthanolamine q.s.p. pH 7,5	
Eau q.s.p.	100 g
<i>Exemple 25: Crème pour peaux grasses</i>	
Cire de sipol	5 g
Monostéarate de glycérol	2 g
Polyisobutylène hydrogéné	3 g
Huile de vaseline	3 g
Alcool cétylique	1 g
Ester ramifié d'acides gras	3,5 g
25 Conservateur	0,3 g
(Hexanediyl-1,6 disulfonyl)-3,3' bis(propanediol-1,2)	1,8 g
Eau q.s.p.	100 ml

Tableau II

Ex.	Composé №	R ₁	n	Dérivé d'oxydation du composé №	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Analyse élémentaire (%)			
39	4	HOCH ₂ —CH ₂ —	2	3	80	102	Calculé: Trouvé:	C 33,63 C 33,88	H 6,58 H 6,58	S 29,92 S 29,95
40	16	HOCH ₂ —CH ₂ —	3	15	80	92	Calculé: Trouvé:	C 36,82 C 36,60	H 7,06 H 7,05	S 28,09 S 28,21
41	19	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ —	3	18	60	Huile ¹⁾	Calculé: Trouvé:	C 33,32 C 33,20	H 7,46 H 7,20	S 19,77 S 19,81
42	21	HCl, H ₂ N—CH ₂ —CH ₂ —	3		95	168	Calculé: Trouvé:	C 28,09 C 28,03	H 6,73 H 6,74	N 9,36 N 9,37
43	28	HOCH ₂ —CH ₂ —	4	26	80	152	Calculé: Trouvé:	C 39,64 C 39,74	H 7,49 H 7,45	S 26,46 S 26,60
44	38	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ —	6	40	60	135	Calculé: Trouvé:	C 43,61 C 43,66	H 7,93 H 7,87	S 19,41 S 19,28
45	71	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ —	10	67	75	105	Calculé: Trouvé:	C 49,71 C 49,84	H 8,86 H 9,02	
46	7	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ —	2	6	50	163	Calculé: Trouvé:	C 35,02 C 34,83	H 6,61 H 6,82	S 23,37 S 23,50
47	30	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ —	4	27	65	Huile	Calculé: Trouvé:	C 39,71 C 39,61	H 7,73 H 7,35	S 21,20 S 21,08
48	37	HOCH ₂ —CH ₂ —	6	36	70	117	Calculé: Trouvé:	C 44,42 C 44,10	H 8,20 H 8,48	S 23,76 S 23,85
49	68	HOCH ₂ —CH ₂ —	10	66	90	118	Calculé: Trouvé:	C 51,49 C 51,75	H 9,26 H 9,20	S 19,64 S 19,83
50	13	O-carboxyphényle	2	12	60	210	Calculé: Trouvé:	C 52,44 C 52,43	H 3,85 H 3,68	S 17,50 S 17,30
51	44	O-carboxyphényle	6	43	60	190	Calculé: Trouvé:	C 54,52 C 54,94	H 5,49 H 5,27	S 14,55 S 14,66
52	14	O-aminophényle	2	11	50	193	Calculé: Trouvé:	C 54,52 C 54,35	H 5,23 H 5,29	S 20,79 S 20,90
53	42	O-aminophényle	6	41	60		Calculé: Trouvé:	C 59,31 C 59,19	H 6,64 H 6,69	S 17,59 S 17,40

¹⁾ Ce composé est un dihydrate.

Tableau III

Ex.	Composé №	R ₁	n	Dérivé d'oxydation du composé №	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Analyse élémentaire (%)	
54	5	HOCH ₂ —CH ₂ —	2	3	60	86	Calculé: Trouvé:	C 29,26 C 29,01
55	17	HOCH ₂ —CH ₂ —	3	15	50	153	Calculé: Trouvé:	C 32,29 C 32,28
56	20	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ —	3	18	60	112	Calculé: Trouvé:	C 33,74 C 33,50
57	22	HCl, H ₂ N—CH ₂ —CH ₂ —	3		60	250	Calculé: Trouvé:	C 25,38 C 25,57
58	29	HOCH ₂ —CH ₂ —	4	26	75	120	Calculé: Trouvé:	C 35,02 C 35,51
59	31	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ —	4	27	65	108	Calculé: Trouvé:	C 35,92 C 36,06
60	39	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ —	6	40	60	101	Calculé: Trouvé:	C 39,76 C 39,92
61	70	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ —	10	67	75	128	Calculé: Trouvé:	C 45,91 C 45,85
62	8	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ —	2	6	60	145	Calculé: Trouvé:	C 31,36 C 31,40
63	45	HOCH ₂ —CH ₂ —	6	36	65	94	Calculé: Trouvé:	C 39,72 C 39,87
64	69	HOCH ₂ —CH ₂ —	10	66	70	119	Calculé: Trouvé:	C 46,90 C 46,93