

Brevet N° **8 4 6 0 8** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du **26 janvier 1983**
 Titre délivré : **24 OCT. 1984**



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Royale, 75008 Paris, (1)
 France, représentée par Monsieur Charles Munchen, conseil en
 brevets à Luxembourg, 11a, boulevard Prince-Henri, agissant (2)
 en qualité de mandataire,

dépose(nt) ce vingt-six janvier 1983 quatre-vingt-trois (3)

à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Compositions cosmétiques contenant des essences naturelles
et des dérivés du benzylidène camphre". (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Paris, France le 24 janvier 1983

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. // planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 26 janvier 1983,

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

(5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) // déposée(s) en (7) //

le // (8)

au nom de // (9)

élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

11a, boulevard Prince-Henri (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées. — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (11)

Le mandataire

Charles Munchen

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

26 janvier 1983

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

2.4672

2299/82 - FB/MB

Société anonyme dite : L'OREAL

Compositions cosmétiques contenant des essences naturelles et des dérivés du
benzylidène camphre.

Invention de

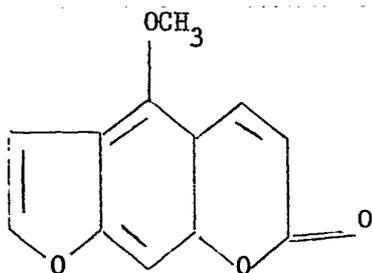
.....

CP

Compositions cosmétiques contenant des essences naturelles et des dérivés du benzylidène camphre.

La présente invention concerne des compositions cosmétiques contenant des essences naturelles et des dérivés du benzylidène camphre.

On sait depuis fort longtemps que les essences naturelles comme l'essence de bergamote et l'essence de citron, contenues dans divers cosmétiques, parfums et eaux de toilette, sont impliquées dans certains accidents cutanés qui se manifestent par des érythèmes violents, des lésions eczématiformes, suivis de pigmentations rémanentes irrégulières. Ces réactions cutanées nécessitant l'exposition à la lumière ultraviolette sont appelées "réactions phototoxiques". Les composés responsables de cette phototoxicité sont des furocoumarines, le représentant principal de cette famille dans l'essence de bergamote étant le bergaptène ou 5-méthoxy furocoumarine ou encore 5-méthoxy psoralène de formule :



Ce composé, ainsi que la plupart des furocoumarines linéaires telles que la furocoumarine elle-même et la 8-méthoxy furocoumarine par exemple, est phototoxique. La 5-méthoxy furocoumarine est responsable des réactions cutanées dès la concentration de 10 ppm, ce qui explique que pour éviter tout risque d'accident cutané, on évite généralement d'utiliser plus de 0,1 à 0,3% d'essence de bergamote sur la peau, cette dernière contenant 3000 à 7500 ppm de 5-méthoxy furocoumarine.

Ceci montre l'intérêt d'éliminer les furocoumarines des essences naturelles comme l'essence de bergamote et l'essence de citron pour préserver la santé des personnes amenées à utiliser des produits cosmétiques parfumés avec de telles essences.

Compte tenu de l'importance économique des essences naturelles, des méthodes de détoxification ont été proposées, notamment pour l'essence de

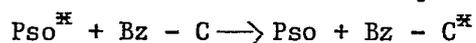
bergamote qui est utilisée en cosmétique non seulement pour ses qualités olfactives, mais également pour ses propriétés accélératrices de la pigmentation de la peau décrites en particulier dans les demandes de brevet français n° 2.360.301 et 2.409.751. Ces méthodes utilisent une distillation sous vide de la fraction volatile des essences de bergamote; le résidu de distillation est ensuite saponifié par la potasse alcoolique pour transformer les furocoumarines en dérivés d'acide cinnamique par ouverture de la fonction lactone, puis extrait par un hydrocarbure après évaporation de l'alcool; la solution d'extraction est neutralisée par lavage à l'eau, et le résidu obtenu après évaporation du solvant est incorporé à la fraction volatile.

Les essences de bergamote traitées par ce procédé contenant 40 ppm ou moins de 5-méthoxy furocoumarine sont très peu phototoxiques comme le montre la publication de J. Girard et al. dans "Parfums, cosmétiques, arômes" n° 38, avril-mai 1981, pages 39-44. Cependant, de telles méthodes de détoxification des essences naturelles sont lourdes et coûteuses et présentent l'inconvénient de modifier notablement les qualités olfactives des essences traitées.

On a donc recherché un autre moyen pour détoxifier les essences naturelles en supprimant l'effet toxique dû aux furocoumarines.

On sait que lors de l'absorption de la lumière ultraviolette, les furocoumarines sont excitées électriquement. C'est le niveau excité triplet qui est l'état précurseur de toutes les réactions photobiologiques connues.

Or, la demanderesse a observé que, de manière tout à fait surprenante, certains dérivés du benzylidène camphre sont capables de désactiver le niveau triplet des furocoumarines selon l'équation :



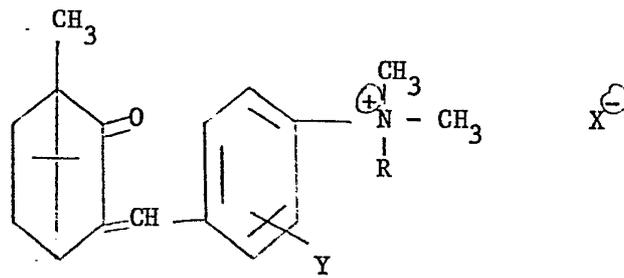
Pso signifiant psoralène et Bz - C le dérivé de benzylidène camphre.

Il en résulte une molécule de furocoumarine dans l'état fondamental non excité et une molécule de dérivé de benzylidène-camphre excitée qui se désactive ensuite sans aucune autre réaction qu'une isomérisation E - Z purement intramoléculaire :



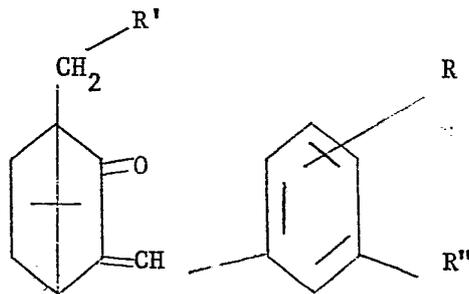
Ces dérivés de benzylidène camphre sont les suivants :

- le p-méthylbenzylidène-camphre
- les dérivés du benzylidène-camphre comportant un radical ammonium quaternaire sur le noyau benzénique en position para par rapport au radical bornylidène selon le brevet français n° 2.199.971, ayant pour formule :

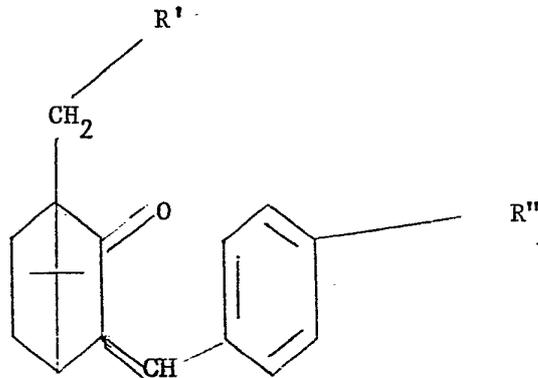


dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle comportant 1 à 12 atomes de carbone,
- Y représente un halogène, un groupe méthyle ou un atome d'hydrogène,
- X⁻ représente un halogénure, un arylsulfonate, un alkylsulfonate, un camphosulfonate ou un alkylsulfate;
- les dérivés du benzylidène-camphre sulfonés sur le radical méthyle en position 10 du camphre ou en position 3' ou 4' sur le noyau benzénique selon les brevets français n° 2.236.515 et 2.282.426, ayant respectivement pour formules :

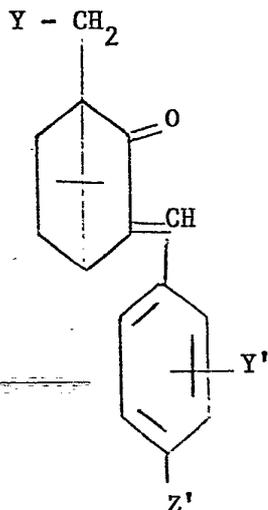


dans laquelle R désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, tel que Cl ou F, un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone; R' et R'' désignent chacun un atome d'hydrogène, un radical -SO₃M dans lequel M désigne H, un groupement ammonium organique, ou un métal, l'un au moins des radicaux R' et R'' n'ayant pas la valeur H, et



dans laquelle R' désigne un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{SO}_3\text{M}$ et R'' désigne SO_3M dans lequel M désigne H, un groupement ammonium organique ou un métal;

- les dérivés du p-méthylbenzylidène-camphre substitués sur le groupe p-méthyle selon les brevets français n° 2.383.904, 2.402.647 et 2.421.878 ayant respectivement pour formules :



dans laquelle Y et Y' désignent H ou SO_3H et les sels correspondants avec les bases organiques ou minérales, l'un au moins des radicaux Y et Y' ayant la valeur H;

Z' désigne les groupements $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{CHR}'\text{R}'$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOR}''$ avec $\text{R} = -\text{OR}_4$, $-\text{OCOR}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}''$,

R_1 et $\text{R}_2 = \text{H}$, alkyle en C_{1-18} , hydroxyalkyle ou bien ils forment ensemble avec l'atome d'azote un hétérocycle tel que morpholine, pipéridine, pyrrolidine, pipérazine, N-méthyl-pipérazine, N-phénylpipérazine,

$\text{R}_3 =$ alkyle inférieur en C_{1-4} ou hydroxyalkyle,

$\text{R}_4 = \text{H}$, alkyle, polyoxyéthylène, aryle substitué ou non,

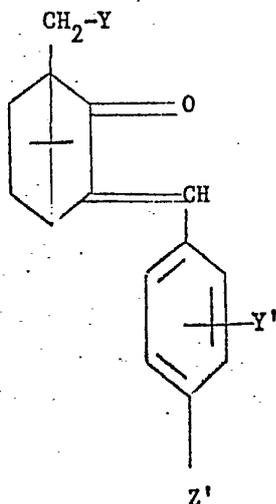
$\text{R}_5 =$ alkyle, alkényle, aryle, hétérocycle aromatique ou non contenant 5 à 6 chaînons,

$\text{R}_6 = \text{H}$, alkyle, carboxyalkyle, aminoalkyle, hydroxyalkyle, aryle, alanyl-3,

$\text{R}' = -\text{OR}'_4$ ou $-\text{SR}'_6$ dans lesquels R'_4 et R'_6 peuvent avoir respectivement les mêmes valeurs que R_4 et R_6 , excepté la valeur hydrogène,

$\text{R}'' =$ hydrogène ou alkyle;

ou bien



dans laquelle Y désigne H ou SO_3H et les sels correspondants avec les bases organiques ou minérales, Y' désigne H;

Z' désigne les groupements $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{CHR}'_1$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOR}''$ avec $\text{R} = -\text{OR}_4$,

R_1 et $\text{R}_2 = \text{H}$, alkyle en C_{1-18} , hydroxyalkyle ou bien ils forment ensemble avec l'atome d'azote un hétérocycle tel que morpholine, pipéridine, pyrrolidine, pipérazine, N-méthyl-pipérazine, N-phénylpipérazine;

$\text{R}_3 =$ alkyle inférieur en C_{1-4} , hydroxyalkyle ou sulfonatopropyle;

$\text{R}_4 = \text{H}$, alkyle, polyoxyéthylène, aryle substitué ou non, menthylé, dialkyl-aminoalkyle;

$\text{R}_5 =$ alkyle, alkényle, aryle, hétérocycle aromatique ou non contenant 5 à 6 chaînons;

$\text{R}_6 = \text{H}$, alkyle, carboxyalkyle, aminoalkyle, hydroxyalkyle, aryle, alanyl-3;

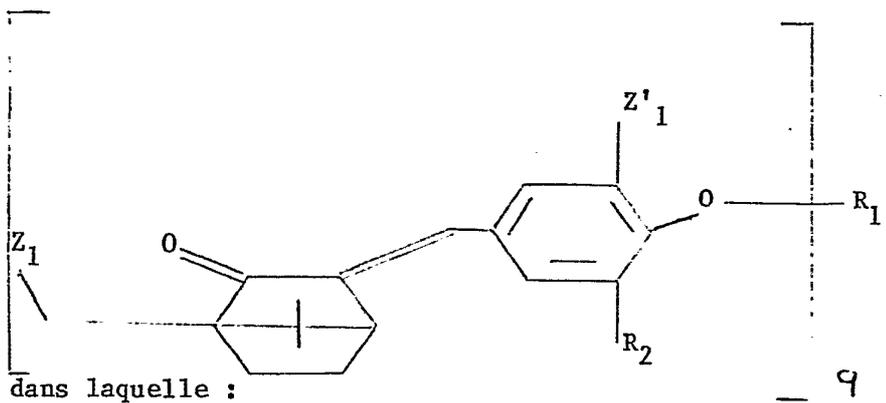
$\text{R}' = -\text{OR}'_4$ ou $-\text{SR}'_6$ dans lesquels R'_4 et R'_6 peuvent avoir respectivement les mêmes valeurs que R_4 et R_6 , excepté les valeurs hydrogène, polyoxyéthylène, hydroxyalkyle, alanyl-3 et aryle;

$\text{R}'' =$ hydrogène ou alkyle;

- Les 3-p-oxybenzylidène 2-bornanones du brevet français n° 2.430.938

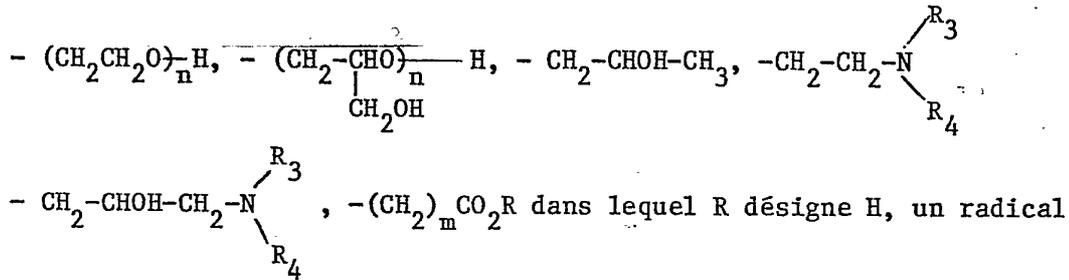
ayant pour formule :

* $-\text{OCOR}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}''$,

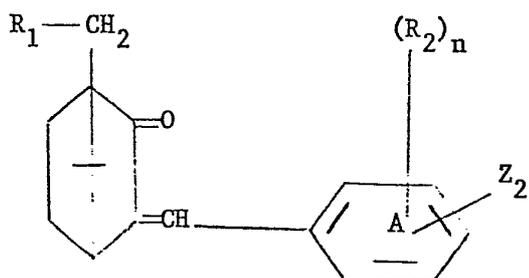


dans laquelle :

Z_1 et Z'_1 désignent respectivement un atome d'hydrogène ou un radical SO_3H , ou un sel de cet acide sulfonique avec une base minérale ou organique, l'un au moins des deux radicaux Z_1 ou Z'_1 représentant un atome d'hydrogène;
 R_1 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement ramifié contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical alkényle contenant 3 à 18 atomes de carbone, un radical



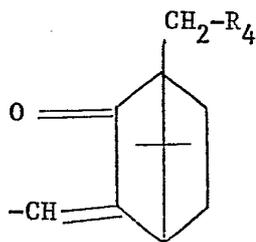
alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone, - $(CH_2)_3-SO_3H$ ou un sel de cet acide avec une base organique ou minérale, ou encore un radical divalent - $(CH_2)_m$ ou - $CH_2-CHOH-CH_2$; m ayant les valeurs 1 à 10, n les valeurs 1 à 6; R_3 et R_4 représentant chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle éventuellement ramifié ou hydroxylé ou bien formant ensemble un hétérocycle aminoaliphatique avec l'atome d'azote, R_2 désigne un atome d'hydrogène, un radical alcoxy contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou bien un radical divalent -O- relié au radical R_1 lorsque celui-ci est également divalent
 q désigne 1 ou 2, étant entendu que lorsque q a la valeur 2, R_1 est un radical divalent et que lorsque R_1 désigne hydrogène, R_2 désigne également hydrogène; et en outre lorsque R_2 désigne alcoxy, R_1 peut également désigner méthyle;
 - les benzylidène camphres décrits dans la demande de brevet français 82 10 425 ayant pour formule :



dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical $-SO_3^{\oplus} M^{\ominus}$ où M désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupement $N(R_3)_4$, R_3 désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1 à C_4 ,

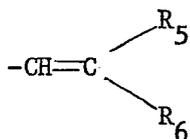
R_2 désigne un radical alkyle en C_1 à C_4 linéaire ou ramifié ou un radical alcoxy en C_1 à C_4 , n étant un nombre entier allant de 0 à 4; étant entendu que la ou les positions qui ne possèdent pas de groupement R_2 sont occupées par des atomes d'hydrogène;

Z_2 représente un groupement



dans lequel R_4 a les mêmes significations que R_1 et peut être égal à R_1 ou différent de R_1

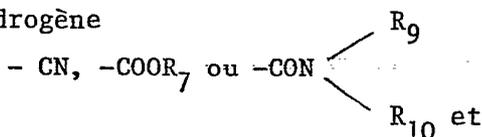
ou bien un groupement



dans lequel

R_5 désigne un atome d'hydrogène

un groupement



R_6 désigne un groupement $-COOR_8$ ou $-CON$



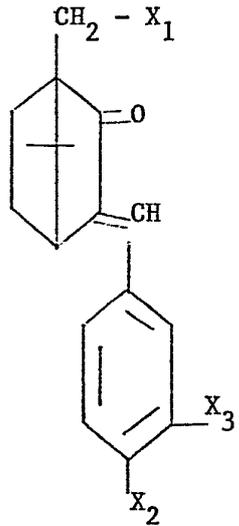
R_7 et R_8 , identiques ou différents, étant des radicaux alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aralkyle contenant au maximum 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par des groupes hydroxy, alcoxy, amine ou ammonium quaternaire,

R_9 et R_{10} identiques ou différents, désignant un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aralkyle contenant au maximum 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par des groupes hydroxy, alcoxy, amine ou ammonium quaternaire,

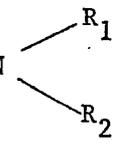
ou bien lorsque R_5 désigne un atome d'hydrogène, R_6 peut aussi représenter un radical $-COO^{\ominus}M^{\oplus}$, M étant défini comme ci-dessus,

les deux radicaux méthylidène camphre d'une part et Z_2 d'autre part étant fixés sur le noyau aromatique A soit en position méta, soit en position para l'un par rapport à l'autre;

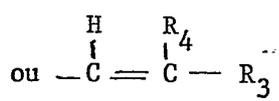
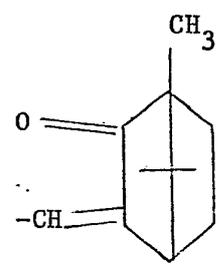
les sulfonamides dérivés du benzylidène camphre décrits dans la demande de brevet luxembourgeois n° 84 264 ayant pour formule :



dans laquelle X_1 désigne un atome d'hydrogène ou le radical Y;
 X_2 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 ou un radical Y ou Z;
 X_3 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 ou un radical Y ou Z;
ou bien X_2 et X_3 forment ensemble un groupement alkylènedioxy dans lequel le groupe alkylène contient 1 ou 2 atomes de carbone;

Y désigne le groupement $-SO_2-N$  dans lequel

R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;
 R_2 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, cycloalkyle, aryle ou aralkyle, ces différents radicaux en C_1-C_{20} pouvant être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy, alcoxy ou dialkyl-amino;
 R_1 et R_2 ne pouvant désigner simultanément un atome d'hydrogène;
Z désigne un groupement



dans lequel

R_3 désigne un atome d'hydrogène, un groupe $-CN$ ou $-COR_5$ et

R_4 désigne un groupe $-COR_6$,

R_5 et R_6 , identiques ou différents, étant des groupements alcoxy ou alkyl-amino en C_1-C_{20} ;

à la condition que l'un des symboles X_1 , X_2 et X_3 soit différent des deux autres et que

a) quand X_1 désigne un atome d'hydrogène

X_2 et X_3 soient différents entre eux et ne puissent pas prendre la valeur Z, l'un des deux ayant obligatoirement la valeur Y;

b) quand X_1 a la valeur Y

X_2 et X_3 soient différents de Y et ne puissent pas prendre simultanément la valeur Z.

Les essais réalisés par la demanderesse ont montré qu'une concentration de dérivé de benzylidène camphre tel que défini ci-dessus voisine de 4.10^{-3} mole par litre était suffisante pour désactiver 80% des molécules de furocoumarines excitées. Dans ces conditions, l'activité phototoxique d'une solution contenant des furocoumarines et 4.10^{-3} mole par litre de dérivé de benzylidène camphre serait 5 fois inférieure à l'activité phototoxique d'une solution identique en l'absence de dérivé benzylidène camphre.

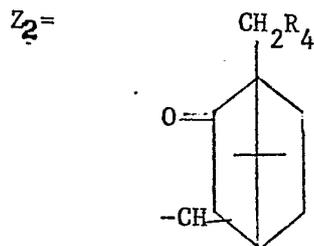
La présente invention a donc pour objet de diminuer la phototoxicité des furocoumarines contenues dans les essences naturelles par addition d'au moins l'un des dérivés de benzylidène camphre définis ci-dessus, qui ont la propriété de capter l'énergie d'excitation électronique des furocoumarines et de la dégrader sous forme d'énergie calorifique après isomérisation.

La présente invention vise une composition cosmétique contenant une dose phototoxique de furocoumarine et au moins un dérivé de benzylidène camphre choisi parmi les composés ci-dessus.

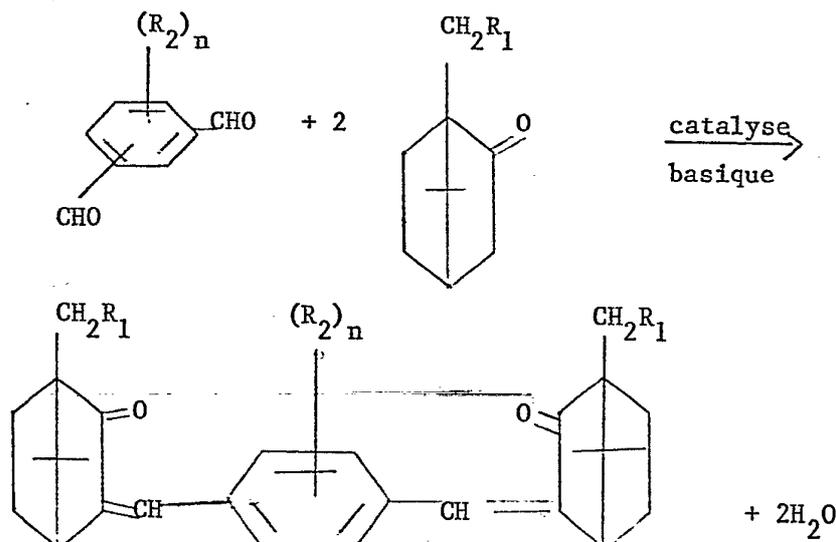
Une dose phototoxique peut être définie comme étant égale à au moins 10 ppm.

Les benzylidène camphres décrits dans la demande de brevet français n° 82 10 425 sont préparés selon les procédés suivants qui diffèrent selon qu'il s'agit de composés symétriques ou de composés asymétriques.

1 - Procédé de préparation des composés symétriques
dans lesquels :



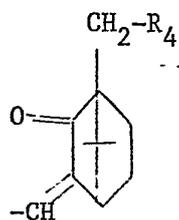
et $R_1 = R_4$



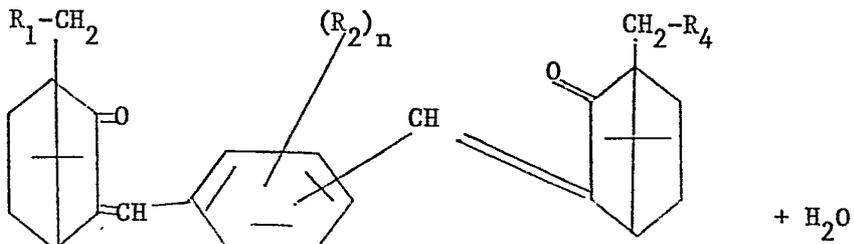
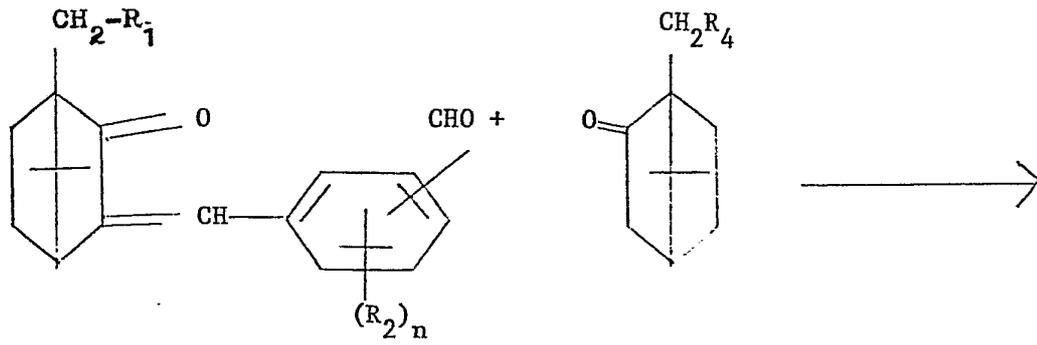
Ce type de réaction peut se faire dans un solvant anhydre, de préférence aprotique, en présence d'une base organique telle qu'un alcoolate alcalin ou d'une base minérale comme un amidure ou un hydrure alcalin, en éliminant l'eau formée. Dans certains cas, il est également possible de travailler dans un solvant non miscible à l'eau en présence de solutions aqueuses de soude ou de potasse.

2 - Procédé général de préparation des composés symétriques et asymétriques

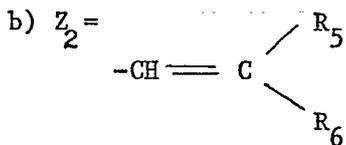
a) $Z_2 =$



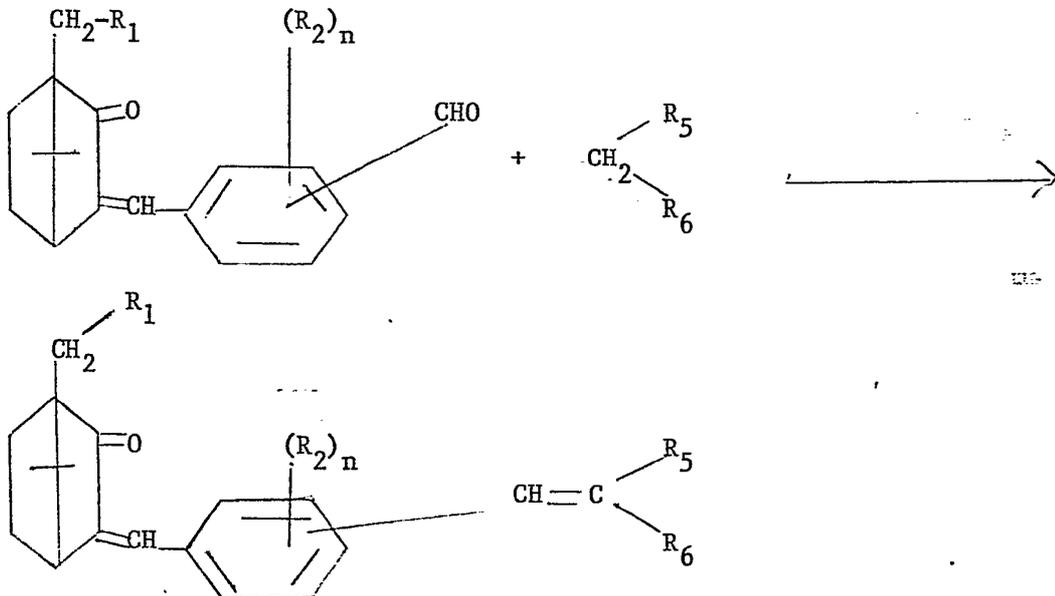
R_4 étant égal à R_1 ou différent de R_1



La réaction peut être conduite dans des conditions identiques à celles décrites pour le procédé (1).



Le schéma réactionnel utilisé est le suivant :



Il correspond à la formation classique d'un dérivé d'acide cinnamique à partir d'un aldéhyde aromatique.

Les sulfonamides dérivés du benzylidène camphre décrits dans la demande de brevet luxembourgeois n° 84 264 sont préparés par un procédé en deux étapes utilisant comme produit de départ l'acide sulfonique correspondant aux sulfonamides recherchés, ou son sel alcalin.

La première étape consiste à préparer le chlorure de sulfonyle en faisant réagir l'acide sulfonique de départ ou son sel alcalin avec le pentachlorure de phosphore ou le chlorure de thionyle en présence éventuellement d'un solvant inerte tel que les solvants chlorés.

Dans une seconde étape, on fait réagir une amine primaire

ou secondaire $\text{H-N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ dans laquelle R_1 et R_2 ont les significations

précitées, sur le chlorure de sulfonyle, en présence d'une base minérale ou organique pour capter l'acide chlorhydrique qui se forme, en présence éventuellement d'un solvant inerte tel que les solvants chlorés.

Selon la valeur de X_1 , l'acide sulfonique de départ peut être obtenu de la manière suivante :

a) lorsque X_1 désigne un atome d'hydrogène

L'acide sulfonique de départ est préparé comme décrit dans les brevets français 2.282.426 et 2.236.515, dans la demande de brevet français 2.237.882 et dans la demande de brevet français 2.430.938, c'est-à-dire que l'on fait réagir, selon la méthode de Haller, un aldéhyde aromatique sur le sel sodique du camphre dans un solvant anhydre et l'on effectue ensuite la sulfonation à l'aide de H_2SO_4 concentré, d'oléum ou d'acide chlorosulfonique.

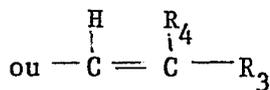
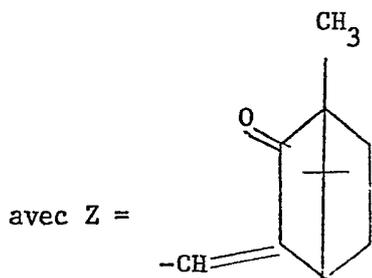
b) lorsque X_1 a la valeur Y

Il faut distinguer deux cas :

1°) X_2 et X_3 sont différents de Y et de Z et désignent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy inférieur en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

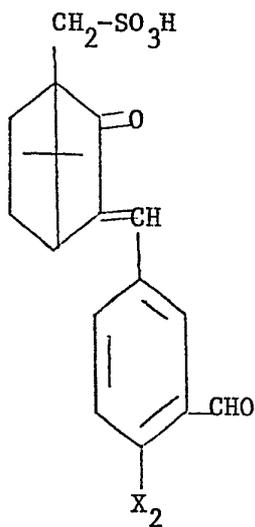
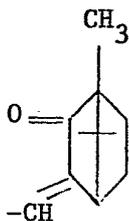
Dans ce cas, l'acide sulfonique de départ est préparé comme indiqué dans le brevet français 2.282.426, dans la demande de brevet français 2.237.882, et dans la demande de brevet français 2.430.938, c'est-à-dire que l'on fait réagir un aldéhyde aromatique sur l'acide camphosulfonique en présence d'une base forte comme le méthylate de sodium.

2°) X_2 ou X_3 a la valeur Z

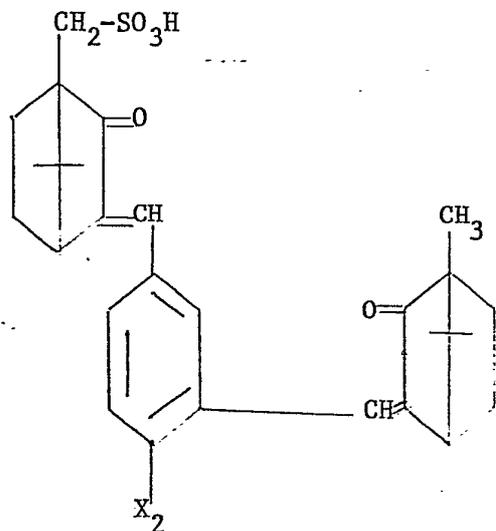
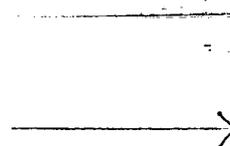
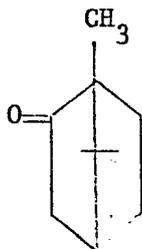


L'acide sulfonique de départ est préparé selon le schéma réactionnel suivant :

α) - si X₃ = Z =



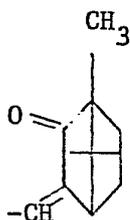
+



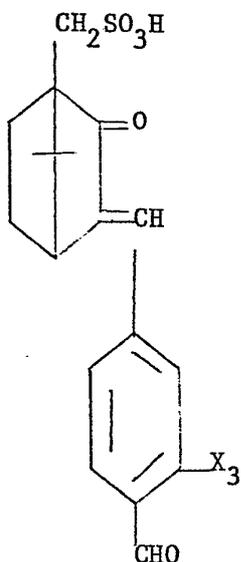
+H₂O



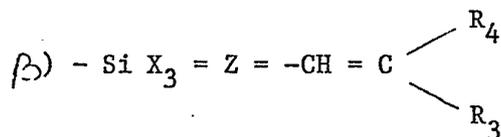
- si $X_2 = Z =$



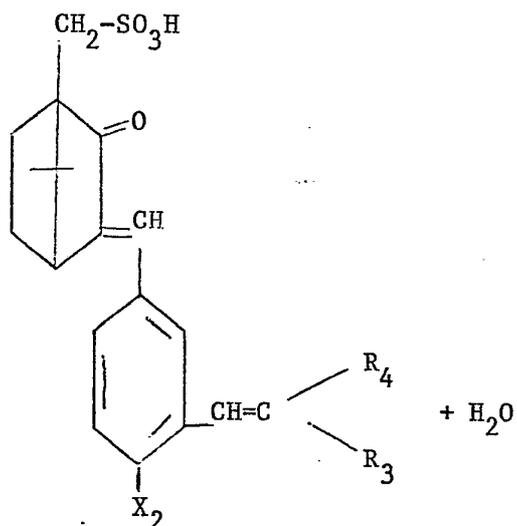
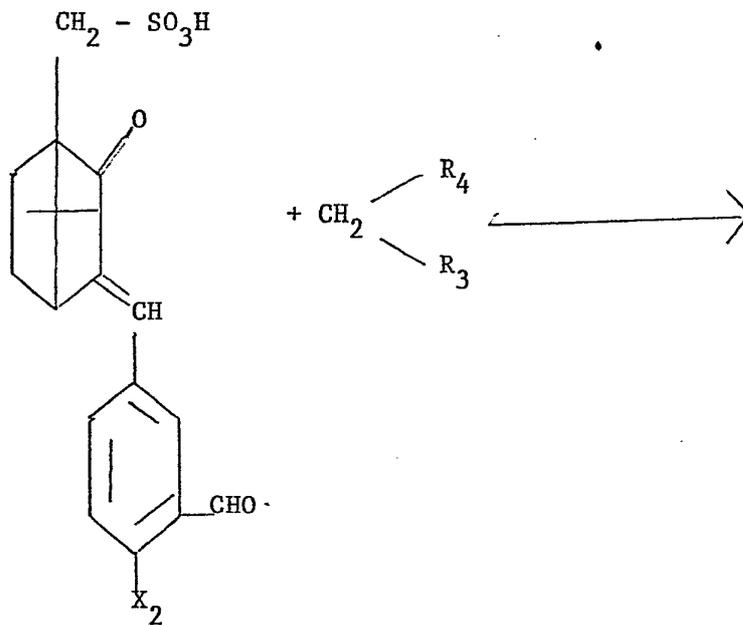
on applique le même procédé que ci-dessus en utilisant comme composé intermédiaire celui de formule :



Ce type de réaction peut se faire dans un solvant anhydre, de préférence aprotique, en présence d'une base organique telle qu'un alcoolate alcalin ou d'une base minérale comme un amidure ou un hydrure alcalin, en éliminant l'eau formée. Dans certains cas, il est également possible de travailler dans un solvant non miscible à l'eau en présence de solutions aqueuses de soude ou de potasse.

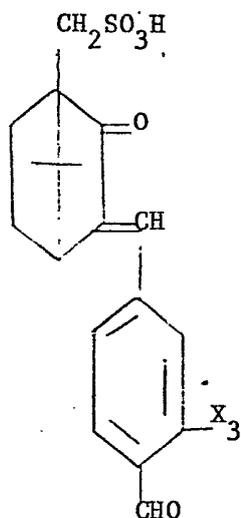


L'acide sulfonique de départ est préparé selon le schéma réactionnel suivant :



- si $\text{X}_2 = \text{Z} = -\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$,

on applique le même procédé que ci-dessus en utilisant comme composé intermédiaire celui de formule :



Il correspond à la formation classique d'un dérivé d'acide cinnamique à partir d'un aldéhyde aromatique et d'un dérivé d'acide malonique.

A titre de dérivés de benzylidène camphre particulièrement préférés utilisés selon l'invention, on peut citer : le méthylsulfate de 4-(2-oxo-3-bornylidène)méthyl/phényl triméthylammonium, le p-méthyl benzylidène camphre, l'acide p-dibenzylidène 3'-camphre 3-campho 10-sulfonique, le N-(2-éthylhexyl) 3-benzylidène 10-camphosulfonamide, le 4-(2'-carboxyéthyl acrylate d'éthyle) benzylidène camphre, l'acide 3-(2-oxo-3-bornylidène méthyl)-benzène sulfonique, l'acide 2-méthyl-5-(2-oxo-3-bornylidène méthyl) benzène sulfonique, l'acide 3-benzylidène-2-oxo-10-bornane sulfonique ainsi que leurs sels.

La composition cosmétique selon l'invention contient généralement 0,01 à 2% et de préférence 0,1 à 1% en poids de dérivé de benzylidène camphre par rapport au poids total de la composition. Elle contient des essences naturelles telles que l'essence de bergamote et l'essence de citron.

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous les formes les plus diverses habituellement utilisées en cosmétique et notamment sous forme de solution, lotion, émulsion telle qu'une crème ou un lait, gel ou être conditionnée en aérosol ou en bâtonnet solide.

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques usuels tels que des épaisissants, des adoucissants, des humectants, des surgraissants, des émoullients, des mouillants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des huiles, des cires, des colorants et/ou des pigments ayant pour fonction

de colorer la composition elle-même ou la peau, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

Comme solvant de solubilisation pour le dérivé de benzylidène camphre, on peut utiliser une huile, une cire, un mono-alcool, un polyol ou leurs mélanges. Les monoalcools ou polyols particulièrement préférés sont l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol ou la glycérine.

Une forme de réalisation de l'invention est une émulsion sous forme de crème ou de lait comprenant en plus du dérivé de benzylidène camphre susmentionné et une essence naturelle constituant le parfum, des alcools gras, des alcools gras éthoxylés, des esters d'acides gras ou des triglycérides d'acides gras, des acides gras, de la lanoline, des huiles naturelles et synthétiques, des cires, en présence d'eau.

Une autre forme de réalisation est constituée de lotions telles que les lotions oléoalcooliques à base d'alcools inférieurs tels que l'éthanol ou de glycols tels que le propylèneglycol et/ou de polyols tels que la glycérine, et d'esters d'acides gras ou de triglycérides d'acides gras.

La composition cosmétique de l'invention peut également être un gel oléoalcoolique comprenant un ou plusieurs alcools inférieurs tels que l'éthanol, le propylèneglycol ou la glycérine et un épaississant tel que la silice, en présence d'huile.

La composition cosmétique selon l'invention peut aussi se présenter sous forme de crème ou de mousse à raser. Elle contient alors généralement des savons, additionnés éventuellement d'acides gras et d'adouçissants tels que la glycérine. Lorsqu'elle se présente sous forme de mousse, elle peut contenir des stabilisateurs de mousse et est conditionnée dans un dispositif aérosol en présence de gaz propulseurs suivant des techniques bien connues.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs suivants.



EXEMPLE 1CREME HYDRATANTE PARFUMEE

Essence naturelle contenant 30% d'essence de bergamote	1,6 g
p-méthyl benzyliidène camphre	0,1 g
Alcool cétylstéarylique + alcool oléocétylique oxyéthyl- léné avec 25 moles d'oxyde d'éthylène	7 g
Monostéarate de glycérol	2 g
Huile de vaseline	15 g
Diméthylpolysiloxane	1,5 g
Alcool cétylique	1,5 g
Glycérine	20 g
Conservateurs	0,3 g
Eau distillée	q.s.p. 100 g

Cette émulsion est réalisée selon les techniques classiques. Le p-méthyl benzyliidène camphre est dissous dans la phase grasse vers 80-85°C; on verse sous vive agitation, la phase grasse dans la phase aqueuse contenant les composants hydrosolubles chauffée à 85°. Après 10 minutes d'agitation vive, on laisse refroidir sous agitation modérée; vers 40°C on ajoute l'essence naturelle et on laisse revenir l'émulsion à température ambiante.

Cette crème a une teneur de 17 ppm en 5-méthoxy psoralène.

EXEMPLE 2LAIT PARFUME POUR LE CORPS

Essence naturelle contenant 50% d'essence de bergamote	1,2 g
Méthylsulfate de 4-[(2-oxo-3-bornylidène)méthyl]phényl triméthylammonium	0,3 g
Alcool cétylstéarylique + alcool oléocétylique oxyéthyléné à 25 moles d'oxyde d'éthylène	5 g
Huile de vaseline	6 g
Myristate d'isopropyle	3 g
Huile de silicone	1 g
Alcool cétylique	1 g
Conservateurs	0,2 g
Eau déminéralisée stérile	q.s.p. 100 g

L'émulsion est préparée d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1; dans ce cas le méthylsulfate de 4-[(2-oxo-3-bornylidène)méthyl]phényl triméthylammonium est dissous dans la phase aqueuse.



Le méthylsulfate de 4-[(2-oxo-3-bornylidène)méthyl]phényl triméthylammonium peut être remplacé par 0,3 g de sel de diéthanolamine de l'acide 3-(2-oxo-3-bornylidène méthyl)benzène sulfonique.

Ce lait a une teneur de 20,4 ppm en 5-méthoxy psoralène.

EXEMPLE 3

HUILE PARFUMÉE POUR LE CORPS

Essence naturelle contenant 5% d'essence de bergamote	8 g
N-(2-éthylhexyl)3-benzylidène 10-camphosulfonamide	0,3 g
Ethanol à 96°	43,5 g
Triglycérides d'acides gras en C ₈ -C ₁₂ q.s.p.	100 g

Cette huile a une teneur de 14 ppm en 5-méthoxy psoralène.

EXEMPLE 4

CREME A RASER

Essence naturelle contenant 50% d'essence de bergamote	1,5 g
p-méthyl benzylidène camphre	0,2 g
Acide stéarique	25 g
Huile de coco	8 g
Huile d'olive	2 g
Alcool cétylique	1 g
Sorbitol	3,5 g
Hydroxyde de potassium à 42°Bé (7,3N)	18 g
Hydroxyde de sodium à 42°Bé (9,5N)	2,5 g
Eau q.s.p.	100 g

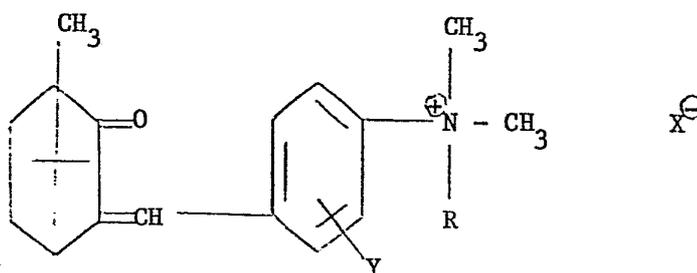
Cette crème a une teneur de 26,25 ppm en 5-méthoxy psoralène.



REVENDICATIONS

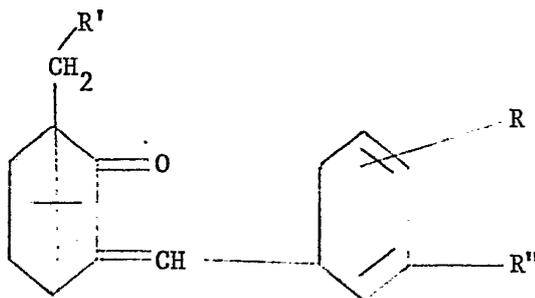
1. Composition cosmétique comprenant une essence naturelle contenant des furocoumarines, caractérisée par le fait qu'elle contient une dose phototoxique de furocoumarine et au moins un dérivé de benzylidène camphre choisi parmi :

- le p-méthyl benzylidène camphre;
- les dérivés de benzylidène-camphre comportant un radical ammonium quaternaire sur le noyau benzénique en position para par rapport au radical bornylidène de formule :

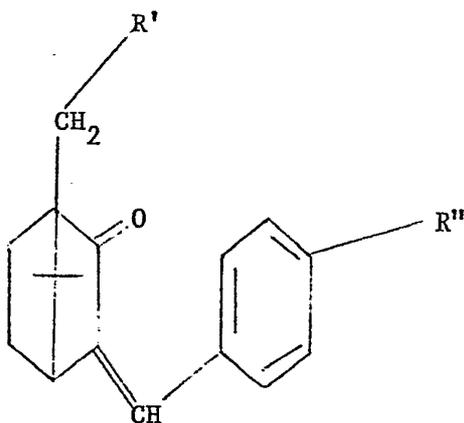


dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle comportant 1 à 12 atomes de carbone, Y représente un halogène, un groupe méthyle ou un atome d'hydrogène, X^{\ominus} représente un halogénure, un arylsulfonate, un alkylsulfonate, un camphosulfonate ou un alkylsulfate;

- les dérivés de benzylidène camphre sulfonés sur le radical méthyle en position 10 du camphre ou en position 3' ou 4' sur le noyau benzénique de formules :

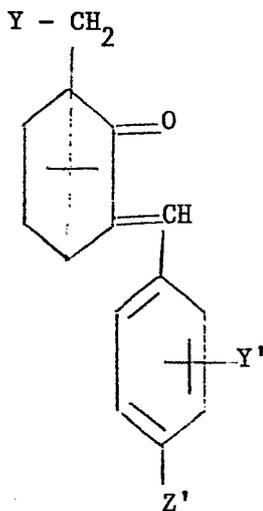


dans laquelle R désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, tel que Cl ou F, un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone; R' et R'' désignent chacun un atome d'hydrogène, un radical $-SO_3M$ dans lequel M désigne H, un groupement ammonium organique, ou un métal, l'un au moins des radicaux R' et R'' n'ayant pas la valeur H ou



dans laquelle R' désigne un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{SO}_3\text{M}$ et R'' désigne SO_3M dans lequel M désigne H, un groupement ammonium organique ou un métal,

- les dérivés de p-méthylbenzylidène camphre substitués sur le groupe p-méthyle, de formule :



dans laquelle Y et Y' désignent H ou SO_3H et les sels correspondants avec les bases organiques ou minérales, l'un au moins des radicaux Y et Y' ayant la valeur H;

Z' désigne les groupements $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{CHR}'\text{R}'$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOR}''$ avec $\text{R} = -\text{OR}_4$, $-\text{OCOR}_5$, $-\text{SR}_6$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}''$,

R_1 et $\text{R}_2 = \text{H}$, alkyle en C_{1-18} , hydroxyalkyle ou bien ils forment ensemble avec l'atome d'azote un hétérocycle tel que morpholine, pipéridine, pyrrolidine, pipérazine, N-méthyl-pipérazine, N-phénylpipérazine,

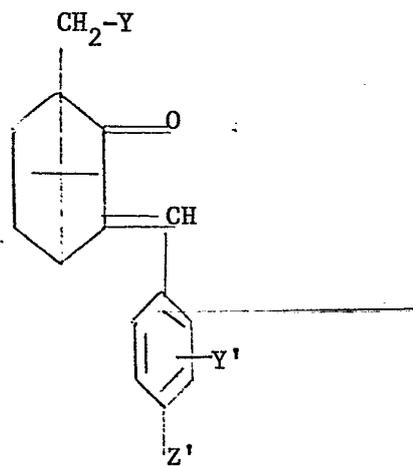
R_3 = alkyle inférieur en C_{1-4} ou hydroxyalkyle,

R_4 = H, alkyle, polyoxyéthylène, aryle substitué ou non,

R_5 = alkyle, alkényle, aryle, hétérocycle aromatique ou non contenant 5 à 6 chaînons, R_6 = H, alkyle, carboxyalkyle, aminoalkyle, hydroxyalkyle, aryle, alanyl-3,

$R' = -OR'_4$ ou $-SR'_6$ dans lesquels R'_4 et R'_6 peuvent avoir respectivement les mêmes valeurs que R_4 et R_6 , excepté la valeur hydrogène,

$R'' =$ hydrogène ou alkyle; ou



dans laquelle Y désigne H ou SO_3H et les sels correspondants avec les bases organiques ou minérales, Y' désigne H;

Z' désigne les groupements $-CH_2I$, $-CH_2R$, $-CHR'R'$, $-CHO$, $-COOR''$ avec $R = -OR_4$, $-OCOR_5$, $-SR_6$, $-CN$, $-COOR''$,

R_1 et $R_2 =$ H, alkyle en C_{1-18} , hydroxyalkyle ou bien ils forment ensemble avec l'atome d'azote un hétérocycle tel que morpholine, pipéridine, pyrrolidine, pipérazine, N-méthyl-pipérazine, N-phénylpipérazine;

$R_3 =$ alkyle inférieur en C_{1-4} , hydroxyalkyle ou sulfonatopropyle;

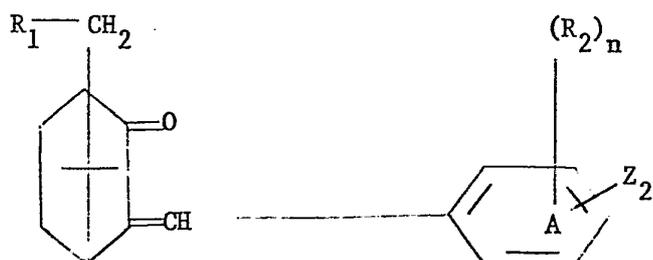
$R_4 =$ H, alkyle, polyoxyéthylène, aryle substitué ou non, menthyle, dialkylaminoalkyle;

$R_5 =$ alkyle, alkényle, aryle, hétérocycle aromatique ou non contenant 5 à 6 chaînons;

$R_6 =$ H, alkyle, carboxyalkyle, aminoalkyle, hydroxyalkyle, aryle, alanyl-3;

$R' = -OR'_4$ ou $-SR'_6$ dans lesquels R'_4 et R'_6 peuvent avoir respectivement les mêmes valeurs que R_4 et R_6 , excepté les valeurs hydrogène, polyoxyéthylène, hydroxyalkyle, alanyl-3 et aryle;

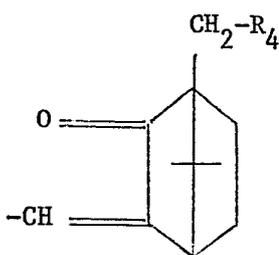
$R'' =$ hydrogène ou alkyle;



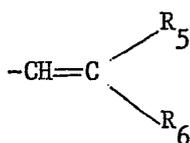
dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{SO}_3^{\oplus}\text{M}$ où M désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupement $\text{N}(\text{R}_3)_4$, R_3 désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1 à C_4 ;

R_2 désigne un radical alkyle en C_1 à C_4 linéaire ou ramifié ou un radical alcoxy en C_1 à C_4 , n étant un nombre entier allant de 0 à 4, étant entendu que la ou les positions qui ne possèdent pas de groupement R_2 sont occupées par des atomes d'hydrogène;

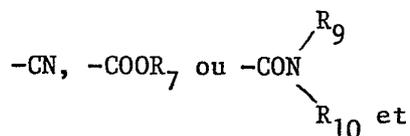
Z_2 représente un groupement



dans lequel R_4 a les mêmes significations que R_1 et peut être égal à R_1 ou différent de R_1 ou bien un groupement



R_5 désigne un atome d'hydrogène, un groupement



R_6 désigne un groupement $-\text{COOR}_8$ ou $-\text{CON}$



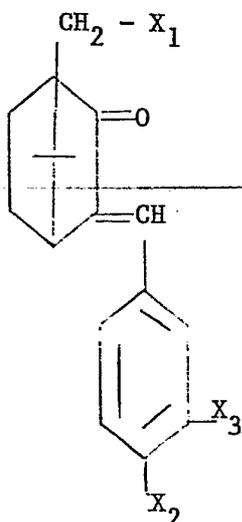
R_7 et R_8 identiques ou différents, étant des radicaux alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aralkyle contenant au maximum 20 atomes de carbone éventuellement substitués par des groupes hydroxy, alcoxy, amine ou ammonium quaternaire,

R_9 et R_{10} identiques ou différents, désignant un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aralkyle contenant au maximum 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par des groupes hydroxy, alcoxy, amine ou ammonium quaternaire,

ou bien lorsque R_5 désigne un atome d'hydrogène, R_6 peut aussi représenter un radical $-\text{COO}^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$, M étant défini comme ci-dessus,

les deux radicaux méthylidène camphre d'une part et Z_2 d'autre part étant fixés sur le noyau aromatique A soit en position méta, soit en position para l'un par rapport à l'autre;

- les sulfonamides dérivés de 3-benzylidène camphre de formule :

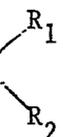


dans laquelle X_1 désigne un atome d'hydrogène ou le radical Y;

X_2 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 ou un radical Y ou Z;

X_3 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ou alcoxy en C_1-C_4 ou un radical Y ou Z;

ou bien X_2 et X_3 forment ensemble un groupement alkylène dioxy dans lequel le groupe alkylène contient 1 ou 2 atomes de carbone;

Y désigne le groupement $-\text{SO}_2-\text{N}$  dans lequel

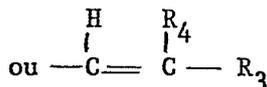
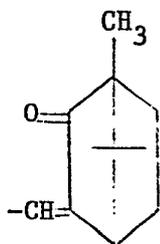
R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;

R_2 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, cycloalkyle, aryle ou aralkyle, ces différents radicaux en C_1-C_{20}

pouvant être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy, alcoxy ou dialkyl-amino;

R_1 et R_2 ne pouvant désigner simultanément un atome d'hydrogène;

Z désigne un groupement



dans lequel R_3 désigne un atome d'hydrogène, un groupe $-\text{CN}$ ou $-\text{COR}_5$ et R_4 désigne un groupe $-\text{COR}_6$,

R_5 et R_6 identiques ou différents, étant des groupements alcoxy ou alkylamino en C_1-C_{20} ;

à la condition que l'un des symboles X_1 , X_2 et X_3 soit différent des deux autres et que

- a) quand X_1 désigne un atome d'hydrogène, X_2 et X_3 soient différents entre eux et ne puissent pas prendre la valeur Z, l'un des deux ayant obligatoirement la valeur Y;
- b) quand X_1 a la valeur Y, X_2 et X_3 soient différents de Y et ne puissent pas prendre simultanément la valeur Z.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le dérivé de benzylidène camphre est choisi parmi le p-méthyl benzylidène camphre, le méthylsulfate de 4-[2-oxo-3-bornylidène]méthyl)phényl triméthylammonium, l'acide p-dibenzylidène 3'-camphre 3-campho 10-sulfonique, le N-(2-éthyl hexyl) 3-benzylidène-10-camphosulfonamide, le 4-(2'-carboxyéthyl-acrylate d'éthyle)benzylidène camphre, l'acide 3-(2-oxo-3-bornylidène méthyl)benzène sulfonique, l'acide 2-méthyl 5-(2-oxo-3-bornylidène méthyl)benzène sulfonique, l'acide 3-benzylidène 2-oxo 10-bornane sulfonique, ainsi que leurs sels.

3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'essence naturelle est l'essence de bergamote ou l'essence de citron.

4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,01 à 2% et de préférence 0,1

à 1% en poids de dérivé de benzylidène camphre par rapport au poids total de la composition.

5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de solution, lotion, émulsion telle qu'une crème ou un lait, gel, ou est conditionnée en aérosol ou en bâtonnet solide.

6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient des adjuvants cosmétiques usuels tels que des épaississants, des surgraissants, des émoullients, des mouillants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des huiles, des cires, des colorants et/ou des pigments.

7. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle constitue une crème ou un lait comprenant en outre des alcools gras, des alcools gras éthoxylés, des esters d'acides gras ou des triglycérides d'acides gras, des acides gras, de la lanoline, des huiles naturelles et synthétiques, des cires en présence d'eau.

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle constitue une lotion oléoalcoolique à base d'alcools inférieurs tels que l'éthanol, ou de glycols tels que le propylèneglycol et/ou de polyols tels que la glycérine et d'esters d'acides gras ou de triglycérides d'acides gras.

9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle constitue un gel oléoalcoolique comprenant en outre un ou plusieurs alcools inférieurs tels que l'éthanol, le propylèneglycol ou la glycérine et un épaississant tel que la silice, en présence d'huile.

10. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle constitue une crème ou mousse à raser comprenant en outre des savons additionnés éventuellement d'acides gras, d'adouçissants tels que la glycérine et de stabilisateurs de mousse.

Dessins : planches

.....30..... pages dont1..... page de garde

.....20..... pages de description

.....8..... pages de revendications

.....1..... abrégé descriptif

Luxembourg, le 26 JAN. 1983

Le mandataire :

Charles Munchen
Charles Munchen

2299/82 - FB/MB

ABREGE

Compositions cosmétiques contenant des essences naturelles et des dérivés du benzylidène camphre.

La présente invention concerne une composition cosmétique comprenant une essence naturelle contenant une dose phototoxique de furocoumarine et 0,01 à 2% en poids d'au moins un dérivé de benzylidènecamphre choisi parmi le p-méthyl benzylidène camphre, les dérivés de benzylidène camphre comportant un radical ammonium quaternaire sur le noyau benzénique en position para par rapport au radical bornylidène, les dérivés de benzylidène camphre sulfonés sur le radical méthyle en position 10 du camphre ou en position 3' ou 4' sur le noyau benzénique, les dérivés de p-méthylbenzylidène camphre substitués sur le groupe p-méthyle, les 3-p-oxybenzylidène 2-bornanones, les dibenzylidène camphres éventuellement sulfonés en position 10 du camphre, les dérivés d'acide (3-méthylidène camphre)cinnamique ou les 3-benzylidène camphre sulfonamides.

Le dérivé de benzylidène camphre a pour effet de désactiver les furocoumarines excitées par le rayonnement UV et de diminuer leur phototoxicité.

