

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 732 904**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **95 04336**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : B 01 F 3/08, A 61 K 7/00/C 07 C 69/62

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 11.04.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 18.10.96 Bulletin 96/42.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PHILIPPE MICHEL, HENRION JEAN CHRISTOPHE, NICOLAS MORGANTINI LUC et DARDENNE AGNES.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : L'OREAL.

⑤4 EMULSION ET COMPOSITION COMPRENANT UN COMPOSE HYDROFLUOROCARBONE.

⑤7 L'invention a trait à une émulsion dont la phase grasse est essentiellement constituée d'un composé hydrofluorocarboné de formule  $R_F - C_2H_4 - O - CO - R_H$  ainsi qu'à une composition hygiénique, cosmétique, pharmaceutique ou alimentaire comprenant ladite émulsion.

FR 2 732 904 - A1



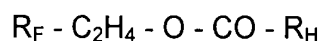
La présente invention se rapporte à une émulsion comprenant essentiellement en tant que phase grasse un composé hydrofluorocarboné de formule donnée. L'invention concerne également une composition comprenant ladite émulsion, notamment une composition cosmétique, hygiénique ou pharmaceutique.

5

Il est connu d'utiliser des perfluoropolyéthers notamment dans le domaine du nettoyage, de la protection et du maquillage de la peau ou des cheveux. Ces composés sont connus pour leur basse tension superficielle et leur facilité d'étalement, mais présentent une solubilité dans la plupart des fluides très réduite, excepté dans les fluides fluorés, ce qui rend très difficile leur formulation en cosmétique. Certains de ses composés, les perfluorométhylisopropyléthers, sont connus sous le nom de Fomblin HC, et sont commercialisés par MONTEFLUO. Il est connu, par le document FR 2 684 668, des composés hydrofluorocarbonés présentant une bonne solubilité notamment dans les solvants classiques. Toutefois, la stabilité thermodynamique des émulsions comprenant ces composés, notamment lorsqu'ils composent la totalité de la phase grasse, pourrait être améliorée.

La présente invention a pour but de proposer de nouveaux composés hydrofluorocarbonés qui peuvent être directement formulables en tant que phase grasse d'une émulsion, et qui permettent l'obtention d'une émulsion de qualité et de stabilité améliorée par rapport à l'état de la technique.

L'invention a donc pour objet une émulsion comprenant une phase grasse et une phase aqueuse, ladite phase grasse étant essentiellement constituée d'au moins un composé hydrofluorocarboné de formule (I) :



dans laquelle :  $R_F$  représente un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, perfluoré ayant de 4 à 20 atomes de carbone, et

$R_H$  représente un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 29 atomes de carbone.

Un autre objet de l'invention est une composition comprenant une émulsion telle que définie précédemment.

Encore un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un composé de formule (I) comme constituant essentiel de la phase grasse d'une émulsion.

On a en effet constaté que, de manière surprenante, le fait que la phase grasse comprenne essentiellement au moins un composé de formule (I), ou un mélange de composés de formule (I), pouvait permettre de stabiliser thermodynamiquement l'émulsion, dans le temps.

De plus, les émulsions obtenues possèdent les avantages liés à la présence de composés fluorés, tout en étant directement formulables, notamment dans en cosmétique ou dans les domaines hygiénique ou pharmaceutique.

- 5 Ainsi l'émulsion selon l'invention comprend une phase grasse constituée essentiellement d'au moins un composé de formule (I).  
Par 'constitué essentiellement', on entend dans la présente description que la phase grasse comprend le composé de formule (I) en tant qu'huile liquide unique, ledit composé représentant de préférence au moins 50% en poids de ladite
- 10 phase grasse; ladite phase grasse peut alors comprendre 0-50% d'additifs conventionnels lipophiles autres que les huiles. De préférence, le composé de formule (I), ou le mélange de ces composés représente au moins 75% en poids de la phase grasse.
- 15 Le radical  $R_F$  peut de préférence représenter un groupement alkyle perfluoré ayant de 4 à 10 atomes de carbone et le radical  $R_H$  un groupement alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 15 atomes de carbone.  
Parmi les composés de formule (I) utilisables dans l'émulsion selon l'invention, on peut citer l'hexanoate de 2-F-octyl éthyle, le 2-butyl-octanoate de 2'-F-hexyl
- 20 éthyle, le 2-éthyl-hexanoate de 2'-F-hexyl éthyle, le 2-décyl-tétradécanoate de 2'-F-octyl éthyle, l'octanoate de 2-F-hexyl éthyle, l'octanoate de 2-F-octyl éthyle, l'octadécanoate de 2-F-octyl éthyle, le docosanoate de 2-F-octyl éthyle et le décanoate de 2-F-octyl éthyle.
- 25 La phase grasse de l'émulsion selon l'invention peut donc comprendre des additifs liposolubles classiquement utilisés dans le domaine d'application, tels que les vitamines, les parfums, les acides gras, les lipides cireux et notamment les céramides.  
La phase aqueuse de l'émulsion selon l'invention peut comprendre également
- 30 des additifs hydrophiles classiquement utilisés, tels que le glycérol et l'urée.  
Le rapport phase aqueuse/phase huileuse dans l'émulsion peut être compris entre 9 et 0,1, de préférence entre 5 et 1,5. L'émulsion peut ainsi se présenter sous forme eau-dans-huile ou huile-dans-eau, voire sous la forme d'une émulsion multiple.
- 35 La présente invention se rapporte également à une composition cosmétique, hygiénique ou pharmaceutique, voire alimentaire, comprenant une émulsion selon l'invention.  
Ladite composition peut se présenter en particulier sous forme d'un gel, d'un lait
- 40 ou d'une crème.  
En particulier, elle peut se présenter sous la forme d'un produit destiné au maquillage et/ou au soin de la peau ou de matières kératiniques, ou encore sous la

forme d'un produit de coloration du cheveu ou d'un produit de protection solaire de la peau et/ou des matières kératiniques.

Le composé de formule (I) peut être présent, dans la composition, en une quantité allant de 0,01 à 60% en poids et de préférence de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition peut comprendre tout additif usuellement utilisé dans le domaine considéré, tel que les tensioactifs, les agents hydratants, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les filtres solaires, les agents de traitement, les agents anti-mousse, les parfums, les conservateurs, les agents antioxydants, les séquestrants, les agents de sapidité, les agents alcalinisants ou acidifiants, les charges et les pigments.

Le composé de formule (I) peut être préparé selon un procédé classique d'estérification qui consiste à mélanger, en milieu acide, de préférence en présence d'un solvant, un acide de formule  $R_H - COOH$  avec un alcool de formule  $R_F - C_2H_4 - OH$ , dans lesquels les radicaux  $R_H$  et  $R_F$  ont les mêmes significations que précédemment.

Un autre procédé d'estérification pour préparer le composé de formule (I) consiste à faire réagir un alcool de formule  $R_F - C_2H_4 - OH$  avec un dérivé activé de l'alcool de formule  $R_H - CO - Y$  dans lequel  $R_H$  a la même signification que précédemment, et  $Y$  représente un groupement activant, notamment de type halogène, résidu anhydride mixte ou symétrique, ou imidazole.

On va maintenant donner à titre d'illustration des exemples de préparation de composé selon l'invention ainsi que des exemples de composition comprenant un tel composé.

#### Exemple 1 : Préparation du 2-éthyl-hexanoate de 2-F-hexyl éthyle

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit 114,66 g de 2-F-hexyl éthanol et 43,2 g d'acide 2-éthyl-hexanoïque dans 850 ml de toluène en présence de 9g d'acide paratoluène sulfonique monohydraté.

Le mélange réactionnel est porté au reflux du solvant pendant 16 heures. On concentre la solution pour obtenir une huile qui est distillée pour obtenir 113 g de composé (rendement 77%).

L'analyse chimique du produit obtenu donne :

- Température d'ébullition : 115°C à 0,3 mbar
- Spectre RMN 13C : conforme à la structure attendue
- Spectre de masse : conforme à la structure attendue

- Analyse élémentaire :

	% C	% H	% F
Théorique	39,20	3,91	50,37
Calculé	39,23	3,81	50,42

5 **Exemple 2** : Préparation de l'octanoate de 2-F-hexyl éthyle

Dans un réacteur de 2 litres, on dissout 43,2 g d'acide octanoïque et 114,7 g de 2-F-hexyl éthanol dans 850 ml de toluène en présence de 9 g d'acide paratoluène sulfonique. On chauffe le mélange au reflux pendant 16 heures, puis on évapore le solvant pour obtenir une huile qui est reprise par 800 ml d'éthanol. Cette solution est agitée pendant 15 minutes en présence de 150 g de résine préalablement lavée à l'eau, d'un mélange 50/50 éthanol/eau, puis d'éthanol seul. On filtre la résine sur verre fritté, puis on évapore le solvant pour obtenir une huile qui est distillée sous vide pour fournir 110 g du produit (rendement 75%).

15

L'analyse chimique du produit obtenu donne :

- Température d'ébullition : 105°C à 0,4 mbar
- Spectre de masse : conforme à la structure attendue
- Analyse élémentaire :

20

	%C	%H	%F
Théorique	39,20	3,91	50,37
Calculé	39,31	3,97	50,67

**Exemple 3** : Préparation du 2-butyl-octanoate de 2-F-hexyl éthyle

25 Dans un réacteur de 1,5 litres, on introduit 76,44 g de 2-F-hexyl éthanol et 40g d'acide 2-butyl-octanoïque dans 850 ml de toluène en présence de 6g d'acide paratoluène sulfonique monohydraté.

Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 16 heures. On concentre la solution pour obtenir une huile qui est distillée pour obtenir le composé attendu (rendement 73%).

30

L'analyse chimique du produit obtenu donne :

- Température d'ébullition : 136 - 140°C à 0,6 mbar
- Spectre de masse : conforme à la structure attendue
- 35 - Spectre de RMN<sup>13</sup>C : conforme à la structure attendue

- Analyse élémentaire :

	%C	%H	%F
Théorique	43,96	4,98	45,20
Calculé	43,84	4,91	45,49

5 **Exemple 4** : Préparation de 2-décyl-tétradécanoate de 2-F-octyl éthyle

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit 69,6 g de 2-F-octyl éthanol et 46,8 g d'acide 2-décyl-tétradécanoïque dans 640 ml de toluène en présence de 4,49 g d'acide paratoluène sulfonique monohydraté.

10 Le mélange réactionnel est porté au reflux du solvant pendant 16 heures. On évapore le solvant pour obtenir une huile qui précipite par ajout de 500 ml d'éthanol. Le solide obtenu est filtré et lavé 2 fois à l'éthanol. Après séchage sous pression réduite, on obtient 78 g d'un solide blanc (rendement 76%).

15 L'analyse chimique du produit obtenu donne :

- Température de fusion : 43°C
- Spectre de masse : conforme à la structure attendue
- Spectre de RMN <sup>13</sup>C : conforme à la structure attendue

	%C	%H	%F
Théorique	50,12	6,31	39,64
Calculé	50,06	6,26	39,64

20

**Exemple 5** : Préparation de l'octadécanoate de 2-F-octyl éthyle

25 Dans un ballon de 1 litre, on dissout 69,6 g de 2-F-octyl éthanol dans 200 ml de tétrahydrofurane, puis on additionne 12,64 g de pyridine. On refroidit la solution à 5°C et sous agitation on verse en 30 minutes 45,38 g de chlorure de stéaryle dans 100 ml de tétrahydrofurane. Puis on laisse revenir la température à l'ambiante et on laisse agiter pendant 1 heure.

30 On concentre le mélange et on précipite le produit attendu par ajout de 500 ml d'éthanol. On filtre le solide obtenu qui est lavé et recristallisé dans l'éthanol. Après séchage sous pression réduite, on obtient 58 g d'un solide blanc (rendement 53%).

L'analyse du produit obtenu donne :

- 35
- Température de fusion : 40°C
  - Spectre de masse : conforme à la structure attendue

- Analyse élémentaire :

	%C	%H	%F
Théorique	46,03	5,38	44,21
Calculé	46,44	5,42	43,53

5 **Exemple 6** : Préparation de l'hexanoate de 2-F-octyl éthyle

Dans un réacteur de 2 litres, on dissout 34,8 g d'acide hexanoïque et 146,16 g de 2-F-octyl éthanol dans 850 ml de toluène en présence de 9 g d'acide paratoluène sulfonique. On chauffe le mélange au reflux pendant 36 heures, puis on évapore le solvant pour obtenir une huile qui est reprise par 600 ml d'éthanol. Cette solution est agitée pendant 15 minutes en présence de 150g de résine préalablement lavée avec de l'eau, d'un mélange 50/50 éthanol/ eau, puis d'éthanol seul. On filtre la résine sur verre fritté puis on évapore le solvant pour obtenir une huile qui est distillée sous pression réduite pour fournir 143 g (0,254 mole) de l'ester attendu (rendement 85%).

L'analyse chimique du produit obtenu donne :

- Température d'ébullition : 107/112°C à 0,4 mbar
- Spectre de masse : conforme à la structure attendue
- 20 - Spectre de RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C : conforme à la structure attendue
- Analyse élémentaire

	%C	%H	%f
Théorique	34,18	2,69	57,44
Calculé	34,12	2,73	57,59

25 **Exemple 7** : Préparation du docosanoate de 2-F-octyl éthyle

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit 97,44 g de 2-F-octyl éthanol et 68 g d'acide docosanoïque dans 800 ml de toluène en présence de 6 g d'acide paratoluène sulfonique monohydraté.

30 Le mélange réactionnel est porté au reflux du solvant pendant 24 heures. On évapore le solvant pour obtenir une cire qui est recristallisée dans l'éthanol absolu. On obtient finalement 132,2 g d'un solide blanc (rendement 84%).

L'analyse chimique du produit obtenu donne :

- 35 - Température de fusion : 70,6°C
- Spectre de masse : conforme à la structure attendue
- Spectre de RMN<sup>13</sup>C : conforme à la structure attendue

- Analyse élémentaire :

	%C	%H	%F
Théorique	48,86	6,02	41,05
Calculé	49,02	6,01	40,81

5 Exemple 8 : exemple d'émulsion

On prépare une émulsion comprenant (% en poids):

- . Composé de l'exemple 1 50 %
- . Emulsionnant (polymère constitué de 80% d'acide méthacrylique et  
10 de 20% de méthacrylate de lauryle neutralisé à 80%) 1 %
- . Eau qsp 100 %

L'émulsion obtenue se présente sous forme visqueuse, opaque, homogène et opalescente. La taille des globules est d'environ 0,5 µm.

15 Exemple 9 : exemple d'émulsion

On prépare une émulsion comprenant (% en poids):

- . Composé de l'exemple 2 50 %
- . Emulsionnant (polymère constitué de 80% d'acide méthacrylique et  
20 de 20% de méthacrylate de lauryle neutralisé à 80%) 1 %
- . Eau qsp 100 %

L'émulsion obtenue se présente sous forme visqueuse, opaque, homogène et opalescente. La taille des globules est d'environ 0,5 µm.

25 Exemple 10 : exemple comparatif

Cet exemple consiste à comparer la stabilité d'une émulsion selon l'invention (exemple 8) avec une émulsion de l'art antérieur (FR 2 684 668) ayant la composition suivante (% en poids) :

- 30 . 1-(2'-F-hexyléthylthio) 3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol 50 %
- . Emulsionnant (polymère constitué de 80% d'acide méthacrylique et  
de 20% de méthacrylate de lauryle neutralisé à 80%) 1 %
- . Eau qsp 100 %

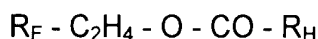
La stabilité de l'émulsion selon l'invention est nettement supérieure comparée à  
35 celle de l'émulsion de l'état de la technique.

En effet, l'émulsion selon l'invention reste stable pendant plus de 20 jours, lors d'une conservation à 20 °C, alors que l'émulsion selon l'état de la technique ne reste stable qu'environ 15 jours; on observe ensuite une démixtion de l'émulsion.



## REVENDEICATIONS

- 5 1. Emulsion comprenant une phase grasse et une phase aqueuse, caractérisée en ce que la phase grasse est essentiellement constituée d'au moins un composé hydrofluorocarboné de formule (I) :



10

dans laquelle :  $R_F$  représente un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, perfluoré ayant de 4 à 20 atomes de carbone,

$R_H$  représente un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 29 atomes de carbone.

15

2. Emulsion selon la revendication 1, dans laquelle la phase grasse comprend en tant que seule huile un composé de formule (I) ou un mélange de ces composés.

3. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé de formule (I), ou le mélange de ces composés, représente au moins 50% en poids de la phase grasse.

4. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé de formule (I), ou le mélange de ces composés, représente au moins 75% en poids de la phase grasse.

5. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle  $R_F$  représente un groupement alkyle perfluoré ayant de 4 à 10 atomes de carbone et/ou  $R_H$  représente un groupement alkyle ayant de 1 à 15 atomes de carbone.

30

6. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé est choisi parmi l'hexanoate de 2-F-octyl éthyle, le 2-butyl-octanoate de 2'-F-hexyl éthyle, le 2-éthyl-hexanoate de 2'-F-hexyl éthyle, le 2-décyl-tétradécanoate de 2'-F-octyl éthyle, l'octanoate de 2-F-hexyl éthyle, l'octanoate de 2-F-octyl éthyle, l'octadécanoate de 2-F-octyl éthyle, le docosanoate de 2-F-octyl éthyle et le décanoate de 2-F-octyl éthyle.

35

7. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse comprend en outre au moins un additif liposoluble de préférence choisi parmi les vitamines, les parfums, les acides gras, les lipides, les céramides.

40

8. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le rapport phase aqueuse/phase huileuse est compris entre 9 et 0,1, de préférence entre 5 et 1,5.
- 5 9. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme eau-dans-huile ou huile-dans-eau, ou sous la forme d'une émulsion multiple.
- 10 10. Composition cosmétique, hygiénique, pharmaceutique ou alimentaire, caractérisée en ce qu'elle comprend une émulsion selon l'une des revendications précédentes.
- 15 11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle le composé de formule (I) est présent, seul ou en mélange, en une quantité allant de 0,01 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20 12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle le composé de formule (I) est présent, seul ou en mélange, en une quantité allant de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 13. Composition selon l'une des revendications 10 à 12, se présentant sous la forme d'un produit destiné au maquillage et/ou au soin de la peau ou de matières kératiniques, ou sous la forme d'un produit de coloration du cheveu ou d'un produit de protection solaire de la peau et/ou des matières kératiniques.
14. Utilisation d'un composé de formule (I) comme constituant essentiel de la phase grasse d'une émulsion.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 609 132 (L'OREAL) *Abrégé* *Revendication 3* ---	1
A	EP-A-0 609 131 (L'OREAL) *Abrégé* *Page 9: sub b* ---	1
A	EP-A-0 629 394 (L'OREAL) *Abrégé* *Page 4: formule 7* ---	1
A	EP-A-0 595 683 (L'OREAL) *Abrégé* *Page 6: formule 7* ---	1
D,A	WO-A-93 11103 (L'OREAL) *Abrégé* & FR-A-2 684 668 (L'OREAL) -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
22 Décembre 1995		Luyten, H
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  I : cité pour d'autres raisons  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)