

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 462 159

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 19840

(54) Compositions contenant un sel de benzylthio-2 éthylamine pour le renforcement et la revitalisation des ongles fragiles ou altérés.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). A 61 K 7/04.

(22) Date de dépôt..... 2 août 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Claude Bouillon et Patrick Darmenton.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

2^e demande divisionnaire bénéficiant de la date de dépôt du 3 mai 1979 de la demande de brevet initiale n° 79 11115 (art. 14 de la loi modifiée du 2 janvier 1968).

La présente invention a pour objet l'utilisation de certains composés actifs pour le renforcement et la revitalisation des ongles fragiles ou altérés, et notamment des ongles ayant tendance à se fendiller ou à se dédoubler.

5 Il est bien connu que les ongles, en particulier des femmes, présentent de façon fréquente des défauts de structure et de consistance, ceux-ci pouvant être d'origines très diverses et notamment liés au fonctionnement interne de l'individu, à ses conditions de vie, à son mode d'alimentation, à son âge, à son état de fatigue ou de surmenage, mais ces défauts peuvent également apparaître sous l'effet d'actions érodentes, à la suite par exemple d'expositions prolongées et/ou répétées à des agents détersifs, à des solvants, à des produits chimiques en particulier ménagers.

10 15 Ces défauts de structure et de consistance ont pour effet de rendre la surface des ongles inesthétique, ce qui peut avoir certaines répercussions sur le psychisme de la personne qui en est affectée et peut également provoquer certains désagréments physiques depuis la gêne jusqu'à l'irritation et éventuellement la douleur.

20 En vue de traiter les ongles, de façon à les renforcer et à les revitaliser, il a déjà été proposé divers types de compositions à base de certains produits actifs.

25 Ces compositions sont essentiellement basées sur l'utilisation d'une part de formol ou de dérivés N-méthylolés, et d'autre part de dérivés de la cystéine et notamment de la S-carboxyméthylcystéine.

30 35 L'utilisation de compositions durcissantes à base de formol, en vue d'exercer une action réticulante sur les protéines, présente un certain risque, compte tenu de la réactivité potentielle du formol vis-à-vis de la peau. Il s'ensuit donc des phénomènes d'intolérance et l'application de telles compositions présente des risques de sensibilisation et ceci d'autant plus que dans ce type de compositions il est nécessaire d'utiliser des concentrations relativement fortes de formol pour obtenir des résultats satisfaisants.

40 Les compositions à base de S-carboxyméthylcystéine agiraient trophiquement sur l'ongle en lui fournissant de la cystéine l'un des dix huit aminoacides qui entre dans l'enchaînement polypeptidique de la structure kératinique unguéale.

Toutefois, si l'on a pu constater avec ce type de compositions certains résultats, ceux-ci ne sont pas totalement satisfaisants notamment en ce qui concerne le renforcement des ongles ayant tendance à se dédoubler.

5 Après de nombreuses recherches dans différentes classes de composés soufrés, il a été constaté que l'on pouvait remédier aux inconvénients des différentes compositions utilisées jusqu'à présent et par ailleurs obtenir d'excellents résultats dans le renforcement et la revitalisation des ongles fragiles ou altérés,
10 en utilisant dans des compositions appropriées certains composés organiques soufrés qui jusqu'à présent n'avaient jamais été préconisés dans ce type de compositions.

En effet, après de nombreux essais sur des ongles de femmes, fragiles ou altérés, il s'est avéré qu'un renforcement
15 notable, permettant dès lors de rendre aux ongles un aspect plus sain, était obtenu en utilisant certains sels de benzyl-thio-2 éthylamine.

La présente invention a pour objet, l'utilisation, pour le renforcement et la revitalisation des ongles fragiles ou
20 altérés d'au moins un sel d'un acide minéral ou organique de benzylthio-2 éthylamine de formule :



ledit acide minéral étant de préférence l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ou l'acide phosphorique et ledit acide organique étant de préférence l'acide malique, tartrique, salicylique, succinique, aspartique, glutamique, maléique, fumarique ou l'acide amino-5 thia-3 hexanedioïque.

Les composés actifs tels qu'utilisés selon la présente invention sont connus et ont déjà été décrits à plusieurs reprises
30 dans la Littérature notamment dans certains brevets antérieurs de la Société déposante.

Parmi les composés correspondants à la formule (I) ci-dessus qui peuvent être utilisés avec profit selon l'invention on peut en particulier citer le chlorhydrate de benzylthio-2 éthylamine, le malate de benzylthio-2 éthylammonium, le tartrate de benzylthio-2 éthylammonium, l'aspartate de benzylthio-2 éthylammonium, le glutamate de benzylthio-2 éthylammonium et l'amino-5 thia-3 hexanedioate de benzylthio-2 éthylammonium.

Les composés actifs tels que définis ci-dessus sont
40 généralement utilisés en mélange dans un véhicule cosmétique

approprié pour une application unguénale et sont présents dans une proportion comprise entre 0,05 et 5 % en poids, et de préférence entre 0,2 et 2 % en poids.

Les compositions à base des composés actifs selon 5 l'invention se présentent de préférence sous forme d'émulsions du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau.

Lorsque les émulsions sont du type huile-dans-l'eau celles-ci contiennent de préférence :

- de 2 à 14% en poids d'un ester de polyoxyéthylène et 10 en particulier de stéarate,

- de 0,5 à 3% en poids d'un ester de glycéryle et notamment de mono et de distéarate de glycéryle,

et - de 2 à 9% en poids d'un alcool gras et notamment d'alcool cétylique.

15 Ces compositions sous forme d'émulsions huile-dans-l'eau peuvent également contenir du palmitate d'isopropyle (jusqu'à 20 %), de l'éthyldiglycol (jusqu'à 20 %), des huiles telles que de l'huile de vaseline, de l'huile de silicone, ou une huile végétale (jusqu'à 7 %).

20 Ces émulsions peuvent en outre contenir de 1 à 20 % en poids d'huile de palmiste hydrogénée ou entre 0,2 à 0,5% en poids d'un acide polyméthacrylique tel que celui vendu sous la dénomination commerciale de CARBOPOL par la Société GOODRICH.

Lorsque les émulsions sont du type eau-dans-l'huile, 25 celles-ci contiennent de préférence :

- de 2 à 40 % en poids d'huile de paraffine,

- de 2 à 30 % en poids de glycérine,

et - de 1 à 40 % en poids d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, de mono et diglycérides, d'alcools aliphatiques et 30 de stérols, et en particulier le mélange vendu sous la dénomination commerciale de "Protegin X" par la Société GOLDSCHMIDT.

Ce produit "Protegin X" a la composition suivante :

- Hydrocarbures paraffiniques de structure partielle microcristalline,.....	environ 53 %
35 - Esters partiels d'acides gras et de glycérol	" 25 %
- Alcools aliphatiques	" 5 %
- Terpènes,.....	" 10 %
- Stéroïdes	" 7 %

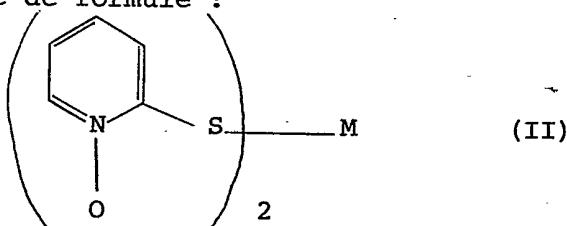
Ces émulsions du type eau-dans-l'huile peuvent également 40 contenir du sulfate de magnésium (hydraté) dans une proportion comprise entre 0,1 et 3 % en poids.

Bien que les émulsions constituent la forme préférée de réalisation des compositions selon l'invention, celles-ci peuvent également se présenter sous forme de solutions hydroalcooliques dans lesquelles la proportion d'alcool (éthanol ou isopropanol)

5 est comprise entre 10 et 70 % en poids.

Selon cette forme de réalisation, la composition contient en outre de préférence de 0,5 à 5% en poids d'au moins un composé de formule :

10



dans laquelle : M représente soit une liaison covalente et le
15 composé peut se présenter sous forme d'un complexe, soit un reste divalent de formule : $\text{Al} - \text{O} \text{SO}_3\text{R}$, dans laquelle : R représente un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, un radical β -aminoéthyle, un radical amino-2 carboxy-2 éthyle, un radical phényle, un radical phényle substitué par un alkyle ayant de 1 à 20 3 atomes de carbone, un hydroxyle ou un halogène, ou R représente le radical oxo-2 bornanyl-10.

Lorsque dans le composé de formule (II) ci-dessus, le radical M représente une liaison covalente, c'est-à-dire correspond au dithio-2,2' bis (pyridine N-oxyde), ce composé peut être 25 utilisé selon l'invention sous forme d'un complexe avec un sel métallique comme par exemple le chlorure de calcium ou le sulfate de magnésium. De tels complexes sont décrits dans le brevet français n° 72.36766 (U.S. Patent 3.818.018).

Parmi les composés de formule (II) pouvant être utilisés 30 selon l'invention, on peut citer le dithio-2,2' bis-(pyridine-N-oxyde), le camphosulfate de bis-(N-oxypyridyl-2) aluminium, le p-toluène sulfonate de bis(N-oxypyridyl-2) aluminium, le méthane sulfonate de bis-(N-oxypyridyl-2) aluminium, le β -amino éthane sulfonate de bis-(N-oxypyridyl-2) aluminium, et l'amino-2 35 carboxy-2 éthane sulfonate de bis(N-oxypyridyl-2) aluminium.

Bien entendu, les compositions, que celles-ci se présentent sous la forme d'émulsions ou de solutions hydroalcooliques, peuvent contenir en mélange divers autres types de composés et en particulier du sorbitol, du propylèneglycol, un polyéthylèneglycol de poids moléculaire compris entre 200 et 1500, des antioxydants, 40 des colorants, des pigments, des conservateurs, des insaponifiables

extraits d'huiles végétales, des parfums, des protéines solubles (gélatine, collagène, kératine soluble), des acides aminés ou des hydrolysats de protéines et des vitamines telles que A, D₃, E, F, B, et C.

5 La présente invention a également pour objet le procédé de renforcement des ongles, ce procédé consistant à appliquer sur la surface de l'ongle de façon régulière une composition telle que précédemment définie à l'aide d'un pinceau.

10 De façon à obtenir un effet durable, il est recommandé d'appliquer quotidiennement les compositions selon l'invention et de préférence le soir afin que l'action puisse se prolonger durant la nuit.

15 Après séchage on peut, si on le désire, appliquer un vernis à ongles incolore ou coloré, l'adhésion du film sur l'ongle étant excellente.

Afin de mieux faire comprendre l'invention, on va maintenant donner à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif plusieurs exemples de compositions de renforcement des ongles selon l'invention.

20 EXEMPLES DE COMPOSITIONS

A- Emulsions huile-dans-l'eau

EXEMPLE 1

- Stéarate de polyoxyéthylène à 20 moles d'oxyde d'éthylène (20/OE)	3 g
- Mono et distéarate de glycérol.....	0,6 g
- Alcool cétylique.....	2 g
- Huile de germe de blé.....	7 g
- Huile de vaseline.....	8 g
- Carbopol.....	0,2 g
- Triéthanolamine q.s.p.	pH 6
- Malate de benzylthio-2 éthylammonium.....	2 g
- Eau q.s.p.	100 g

Par application quotidienne de cette émulsion on constate après quelques semaines une amélioration remarquable de l'état général des ongles cassants.

35 EXEMPLE 2

- Stéarate de polyoxyéthylène à 20/OE.....	8,25g
- Mono et distéarate de glycérol.....	1,5 g
- Alcool cétylique.....	5,25g
- Palmitate d'isopropyle.....	4 g
- Huile de palmiste hydrogénée inter-	

	estérifiée.....	5	g
	- Ethyl diglycol.....	5	g
	- Camphosulfonate de bis-(N-oxypyridyl-2) aluminium.....	0,1	g
5	- Malate de benzylthio-2 éthylammonium	1,5	g
	- Parfum.....	0,2	g
	- Eau q.s.p.	100	g

EXEMPLE 3

10	- Stéarate de polyoxyéthylène à 20/OE.....	6	g
	- Mono et distéarate de glycérol.....	1,2	g
	- Alcool cétylique.....	4	g
	- Huile de tournesol.....	5	g
	- Huile de silicone.....	4	g
	- Huile de palmiste.....	3	g
15	- Aspartate de benzylthio-2 éthylammonium....	2	g
	- Conservateur.....	0,3	g
	- Eau q.s.p.	100	g

EXEMPLE 4

20	- Stéarate de polyoxyéthylène à 20/OE.....	3	g
	- Mono et distéarate de glycérol.....	0,6	g
	- Alcool cétylique.....	2	g
	- Huile de tournesol.....	7	g
	- Huile de vaseline.....	8	g
	- Carbopol.....	0,2	g
25	- Triéthanolamine q.s.p.	pH 6	
	- Amino-5 thia-3 hexanedioate de benzyl-		
	thio-2 éthylammonium.....	2,5	g
	- Pyridoxine camphosulfonate.....	0,9	g
	- Conservateur.....	0,2	g
30	- Parfum.....	0,3	g
	- Eau q.s.p.	100	g

EXEMPLE 5

35	- Stéarate de polyoxyéthylène à 20/OE.....	8,25g	
	- Mono et distéarate de glycérol.....	1,5	g
	- Alcool cétylique.....	5,25g	
	- Palmitate d'isopropyle.....	4	g
	- Huile de palmiste hydrogénée inter estérifiée.....	5	g
	- Ethyl diglycol.....	5	g
40	- Conservateur.....	0,3	g

- Malate de benzylthio-2 éthylammonium.....	5	g
- Parfum.....	0,3	g
- Eau q.s.p.	100	g

5 B - Emulsions eau-dans-l'huile

EXEMPLE 6

- Protegin X.....	20	g
- Huile de paraffine.....	10	g
- Glycérol.....	5	g
10 - Sulfate de magnésium hydraté.....	0,5	g
- Malate de benzylthio-2 éthylammonium.....	2	g
- Eau q.s.p.	100	g

EXEMPLE 7

- Protegin X.....	10	g
15 - Huile de paraffine.....	20	g
- Glycérol.....	10	g
- Sulfate de magnésium.....	2	g
- Tartrate de benzylthio-2 éthylammonium....	1,5	g
- Insaponifiables de soja.....	0,2	g
20 - Eau q.s.p.	100	g

EXEMPLE 8

- Protegin X.....	30	g
- Huile de paraffine.....	5	g
- Glycérol.....	5	g
25 - Sulfate de magnésium.....	1	g
- Glutamate de benzylthio-2 éthylammonium....	3	g
- Eau q.s.p.	100	g

EXEMPLE 9

- Protegin X.....	20	g
30 - Huile de paraffine.....	10	g
- Glycérol.....	5	g
- Sulfate de magnésium.....	0,5	g
- Amino-5 thia-3 hexanedioate de benzylthio-2 éthylammonium.....	2	g
35 - Vitamine A D ₃ -E-Biotine.....	0,1	g
- Eau q.s.p.	100	g

EXEMPLE 10

- Protegin X.....	20	g
- Huile de paraffine.....	10	g
40 - Glycérol.....	5	g

	- Complexe dithio-2,2' bis(pyridine-N-oxyde) sulfate de magnésium.....	0,1 g
	- Malate de benzylthio-2 éthylammonium.....	1,8 g
	- Vitamine F.....	0,8 g
5	- Vitamine A D ₃ E-Biotine.....	0,1 g
	- Eau q.s.p.	100 g

C - Solutions hydroalcooliques

EXEMPLE 11

10	- Malate de benzylthio-2 éthylammonium.....	2 g
	- Camphosulfonate de bis-(N-oxypyridyl-2) aluminium.....	0,05g
	- Polyéthylèneglycol 600.....	2 g
	- Sorbitol.....	4 g
15	- Vitamine F.....	0,8 g
	- Insaponifiables de luzerne.....	0,2 g
	- Parfum.....	0,3 g
	- Ethanol à 70° q.s.p.	100 g

EXEMPLE 12

20	- Amino-5 thia-3 hexanedioate de benzylthio-2 éthylammonium.....	2 g
	- Complexe dithio-2,2' bis(pyridine-N-oxyde)-sulfate de magnésium.....	0,15g
	- Kératine soluble	0,5 g
25	- Vitamine A D ₃ E-Biotine	0,1 g
	- Parfum	0,2 g
	- Ethanol	15 g
	- Eau q.s.p.	100 g

EXEMPLE 13

30	- Tartrate de benzylthio-2 éthylammonium....	1,2 g
	- Dithio-2,2' bis(pyridine-N-oxyde)	0,5 g
	- Collagène soluble.....	0,2 g
	- Polyéthylèneglycol 400.....	3 g
	- Ethanol ou isopropanol.....	30 g
35	- Parfum.....	0,4 g
	- Eau q.s.p.	100 g

EXEMPLE 14

40	- Malate de benzylthio-2 éthylammonium.....	4 g
	- Dithio-2,2' bis(pyridine-N-oxyde)	0,3 g
	- Propylèneglycol.....	6 g

	- Polyéthylèneglycol 1500.....	1 g
	- Vitamine F.....	0,8 g
	- Butylhydroxyanisole.....	0,1 g
	- Butylhydroxytoluène.....	0,1 g
5	- Parfum.....	0,5 g
	- Ethanol.....	45 g
	- Eau q.s.p.	100 g

EXEMPLE 15

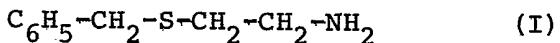
10	- Aspartate de benzylthio-2 éthylammonium...	0,8 g
	- Camphosulfonate de bis-(N-oxypyridyl-2) aluminium)	0,2 g
	- Polyéthylèneglycol 300.....	1,5 g
	- Glycérol.....	4 g
	- Parfum.....	0,15g
15	- Ethanol.....	40 g
	- Eau q.s.p.	100 g

EXEMPLE 16

20	- Chlorhydrate de benzylthio-2 éthylamine.....	1 g
	- Complexe dithio-2,2' bis(pyridine N-oxyde)	
	- chlorure de calcium.....	0,2 g
	- Kératine soluble.....	0,5 g
	- Vitamine AD ₃ E - biotine.....	0,1 g
25	- Parfum.....	0,2 g
	- Ethanol.....	15 g
	- Eau q.s.p.	100 g

REVENDEICATIONS

1. Utilisation pour le renforcement et la revitalisation des ongles fragiles ou altérés d'au moins un sel d'un acide minéral ou organique de benzyl-thio-2 éthylamine de formule :



2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit acide minéral est l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ou l'acide phosphorique et que ledit acide organique est l'acide malique, tartrique, salicylique, succinique, aspartique, glutamique, maléïque, fumarique ou l'acide amino-5 thia-3 hexanedioïque.

3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le composé actif est le chlorhydrate de benzylthio-2 éthylamine ou le malate, le tartrate, l'aspartate, le glutamate ou l'amino-5 thia-3 hexanedioate de benzylthio-2 éthylammonium.

20 4. Composition pour le renforcement et la revitalisation des ongles fragiles ou altérés, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,05 à 5% en poids, et de préférence de 0,2 à 2% en poids, dans un véhicule cosmétique approprié pour une application unguéale d'au moins un composé actif tel que défini selon les revendications 1 à 3.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée
par le fait que le véhicule cosmétique est une émulsion du type
huile-dans-l'eau, contenant :

de 2 à 14% en poids d'un ester de polyoxyéthylène,
de 0,5 à 3% en poids d'un ester de glycéryle,
et de 2 à 9% en poids d'un alcool gras.

30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisée par le fait qu'elle contient également jusqu'à 20% en poids de palmitate d'isopropyle, jusqu'à 20% en poids d'éthyldiglycol et jusqu'à 7% en poids d'au moins une huile prise dans le groupe constitué par l'huile de vaseline, l'huile de silicone, et une huile végétale.

35 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre de 1 à 20% en poids d'huile de palmiste hydrogénée.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre de 0,2 à 0,5% en poids d'un acide polyméthacrylique.

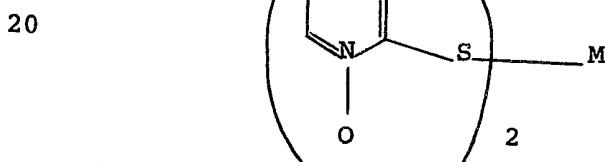
9. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le véhicule cosmétique est une émulsion eau-dans-l'huile, et contient :

5 de 2 à 40% en poids d'huile de paraffine,
de 2 à 30 % en poids de glycérine,
et de 1 à 40% en poids d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques de mono et di-glycérides, d'alcools aliphatiques et de stérols.

10 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait qu'elle contient également de 0,1 à 3% en poids de sulfate de magnésium.

11. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le véhicule cosmétique est une solution hydro-alcoolique ayant une proportion en alcool comprise entre 10 et
15 70% en poids.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre de 0,5 à 5% en poids d'au moins un composé de formule :



25 dans laquelle : M représente soit une liaison covalente et le composé peut se présenter sous forme d'un complexe, soit un reste divalent de formule : $\text{Al}-\text{O}-\text{SO}_3\text{R}$, dans laquelle : R représente un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, un radical β -aminoéthyle, un radical amino-2 carboxy-2 éthyle, un radical phényle, un radical phényle substitué par un alkyle ayant de 1 à 30 3 atomes de carbone, un hydroxyle ou un halogène, ou R représente le radical oxo-2 bornanyl-10.

35 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres ingrédients tels que du sorbitol, du propylèneglycol, un polyéthylèneglycol de poids moléculaire compris entre 200 et 1500, des antioxydants, des colorants, des pigments, des conservateurs, des insaponifiables d'extraits d'huiles végétales, des parfums, des protéines solubles, des acides aminés ou des hydrolysats de protéines ou encore des vitamines.

40 14. Procédé pour renforcer et revitaliser les ongles fragiles ou altérés et notamment les ongles ayant tendance à se

fendiller ou à se dédoubler, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la surface de l'ongle de façon régulière, une composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 13.