

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

①1 N° de publication :
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

2 560 880

②1 N° d'enregistrement national :

84 03536

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 H 15/08; A 61 K 7/06.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 7 mars 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
 demande : BOPI « Brevets » n° 37 du 13 septembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
 rentés :

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

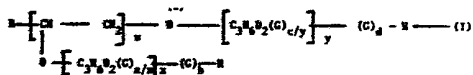
⑦2 Inventeur(s) : Henri Sebag et Guy Vanlerberghe.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et
 Petit.

⑤4 Nouveaux polyéthers glycosylés, leur procédé de préparation et leur utilisation.

⑤7 Composés de formule I :



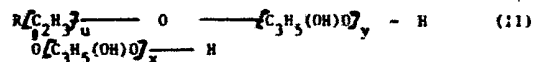
où R = alkyle, alkényle ou alkylaryle en C₁₀₋₂₀
 G = radical C₆H₁₀O₅ dérivé d'une hexose, u = 0 ou 1 :

$$0 \leq x \leq 10, \quad 0 \leq y \leq 10 \quad 1 \leq x + y \leq 10$$

a, b, c, d désignent zéro ou un nombre inférieur ou égal à 5
 avec la condition que :

$$1 \leq a + b + c + d \leq 5 \quad \text{et} \quad 0,7 \leq \frac{x+y}{a+b+c+d} \leq 4$$

Ces composés sont préparés par addition de (a + b + c +
 d) moles d'un oside, ou alkylglucoside ou $\frac{a + b + c + d}{2}$
 moles de diholoside à un composé de formule II :



Ces composés sont des agents de surface utilisables dans
 les compositions cosmétiques et pharmaceutiques.

FR 2 560 880 - A1

D

Nouveaux polyéthers glycosylés, leur procédé de préparation et leur utilisation.

5 L'invention a pour objet de nouveaux polyéthers glycosylés, leur procédé de préparation et leur utilisation.

L'invention a également pour objet de nouveaux agents de surface non ioniques polyhydroxylés dont la séquence hydrophile comporte des groupements dérivés du glycérol et d'oses, le procédé de préparation de ces produits et leur utilisation dans la préparation de compositions cosmétiques et pharmaceutiques.

10 On a déjà décrit des agents de surface ou des composés tensio-actifs comportant des séquences hydrophiles dérivées du glycérol, en particulier dans les brevets français n° 1 477 048, 1 531 010, 2 027 585 et 2 091 516.

Ces brevets français correspondent aux brevets U.S. suivants :
15 n° 3 578 719, 3 708 364, 3 840 606 et 3 821 372.

Ces composés sont préparés par (poly)addition à un composé lipophile comportant au moins un atome d'hydrogène réactif et de préférence à un alcool, un alphadiol ou à un alkylphénol :

- 20 - d'une épihalohydrine du glycérol suivie d'une réaction d'hydrolyse;
- de tertio-butyl glycidyl éther, suivie du remplacement du groupement tertibutyle par un groupe hydroxyle ou
- de glycidol.

On a également décrit des alkylglucosides et alkyl oligo saccharides obtenus par réaction de monoalcools supérieurs avec un mono saccharide ou un polysaccharide. Ces derniers sont également appelés oses ou sucres.

25 Ces alkyl glucosides et alkyl oligosaccharides sont très difficiles à préparer de façon satisfaisante à cause du manque de miscibilité entre les alcools gras et les sucres, cette miscibilité étant d'autant plus mauvaise que la chaîne hydrocarbonée est plus longue.

30 On a essayé de surmonter ces difficultés en faisant intervenir dans la réaction entre l'alcool et les sucres un solvant ou en utilisant un excès d'alcool.

Le brevet français 2 055 596 (Atlas Chemical Industries) enseigne d'utiliser comme solvant un glycol aliphatique ayant de 3 à 5 atomes de carbone.
35 Le brevet U.S. n° 3 839 318 (Rohm et Haas) enseigne d'utiliser un excès

d'alcool, la proportion d'alcool augmentant avec le poids moléculaire de ce dernier.

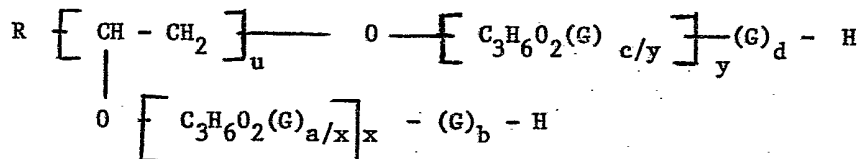
Ces excès d'alcool et/ou de solvant doivent ensuite être éliminés. Cette élimination est rendue très difficile du fait que les produits résultant de la réaction sont très durs et se prennent en masse. De ce fait, les réactions de séparation et de purification sont difficiles à réaliser.

Le procédé selon l'invention permet de surmonter ces inconvénients en faisant réagir des sucres avec des composés qui comportent une partie hydrophile polyglycérillée ce qui permet un meilleur contact et facilite la réaction. D'autre part les produits résultants sont généralement moins durs et restent fluides ou pâteux jusqu'à la fin de la réaction.

Les produits résultant de ces réactions sont des agents de surface non ioniques qui présentent plusieurs avantages par rapport aux composés de l'état de la technique la plus proche.

En effet, ces produits sont d'un prix de revient moins élevé que les composés non ioniques dérivés uniquement d'alcools gras et de glycérol. De façon surprenante, ils présentent une agressivité encore plus réduite et certaines de leurs propriétés physico-chimiques telles que le pouvoir moussant ou le pouvoir dispersant notamment envers les colorants sont conservées ou même améliorées.

Les produits selon l'invention peuvent être représentés par la formule générale (I).



où R désigne un radical alkyle, alkényle ou alkyl aryle en $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$
G désigne un radical $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ dérivé d'une aldose de formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ tel que le α ou β glucose, le α ou β galactose, ou le mannose

u désigne zéro ou le nombre 1,

x désigne zéro ou un nombre entier ou décimal inférieur ou égal à 10,

y désigne un nombre entier ou décimal égal ou inférieur à 10,

avec la condition que $1 \leq x + y \leq 10$,

a, b, c et d, identiques ou différents, désignent zéro ou un nombre entier ou décimal inférieur ou égal à 5,

avec la condition que :

$$(i) 1 \leq a + b + c + d \leq 5$$

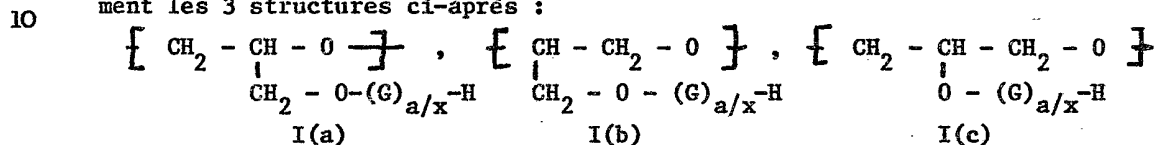
$$(ii) 0,7 \leq \frac{x + y}{a + b + c + d} \leq 4$$

5 quand u désigne zéro chacun des symboles x, a, b désigne zéro quand R désigne alkyl aryle chacun des symboles u, x, a, b, désigne zéro.

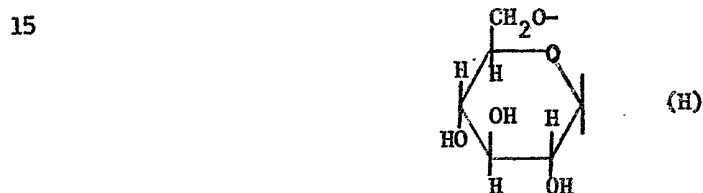
Parmi les composés préférés figurent ceux pour lesquels

$$1,5 \leq x + y \leq 5$$

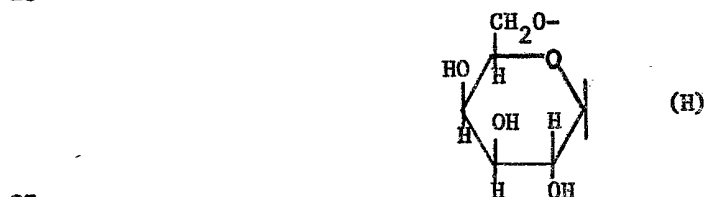
Les motifs $[C_3H_6O_2(G)_{a/x}]$ ou $[C_3H_6O_2(G)_{c/y}]$ représentent principalement les 3 structures ci-après :



G désigne un radical glucosyle de formule :

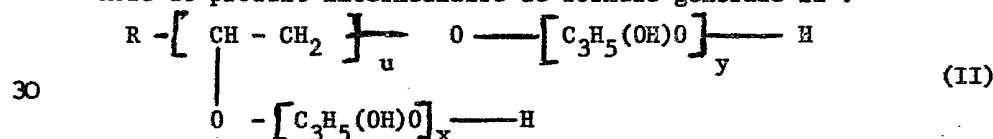


20 un radical galactosyle de formule :

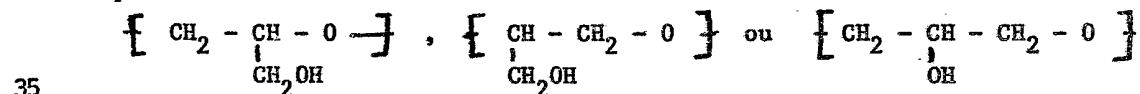


Les produits selon l'invention sont obtenus par condensation de

(a+b+c+d) = S mole d'ose ou d'oside ou de S/2 moles de diholoside par mole de produit intermédiaire de formule générale II :



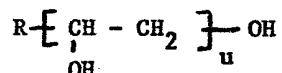
Le motif $[C_3H_5(OH)O]$ représente principalement les trois structures ci-après :



La formule (II) peut également renfermer en quantité limitée d'autres isomères résultant des procédés de préparation décrits dans les brevets français 1 477 048; 1 531 010; 2 027 585 et 2 091 516 et les brevets U.S. 3 578 719; 3 708 364; 3 840 606 et 3 821 372.

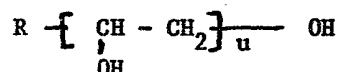
5 Les composés de formule (II) peuvent être préparés par l'un des procédés ci-après :

(i) polyaddition par mole d'un composé hydroxylé



10 de x+y moles d'épihalohydrine du glycérol, en présence d'un catalyseur acide tel que le fluorure de bore, le chlorure stannique ou le pentachlorure d'antimoine, à une température comprise entre 25 et 120°C et de préférence entre 40 et 100°C, suivie de l'hydroxylation des dérivés halogénés obtenus, par réaction avec un sel alcalin d'un acide carboxylique et de préférence avec l'acé-
15 tate de sodium ou de potassium, avantageusement en utilisant comme solvant un glycol tel que le propylène glycol, le di-propylène-glycol, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, l'hexylène glycol ou des éthers de glycol comme le butoxy-2-éthanol, à une température comprise entre 150 et 200°C et de préfé-
20 rence entre 180 et 190°C, l'ester acétique formé étant ensuite hydrolysé. Ce procédé de préparation est décrit plus en détail dans les brevets français 1 477 048 et 1 531 010.

(ii) Polyaddition par mole de composé de formule



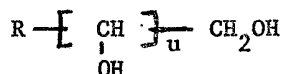
25 de (x+y) moles de tertio-butyl-glycidyl éther, R, u, x, y ayant la même signification que ci-dessus, en présence d'un catalyseur acide tel que BF₃, SnCl₄, SbCl₅ en une proportion de 0,1 à 3% par rapport à la masse réactionnelle totale, à une température de 40 à 120°C, ou en présence d'un catalyseur
30 basique en une proportion de 0,1 à 10% par rapport à la masse réactionnelle totale et à une température de 120°C à 180°C en l'absence de solvant ou en présence d'un solvant inerte. Dans les produits obtenus on remplace le groupement tertio-butoxy par des groupes hydroxyle, en présence d'acide fort comme l'acide sulfoacétique et en présence éventuellement d'eau, à une température de 50 à 120°C. Ce procédé est décrit plus en détail dans le

brevet français 2 027 585 ou dans le brevet US 3 846 106.

(iii) Polyaddition par mole d'alphadiol de formule R-CHOH-CH₂OH où R a la même signification que dans la formule (II), de (x+y) moles de glycidol, en atmosphère inerte, en présence d'un catalyseur basique choisi de préférence parmi les hydroxydes et les alcoolates alcalins, de préférence de sodium ou de potassium, dans les proportions de 0,5 à 10 moles % par rapport aux diols mis en oeuvre, à la température de 120-180°C et de préférence de 140 à 160°C. R, x et y ayant les mêmes significations que dans la formule (II). Ce procédé de préparation est décrit plus en détail dans le brevet français 2 091 516 ou dans le brevet U.S. 3 821 372.

Par ce procédé on obtient des composés de formule (II) où u = 1, x et y désignent un nombre entier ou décimal inférieur à 10 et $1 \leq x+y \leq 10$

(iv) Polyaddition par mole de composé hydroxylé de (x+y) moles de glycidol, en présence d'un catalyseur acide tel que le trifluorure de bore, le tétrachlorure d'étain ou le pentachlorure d'antimoine à une température comprise entre 50° et 120°C. Ce procédé de préparation est décrit plus en détail dans le brevet français 2 169 787. Comme composé hydroxylé on peut utiliser par exemple un composé de formule :



où R, u, x et y ont les significations mentionnées ci-dessus.

La condensation d'ose ou oside avec un composé de formule (II) est réalisée à une température de 90-140°C et de préférence 100-130°C, en présence d'un acide minéral ou organique fort. Parmi ces acides on utilise avantageusement l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide p-toluène sulfonique. La réaction peut être réalisée sous pression ordinaire et/ou sous pression réduite.

Comme ose ou oside on utilise de préférence le glucose et le galactose et comme diholoside on utilise de préférence le lactose, le saccharose, le maltose et le cellobiose. On utilise également les alkyl glucosides dont le groupement alkyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone tel que par exemple le méthylglucoside, l'éthylglucoside, etc.

Ces sucres peuvent être utilisés à l'état cristallisé, anhydre ou sous forme d'hydrate, mais également sous forme de solution aqueuse.

Les réactions de condensation d'aldoses ou d'alkyl glycosides se font avec élimination d'eau ou d'alcool en C₁₋₄.

Pour faciliter l'élimination de l'eau ou de l'alcool en C_{1-4} on opère, au moins dans la phase finale de la réaction, sous pression réduite.

5 Au cours de la réaction de condensation il se forme un mélange de composés répondant tous à la formule générale (I), mais pour lesquels le nombre de molécules (G) fixées par molécule de formule (II) peut être supérieur, égal ou inférieur à la valeur statistique moyenne S ($S = a+b+c+d$) correspondant au nombre de molécules d'ose ou d'oside (ou à la moitié du nombre de molécules de diholoside) mises en oeuvre pour une molécule de composés (II).

10 Les produits de formule (I) se présentent généralement, aux températures de réaction, sous forme de pâte, qui devient filante par refroidissement et donne à la température ambiante des cires dures de couleur ambre.

Ces produits sont solubles ou dispersibles dans l'eau, selon la longueur de la partie hydrophile par rapport à la partie lipophile.

15 Selon leur constitution ils peuvent présenter des propriétés mouillantes, moussantes, dispersantes, solubilisantes et/ou émulsionnantes.

Ils peuvent être utilisés dans des compositions cosmétiques ou pharmaceutiques à des concentrations généralement comprises entre 0,1 et 30% de matières actives et de préférence entre 0,5 et 20% de matières actives.

20 Ces compositions cosmétiques ou pharmaceutiques peuvent se présenter sous forme d'une solution ou d'une dispersion aqueuse ou hydroalcoolique ou sous la forme d'une pâte, d'un gel, d'une émulsion (crème ou lait), d'un solide ou d'un aérosol.

25 On entend par solutions hydroalcoolique des solutions contenant des alcools en C_{1-6} ou des diols en C_{2-6} ou des éthers de glycol comme les éthers de l'éthylène glycol, du propylène glycol, du diéthylène glycol ou du dipropylène glycol.

30 Les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques selon l'invention peuvent renfermer un ou plusieurs constituants choisis parmi les tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères et zwitterioniques, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques et amphotères, des synergistes de mousse, des stabilisants de mousse, des protéines, des épaississants, des opacifiants, des surgraissants, des conservateurs, des réducteurs, des oxydants, des solvants, des électrolytes, des propulseurs.

35 Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent renfermer également un colorant et/ou un pigment.

Les compositions cosmétiques peuvent se présenter sous forme de shampoings, de shampooing colorant, de composition après shampooing, de composition tinctoriale, de composition pour le conditionnement des cheveux, etc.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs ci-après :

Exemple 1

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle :

R désigne $C_{10}H_{21}$; $u = \text{zéro}$; $y = 1,5$; $c + d = 1,5$;

1 - Préparation du mélange d'alcoyléthers de polyglycérols de formule (II)

Polyaddition de 138,75 g d'épichlorhydrine (1,5 mole) à 158g (1 mole) de décanol-1 en présence de 0,59 ml de tétrachlorure d'étain et hydrolyse des produits obtenus, selon le procédé décrit dans le brevet FR 1 477 048 et dans le brevet U.S. 3 578 719. On obtient un produit visqueux de couleur jaune d'or.

2 - Préparation du mélange de composés de formule (I) selon l'invention

A 53,8 g (0,2 mole) de produit de formule (II) ainsi obtenu, on ajoute 2,5 ml d'acide chlorhydrique 4N et on déshydrate ensuite par chauffage sous pression réduite après 15 minutes d'agitation.

On ajoute 0,65 g d'acide p-toluène sulfonique puis à 100-110°C, sous courant d'azote et par petites fractions 54g de glucose anhydre (0,3 mole).

Le réacteur est mis sous pression réduite après l'addition d'environ chaque quart de la quantité de glucose, pendant 3 à 5 minutes.

Durée totale de l'addition : 2 heures 30 minutes.

Après la fin de l'addition on chauffe la masse réactionnelle encore pendant 1 heure 30 minutes à 110°C sous pression réduite.

On obtient ainsi une masse ambrée coulant à chaud et filant par refroidissement, soluble dans l'eau.

Exemple 2

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle :

R désigne $C_{12}H_{25}$; $u = 0$; $y = 2$; $c + d = 2$

1 - Préparation du mélange d'alcoyléthers de polyglycérols de formule (II)

Polyaddition de 185 g d'épichlorhydrine (2 moles) à 186 g de décanol-1 en présence de 0,35 ml d'éthérate de BF_3 et hydrolyse des composés polychlorés selon le procédé décrit dans les brevets FR 1 477 048 et US 3 578 719; on obtient ainsi un produit liquide pâteux dispersible dans l'eau.

2 - Préparation du mélange de composés de formule (I) selon l'invention

100,2 g de produit de formule (II) obtenus sont additionnés de 5 ml d'acide chlorhydrique 4N.. Le mélange est ensuite déshydraté sous pression réduite. On ajoute ensuite 1,1 g d'acide p-toluène sulfonique puis à 115°C

5 sous courant d'azote, goutte à goutte, 216 g de solution de glucose à 50 %.

Après addition d'environ 150 g de solution, le réacteur est mis sous pression réduite pendant environ 5 minutes.

Durée de l'addition : 2 heures.

Après la fin de l'addition, la masse réactionnelle est chauffée encore pendant 45 minutes à 120°C sous une pression de 30 mm de Hg (4kPa).

10

On obtient ainsi un produit de couleur brune coulant à chaud et filant par refroidissement, soluble dans l'eau.

Le point de trouble d'une solution à 0,5% dans l'eau est de 75°C.

Exemple 3

15 Préparation d'un mélange de composés de formule générale I dans laquelle :

R désigne $C_{10}H_{21}$; $u = 0$; $y = 3,5$; $c + d = 2$.

1 - Préparation du mélange d'alcoyléthers de polyglycérols de formule (II)

Polyaddition de 277,5 g d'épichlorhydrine (3 moles) à 158 g de décanol-1, en présence de 0,87 ml de tétrachlorure d'étain et hydrolyse des composés polychlorés selon le procédé décrit dans les brevets FR 1 477 048 et

20

US 3 578 719.

On obtient ainsi un produit très visqueux de couleur ambrée, soluble dans l'eau.

2 - Préparation du mélange de composés de formule (I) selon l'invention

25 A 56 g (0,13 mole) de produit, de formule (II) ainsi obtenus sont additionnés 2,5 ml d'acide chlorhydrique 4N. Le mélange est ensuite déshydraté sous pression réduite. On ajoute ensuite 0,52 g d'acide para-toluène sulfonique puis à 90/110°C, sous pression de 40 mm de Hg (5,33 kPa), goutte à goutte, 96,5 g de solution de glucose à 50% (0,268 mole).

30

Durée de l'addition : 2 heures.

Après la fin de l'addition, la masse réactionnelle est chauffée encore pendant 1 heure à 115/120°C sous 40 mm de Hg (5,33 kPa). On obtient ainsi un produit limpide de couleur ambrée coulant à chaud et filant en refroidissant, soluble dans l'eau.

Le point de trouble d'une solution à 0,5% dans l'eau à 25% en NaCl est supérieur à 100°C.

Exemple 4

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle :

5 R = radical hydrocarboné dérivé de l'alcool oléïque; $u = 0$; $y = 2$;
 $c + d = 1,5$.

1 - Préparation du mélange d'alcoyléthers de polyglycérols de formule (II)

10 Polyaddition de 185 g d'épichlorhydrine (2 moles) à 268 g (1 mole)
d'alcool oléïque, en présence de 1,13 ml d'éthérate de BF_3 et hydrolyse des
composés polychlorés, selon le procédé décrit dans les brevets FR 1 477 048
et US 3 578 719.

On obtient ainsi un produit visqueux légèrement ambré, insoluble dans l'eau.

2 - Préparation du mélange de composés de formule (I) selon l'invention

15 A 50 g (0,13 mole) de produits de formule (II) ainsi obtenus sont addi-
tionnés 2,5 ml d'acide chlorhydrique 4N. Le mélange est ensuite déshydraté
sous pression réduite. On ajoute ensuite 2 g d'une solution aqueuse d'acide
para-toluène sulfonique à 50 %, puis à 115°C sous un courant d'azote, goutte
à goutte, 52,2 g de solution de glucose à 50 %, en 4 fractions. Après addi-
20 tion de chacune des fractions, le réacteur est mis sous pression réduite
pendant environ 3 minutes.

Durée de l'addition : 2 heures.

Après la fin de l'addition, la masse réactionnelle est chauffée encore
pendant 1 heure à 120°C sous 25 mm de Hg (3,33 kPa).

25 On obtient ainsi un produit limpide de couleur légèrement ambrée, cou-
lant à chaud et filant par refroidissement en donnant un produit un peu
cassant, dispersible dans l'eau.

Exemple 5

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle :

30 R désigne $C_{10}H_{21}$; $u = 1$; $(x+y) = 3,5$; $a + b + c + d = 2$.

1 - Préparation du mélange de composés de formule (IIb)

35 A 202 g de dodécanediol 1,2, on ajoute 5 g de solution aqueuse à 40% de
NaOH, puis à 150°C, 260 g de glycidol, selon le procédé décrit dans le brevet
français 2 091 516 et dans le brevet US 3 821 372. Les produits obtenus se
présentent sous la forme d'une pâte dure, soluble dans l'eau.

2 - Préparation du mélange de composés de formule (I) selon l'invention

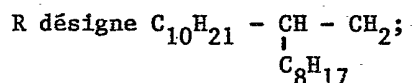
Après neutralisation du catalyseur avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute 3,2 g d'acide p-toluène sulfonique (dilués à 6 g avec de l'eau), à 92,2 g de produits de formule (II) (0,2 mole) obtenus précédemment, puis à 110°C, 72 g (0,2 mole) de lactose par petites fractions.

Durée de l'addition : 1 heure 30 minutes.

Le chauffage est poursuivi sous pression réduite jusqu'à l'élimination totale de l'eau formée, pendant 30 minutes après la fin de l'addition. Les produits finis se présentent sous la forme d'une masse dure à froid, de couleur brune, soluble dans l'eau.

Exemple 6

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle :



$$u = 0; y = 6; c + d = 5.$$

1 - Préparation du mélange d'alcoyléthers de polyglycérols de formule (II)

Polyaddition de 555 g d'épichlorhydrine (6 moles) à 298 g (1 mole) d'octyl-2 dodécanol-1, en présence de 2,6 ml d'éthérate de BF_3 et hydrolyse des composés polychlorés, selon le procédé décrit dans les brevets FR 1 477 048 et US 3 578 719.

On obtient ainsi un produit pâteux brun, non soluble dans l'eau.

2 - Préparation du mélange de composés de formule (I) selon l'invention

A 44,5 g (0,06 mole) de produit de formule (II) ainsi obtenus sont additionnés 2,4 ml d'acide chlorhydrique 6N. Le produit est déshydraté.

On ajoute ensuite 1,8 g de solution à 50% d'acide p-toluène sulfonique, puis à 110/115°C, 54 g (0,3 mole) de glucose anhydre, par petites fractions.

Le réacteur est mis sous pression réduite pendant 3 à 5 minutes à 3 ou 4 reprises au cours de l'addition qui dure au total 4 heures.

Après la fin de l'addition, on chauffe la masse réactionnelle encore pendant 1 heure à 115°C sous une pression de 20 mm de Hg (2,66 kPa).

On obtient ainsi une masse limpide ambrée qui devient filante en refroidissant et dont les solutions aqueuses sont opalescentes.

Exemple 7

Préparation d'un mélange de composés de formule générale I dans laquelle :

R désigne le radical nonylphényle; $u = \text{zéro}$; $y = 2$; $c + d = 2$

1 - Préparation du mélange d'alcoyléthers de polyglycérols de formule (II)

Polyaddition de 185 g d'épichlorhydrine (2 moles) à 213 g (1 mole) de nonylphénol, en présence de 1 ml d'éthérate de BF_3 et hydrolyse des composés polychlorés selon le procédé décrit dans les brevets FR 1 477 048 et US 3 578 719.

On obtient ainsi un produit très visqueux, limpide, de couleur ambrée.

2 - Préparation du mélange de composés de formule (I) selon l'invention

18,5 g de produits de formule (II) ainsi obtenus sont additionnés de 2 ml d'acide chlorhydrique 4N. Après déshydratation, sous pression réduite, on ajoute 0,75 g de solution à 50% d'acide p-toluène sulfonique, puis à 115°C, sous courant d'azote, goutte à goutte, 54 g de solution de glucose à 50%.

Le réacteur est mis sous pression de 30 mm de Hg (4 kPa) pendant 3 minutes après chaque fraction d'environ 25% de la quantité de glucose.

Durée totale de l'addition : 2 heure 30 minutes.

Après la fin de l'addition, on chauffe environ 15 minutes à 120°C la masse réactionnelle sous une pression de 30 mm de Hg (4 kPa).

On obtient ainsi une masse ambrée, cassante à froid.

Exemple 8

20 Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle :

R = radical hydrocarboné dérivé de l'alcool oléique

$u = \text{zéro}$; $y = 4$; $c + d = 2$

1 - Préparation du mélange d'alcoyléther de polyglycérols de formule (II)

Polyaddition de 370 g d'épichlorhydrine (4 moles) à 268 g (1 mole) d'alcool oléique, en présence de 1,6 ml d'éthérate de BF_3 et hydrolyse des composés polychlorés selon le procédé décrit dans les brevets FR 1 477 048 et US 3 578 719. On obtient ainsi des produits pâteux de couleur ambrée dispersibles dans l'eau.

2 - Préparation du mélange de composés de formule (I) selon l'invention

A 113 g (0,2 mole) de produits ainsi obtenus, on ajoute 4,5 ml d'acide chlorhydrique 6N. Le mélange est ensuite déshydraté sous pression réduite. On ajoute ensuite 5,5 g d'une solution aqueuse d'acide p-toluène sulfonique à 50%, puis à 115°C, sous un courant d'azote on ajoute par petites parties 77,6 g de méthylglucose. Après la moitié de l'addition le réacteur est mis sous une pression de 25 mm de Hg (3,33 kPa) pendant environ 20 minutes.

Durée d'addition : 3 heures 30 minutes.

Après la fin de l'addition la masse réactionnelle est chauffée à 120°C, pendant 15 minutes à pression ordinaire, puis encore pendant 1 heure sous une pression de 25 mm de Hg (3,33kPa).

5 On obtient ainsi un produit limpide de couleur brune coulant à chaud et filant par refroidissement en donnant un produit cassant, soluble dans l'eau.

EXEMPLES D'APPLICATION

EXEMPLE A1 : SHAMPOOING

	Mélange de composés de l'exemple 2	7,6 g MA (1)
10	Monosulfosuccinate d'alcool laurique polyoxyéthyléné à 3 moles d'oxyde d'éthylène, vendu en solution aqueuse à 40% MA sous la dénomination de Setacin 103 Special par la Société ZSCHIMMER & SCHWARTZ	3,9 g MA
15	Carboxyméthylcellulose vendue sous la dénomination de carboxyméthylcellulose 7MS/SF par la Société HERCULES	2 g
	NaOH q.s.p. pH=7,5	
	Eau	qsp 100 g

(1) MA = matière active

20 Appliqué sur cheveux sales, ce shampooing développe une mousse abondante. Après rinçage, les cheveux sont doux et non électriques.

EXEMPLE A2 : SHAMPOOING

25 On obtient des résultats similaires en remplaçant le mélange de composés de l'exemple 2 par le mélange de composés de l'exemple 5.

EXEMPLE A3 : SHAMPOOING

	Mélange de composés de l'exemple 1	12 g MA
30	Diéthanolamide laurique/myristique vendue sous la dénomination de Comperlan MLD par la Société HENKEL	2 g MA
	NaOH q.s.p. pH=6,6	
	Eau	qsp 100 g

35 Ce shampooing développe une mousse douce et abondante et n'irrite pas les yeux.

EXEMPLE A4 : SHAMPOOING

	Mélange de composés de l'exemple 3	10 g MA
	Sel de potassium du produit de condensation d'hydrolysate de collagène et d'acide gras vendu	
5	en solution aqueuse à environ 30% MA sous la dénomination de LAMEPON S par la Société GRUNAU	2 g MA
	Diéthanolamide de coco vendu sous la dénomination de Comperlan KD par la Société HENKEL	2 g MA
	NaOH q.s.p. pH=7,5	
10	Eau qsp	100 g

Ce shampoing rend les cheveux doux et souples.

EXEMPLE A5 : APRES-SHAMPOOING A RINCER PRESENTE EN AEROSOL

	Mélange de composés de l'exemple 3	0,8 g MA
15	Chlorure de distéaryl diméthyl ammonium	0,8 g MA
	Diéthanolamide laurique/myristique vendu sous la dénomination de Comperlan LMD par la Société HENKEL	0,4 g MA
	NaOH q.s.p. pH=8,5	
20	Eau qsp	100 g

Cette composition est conditionnée en bidon aérosol
suivant le schéma suivant :

Composition	90 %
Propulseur Fréons 12/114 (43 : 57)	<u>10 %</u>
	100 g

25

La mousse est appliquée sur une chevelure propre et humide.
Après 2 à 3 minutes de pose, les cheveux sont rincés; ils sont alors
faciles à démêler et doux.

30 EXEMPLE A6

On obtient des résultats similaires en remplaçant dans la
composition ci-dessus les composés de l'exemple 3 par les composés
de l'exemple 5.

	black 5)	0,1 g
	Diéthanolamide laurique	1,5 g
	Acide laurique	2,0 g
	Mélange de composés de l'exemple 4	2 g
5	Paraoxybenzoate de propyle	0,05 g
	Paraoxybenzoate de méthyle	0,1 g
	Monoéthyléther de l'éthylèneglycol	5,0 g
	Hydroxyéthyl cellulose vendue sous la dénomination de NATROSOL 250 HRR par la	
10	Société HERCULES	1,0 g
	Monoéthanolamine q.s.p. pH=9,5	
	Eau déminéralisée qsp	100 g

Cette composition de coloration est appliquée pendant trente minutes sur une chevelure châtain clair à reflets rouges. Après rinçage, la chevelure est teinte dans une nuance châtain clair naturelle. En particulier, les reflets rouges ont disparu.

EXEMPLE A9 : COMPOSITION DE COLORATION

On prépare la même composition que ci-dessus, sauf qu'on utilise le mélange de composés de l'exemple 6 à la place du mélange de composés de l'exemple 4. On obtient un résultat similaire.

EXEMPLE A10 : COMPOSITION DE COLORATION

	Safranine RAL vendu par la Société	
25	PCUK (correspond au CI 50 240 - BASIC Red 2)	0,1 g
	Rhodamine B extra concentré vendu par la Société ACNA (correspond au CI 45170 - Basic violet 10)	0,05 g
30	Orangé d'acridine (correspond au CI 46005 - Basic Orange 14)	0,1 g
	Arianor Garance vendu par la Société MORTON (correspond au CI 12245 - Basic Red 76)	0,05 g
35	2-N- β -aminoéthylamino 5- β -hydroxy- éthylloxynitrobenzène	0,2 g
	Monoéthanolamide de coprah	4 g

	Alcool laurique à 23 moles d'oxyde d'éthylène	4 g
	Mélange de composés de l'exemple 4	1 g
	Paraoxybenzoate de propyle	0,05 g
5	Paraoxybenzoate de méthyle	0,1 g
	Hydroxyéthyl cellulose vendues sous la dénomination de NATROSOL 250 HRR par la Société HERCULES	1,0 g
	Triéthanolamine q.s.p. pH=9	
10	Eau déminéralisée qsp	100 g

On applique cette composition vingt cinq minutes sur des cheveux châtain. Après rinçage, la chevelure possède un reflet cuivré rouge intense.

15 EXEMPLE A11 : COMPOSITION DE COLORATION

	Mélange de composés de l'exemple 4	5 g
	3-méthoxy 4-N- β -hydroxyéthylamino nitro benzène	0,1 g
20	2-N- β -hydroxyéthylamino-5-hydroxy nitro benzène	0,4 g
	2-amino 5-hydroxy nitrobenzène	0,1 g
	Acide laurique	2,0 g
	Paraoxybenzoate de propyle	0,05 g
	Paraoxybenzoate de méthyle	0,1 g
25	Monoéthyléther d'éthylèneglycol	5,0 g
	Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination de NATROSOL 250 HRR par la Société HERCULES	1,0 g
	Monoéthanolamine q.s.p. pH=9,5	
30	Eau déminéralisée qsp	100 g

Cette composition appliquée trente minutes sur cheveux châtain clair donne à la chevelure, après rinçage, un reflet cuivré rouge.

35 EXEMPLE A12 : SHAMPOING COLORANT

	2-amino 5-N- β -hydroxyéthylamino nitro benzène	0,30 g
--	---	--------

	2-amino 5-N-méthylamino nitro benzène	1,10 g
	2-amino 3-méthyl nitro benzène	0,6 g
	3-hydroxy 4-N- β -hydroxyéthylamino nitro benzène	0,1 g
5	Bleu victoria BSA extra vendu par la Société PCUK (correspond au CI 44045 Basic Blue 26)	0,05 g
	Mélange de composés de l'exemple 4	4 g
10	Lauryl sulfate d'ammonium vendu sous la dénomination de SACTIPON 286 par la Société LEVER	20 g
15	Conservateur constitué par un mélange de 5-chloro 2-méthyl 4-isothiazoline 3-one, de 2-méthyl 4-isothiazoline 3-one et de chlorures de magnésium et de calcium en solution aqueuse à 1,5%, vendu sous la déno- mination de KATHON GC par la Société ROHM & HAAS	0,05 g
20	Hydroxyéthyl cellulose vendue sous la dénomination de NATROSOL 250 HRR par la Société HERCULES	1 g
	NaOH q.s.p. pH=8	
	Eau déminéralisée	qsp 100 g

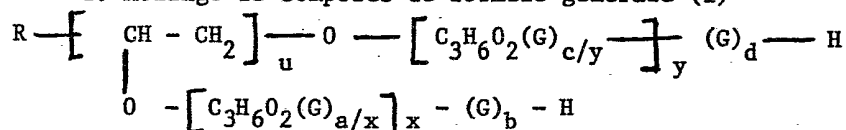
25 Ce shampoing colorant est appliqué trente minutes sur une chevelure
châtain foncé. Après le temps de pose on rince; les cheveux sont alors teints
avec un reflet auburn intense.

EXEMPLE A13

30 On prépare un shampoing colorant ayant la même composition que dans
l'exemple A12, sauf qu'on utilise le mélange de composés de l'exemple 7 à la
place du mélange de composés de l'exemple 4. On obtient la même coloration
sur les cheveux que pour la composition de l'exemple A12.

REVENDECATIONS

1. Mélange de composés de formule générale (I)



5

dans laquelle R désigne un radical alkyle, alkényle ou alkyl aryle en $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$, G désigne un radical $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ dérivé d'une hexose de formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ tel que le glucose, le galactose ou le mannose

u désigne zéro ou 1

10

x désigne zéro ou un nombre entier ou décimal inférieur ou égal à 10

y désigne un nombre entier ou décimal égal ou inférieur à 10

avec la condition que $1 \leq x + y \leq 10$

a, b, c et d, identiques ou différents désignent chacun zéro ou un nombre entier ou décimal inférieur ou égal à 5

15

avec la condition que

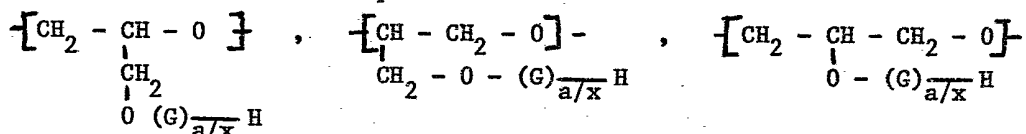
$$1 \leq a + b + c + d \leq 5 \quad \text{et} \quad 0,7 \leq \frac{x + y}{a + b + c + d} \leq 4$$

quand u désigne zéro, chacun de x, a, b désigne zéro,

quand R désigne alkylaryle chacun de u, x, a, b désigne zéro

20

les motifs $\left[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2(\text{G})_{a/x} \right]$ et $\left[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2(\text{G})_{c/y} \right]$ représentent principalement les 3 structures ci-après :

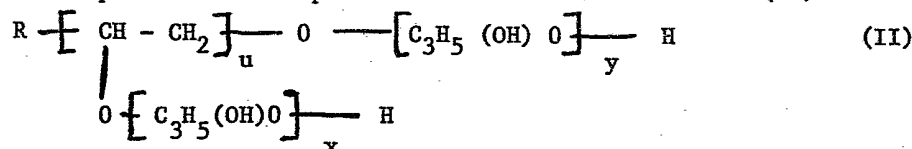


25

2. Mélange de composés selon la revendication 1, caractérisé par le fait que $1,5 \leq x + y \leq 5$.

3. Procédé de préparation de mélange de composés de formule (I), selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'on fait réagir (a+b+c+d) moles d'un ose, d'un oside ou d'un alkylglucoside ou (a+b+c+d)/2 moles d'un diholoside par mole de composés intermédiaires de formule (II)

30



dans laquelle R, u, x et y ont les significations indiquées dans la revendication 1,

à une température comprise entre 90° et 140°C et de préférence de 100° à 130°C, en présence d'un acide minéral ou organique fort, de préférence sous pression réduite et qu'on élimine l'eau ou l'alcool en C₁₋₄ formé.

5 4. Composition cosmétique ou pharmaceutique, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un composé ou un mélange de composés de formule (I) selon la revendication 1.

10 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une solution ou d'une dispersion aqueuse ou hydroalcoolique, d'une pâte, d'un gel, d'une émulsion, d'un solide ou d'un aérosol.

15 6. Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée par le fait que la concentration en composés de formule (I) est comprise entre 0,1 et 30% et de préférence entre 0,5 et 20% en poids du poids total de la composition.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un composé ou un mélange de composés selon la revendication 1 et au moins un colorant ou pigment.

20 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un constituant choisi parmi les tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères et zwitterioniques, les polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, les synergistes de mousse, les stabilisants de mousse, les protéines, les épaississants, les opacifiants, les surgraissants, les conservateurs, les réducteurs, les oxydants, les solvants, les électrolytes, les propulseurs.

25 9. Composition cosmétique selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus de l'eau un solvant choisi parmi les alcools en C₁₋₆, les diols en C₂₋₆ et les éthers de glycol et d'alcools en C₁₋₆.

30 10. Procédé de traitement des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les cheveux une quantité appropriée d'une composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 9.