



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005953A3

NUMERO DE DEPOT : 08700896

Classif. Internat. : A61K C11D

Date de délivrance le : 05 Avril 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 11 Aout 1987 à 15H35 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
Park Avenue 300, NEW YORK, N.Y.(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)s par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue Colonel Bourg
108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR RETIRER UN AGENT DE TRAITEMENT DE CHEVEUX COMPORTANT LEDIT AGENT DE TRAITEMENT ET COMPOSITION DE NETTOYAGE CAPILLAIRE POUR SA MISE EN OEUVRE.

INVENTEUR(S) : Robbins Clarence, River Road 309, Piscataway, N.J. (US); Reich Charles, Karsey Street 257, Highland Park, N.J. (US)

PRIORITE(S) 12.08.86 US USA 895764

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Avril 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CLAPEPE
Secrétaire d'Administration

Procédé pour retirer un agent de traitement de cheveux comportant ledit agent de traitement et composition de nettoyage capillaire pour sa mise en oeuvre

5 Dans cette description, les termes: déceth (1-5) sulfate, laureth (0-5) sulfate, etc., sont utilisés pour désigner le sel neutralisé de l'hémi-ester avec l'acide sulfurique produit par la réaction du décanol, de l'alcool laurylique, etc., avec en moyenne de 1 à 5 ou de 0 à 5 moles d'oxyde d'éthylène. Les termes: décyl monoéthoxy sulfate et lauryl diéthoxy sulfate sont utilisés pour désigner les composés à peu près purs.

10 On utilise souvent des compositions de traitement ou de conditionnement capillaire après un shampooing afin de rendre les cheveux plus souples et de faciliter à la fois la coiffure à l'état humide et à sec. Bien que l'on ait utilisé une grande variété d'ingrédients pour le traitement, les tensio-actifs cationiques font partie des produits les plus couramment utilisés, les sels de monoalkyl (C_{12} - C_{18}) ammonium quaternaire étant présents dans la plupart des produits de traitement capillaires courants.

15 De manière spécifique, les compositions de traitement qui utilisent l'agent de traitement du type monoalkyl quaternaire (C_{12} - C_{18}), contient de 1 à 6% en poids de l'agent de traitement quaternaire. Cet agent de traitement est efficace dans la mesure où il est adsorbé par les cheveux. En revanche, dans la mesure où une interaction a lieu entre les cheveux et le monoalkyl ammonium quaternaire servant d'agent de traitement, on a remarqué que l'agent de traitement n'est fréquemment pas entièrement retiré quand les cheveux subissent ensuite un shampooing. La rétention de l'agent de traitement donne aux cheveux un aspect terne, c'est-à-dire non-brillant et cela peut également rendre les cheveux sous tenue et moins souples. De manière plus spécifique, on a découvert

20

25

30

35

que les shampoings contenant du lauryl sulfate et/ou du laureth (1-5) sulfate comme détergent, les détergents principaux dans la plupart des shampoings, ne retirent pas complètement des cheveux les agents de traitement du type monoalkyl ($C_{12}-C_{18}$) ammonium quaternaire. De plus, on a découvert que les détergents du type lauryl et/ou laureth (1-5) sulfate, se combinent avec les agents de traitement du type monoalkyl ($C_{12}-C_{18}$) ammonium quaternaire pour former un complexe insoluble dans l'eau qui peut être formé sur les cheveux au cours de shampoings et d'applications d'un agent de traitement répétés. En outre, on n'a remarqué aucun brevet relatif à un shampoing dans lequel la longueur de la chaîne du groupe alkyle sur les détergents anioniques du type alkyl sulfate et alketh (1-5) sulfate, contient en moyenne moins de 12 atomes de carbone.

Lors du passage en revue des brevets de la littérature pour rechercher des alternatives aux shampoings contenant un sel de lauryl sulfate ou de laureth (1-5) sulfate comme détergent principal, on a retenu le brevet US-A-3 775 349. Ce brevet confirme le fait que la longueur de chaîne optimum pour les détergents anioniques du type alketh (0-5) sulfate, est de 12 atomes de carbone et qu'une répartition spécifique de ces détergents qui sont à base d'alcools de coco coupés en deux, consiste en 2% de décyl, 66% de dodécyl, 23% de tétradécyl et 9% d'hexadécyl sulfate. L'invention décrite dans le brevet US-A-3 775 349 est basée sur la découverte du fait que le pouvoir moussant lors du lavage de vaisselle avec des alketh en $C_{10}-C_{16}$ (0-6) sulfates dans de l'eau dure, est amélioré quand on les utilise en combinaison avec un lauryl diméthyl amine oxyde comme agent de renforcement du pouvoir moussant

(détergent: amine oxyde, 5:1) à une concentration de 0,45% si de 10% à 50%, de préférence de 15% à 40% en poids de déceth (3) sulfate, sont présents dans la préparation. Dans de l'eau douce, la présence d'un
5 déceth (3) sulfate n'apporte aucun avantage quand il est présent en des quantités allant jusqu'à 35% en poids, mais le pouvoir moussant est ensuite affecté de manière nuisible en chutant à 50% par rapport à la préparation standard pour le lavage de vaisselle
10 quand 63% en poids de déceth (3) sulfates, sont présents. Puisque le pouvoir moussant des compositions de ce document, représentait de 70% à 89% du pouvoir d'un détergent standard pour le lavage de la vaisselle, ce brevet déconseille l'utilisation
15 de détergents à base d'alketh (1-5) sulfate contenant plus de 40% en poids des déceth (3) sulfates correspondants.

On a remarqué comme autre brevet, le brevet US-A-4 024 078 qui décrit des compositions de détergents
20 liquides qui sont efficaces pour nettoyer sur de la vaisselle des salissures alimentaires séchées, et contenant de 10% à 80%, de préférence de 15% à 60% en poids d'un mélange de décyl éthoxy et d'isopropoxy
sulfates dans lequel au moins 20% desdits sulfates,
25 sont mono-alkoxylés. Le tableau II de ce brevet à pour but de montrer que le décyl monoéthoxy sulfate nettoie mieux que les di-, tri-, tétra-éthoxy sulfates ainsi que les sulfates non-éthoxylés d'alcool décylque quand on l'utilise dans une
30 préparation contenant en poids, 25% d'alkyl sulfate, 4% de coco glycéryl éther sulfonate de sodium, 5% de coco diméthyl amine oxyde et le reste d'eau, mais l'écart-type de 0,6 entre les résultats de nettoyage, montre qu'il n'y a aucune différence notable entre
35 les résultats de nettoyage obtenus. Les valeurs de

nettoyage indiquées montrent que le décyl monoéthoxy sulfate s'est avéré être aussi efficace que le dodécyl sulfate et le tridécyl sulfate est moins efficace que le undécyl sulfate. En outre, les résultats de nettoyage mentionnés, suggèrent qu'un mélange de dodécyl polyéthoxy sulfate contenant des parties égales de composés à 0, 1, 2, 3 et 4 groupes éthoxy, ont une meilleure efficacité de nettoyage que le même mélange de décyl polyéthoxy sulfate. Ainsi, le tableau II suggère que la préparation décrite contenant du décyl monoéthoxy sulfate pur, est mieux nettoyante que la même préparation contenant par exemple du dodécyl monoéthoxy sulfate ou du décyl diéthoxy sulfate.

Le tableau IV du brevet montre que la préparation du tableau II contenant du décyl monoéthoxy sulfate, a un moins bon pouvoir moussant à la fois dans de l'eau dure et de l'eau douce que la même préparation contenant du dodécyl monoéthoxy sulfate, et que différents mélanges de 10 à 30% de décyl monoéthoxy sulfate et de 90 à 70% de dodécyl monoéthoxy sulfate dans ladite préparation, ont à peu près le même pouvoir moussant que le dodécyl monoéthoxy sulfate. De plus, le tableau III montre que la même préparation contenant du décyl triéthoxy sulfate, a un moins bon pouvoir moussant que ladite préparation contenant du dodécyl triéthoxy sulfate. Ainsi, ce brevet fait état du fait qu'une préparation liquide contenant du décyl monoéthoxy sulfate, est efficace pour retirer des verres un mélange de lait blanc et de sauce (en anglais: "French's gravy"), et que la même préparation contenant un mélange de 10 à 30% en poids de déceth (1-3) sulfate et de 90 à 70% de dodéceth (1-3) sulfate, a un pouvoir nettoyant et moussant comparable au dodécyl triéthoxy sulfate.

Compte tenu des brevets US-A-4 024 078 et US-A-3 775 349, on a découvert de manière surprenante qu'une composition de nettoyage capillaire comprenant un alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfate comme détergent principal, était plus efficace que le dodécyl sulfate ou le dodéceth (1-5) sulfate comme tensio-actif pour retirer des cheveux un agent de traitement du type mono alkyl en $C_{12}-C_{18}$ ammonium quaternaire constituant une salissure différente des salissures qui sont normalement éliminées par les compositions liquides de lavage de vaisselle.

Comme cela a été indiqué ci-dessus, la présente invention reside principalement dans la découverte du fait que des compositions de nettoyage capillaire contenant un sel d'alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfate comme détergent principal, ledit sulfate étant préparé en sulfatant et en neutralisant le produit de condensation d'un alcanol en C_6-C_{10} avec en moyenne d'une à cinq moles d'oxyde d'éthylène et représentant également au moins 75% en poids des détergents anioniques présents, sont efficaces pour retirer des cheveux un agent de traitement du type mono alkyl en $C_{12}-C_{18}$ ammonium quaternaire. Ainsi, la présente invention est relative à un procédé pour retirer l'agent de traitement du type mono-alkyl ammonium quaternaire des cheveux, et aux compositions de nettoyage capillaire destinées à être utilisées dans le procédé de la présente invention.

La présente invention est également relative à un procédé pour retirer des cheveux, des complexes préalablement formés entre des anions de lauryl sulfate et/ou de laureth (1-5) sulfate et des cations de mono-alkyl en $C_{12}-C_{18}$ ammonium quaternaire.

De manière plus générale, la présente invention est relative à un procédé pour retirer un agent de

traitement capillaire du type mono-alkyl en C_{12} - C_{18} ammonium quaternaire de cheveux sur lesquels est présent ledit agent de traitement, comprenant les étapes consistant (a) à laver lesdits cheveux

5 comportant ledit agent de traitement avec une quantité efficace d'une composition de nettoyage capillaire contenant comme détergent principal, un sel soluble dans l'eau d'alketh en C_6 - C_{10} (1-5) sulfate, ledit sulfate étant préparé en sulfatant et

10 en neutralisant le produit de condensation d'un alcanol en C_6 - C_{10} avec en moyenne de une à cinq moles d'oxyde d'éthylène et représentant au moins 75% en poids par rapport au poids total des détergents anioniques présents; et (b) à rincer les cheveux

15 lavés avec de l'eau pour retirer ladite composition de nettoyage capillaire.

Selon un aspect préféré, le procédé comprend une répétition des étapes a et b en utilisant une composition de nettoyage capillaire dans laquelle le

20 sel principal d'alketh (1-5) sulfate, contient de 8 à 10 atomes de carbone dans le groupe alkyle et il contient moins de 17% en poids de sel de décyl monoéthoxy sulfate. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition de nettoyage

25 capillaire comprend de 15% à 30% en poids dudit sel d'alketh sulfate dans un milieu aqueux et ledit alkyl sulfate se présente sous la forme d'un mélange d'un produit de condensation sulfaté et neutralisé d'alcanol décylique avec une mole d'oxyde d'éthylène,

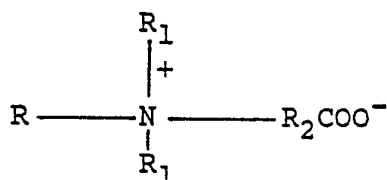
30 et d'un produit de condensation sulfaté et neutralisé d'alcanol décylique avec 3 moles d'oxyde d'éthylène, lesdits alcanols contenant au moins 80% en poids de groupes alkyle en C_{10} .

La présente invention a également pour objet une

35 composition de nettoyage capillaire destinée à être

utilisée dans le procédé de l'invention, consistant essentiellement en 5% à 50% en poids d'un sel soluble dans l'eau d'alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate comme détergent principal, ledit sulfate étant préparé en sulfatant et en neutralisant le produit de condensation d'un alcanol en C₆-C₁₀ avec en moyenne de 1 à 5 moles d'oxyde d'éthylène et contenant moins de 17% en poids de sel de décyl monoéthoxy sulfate et représentant au moins 75% en poids par rapport au poids total des détergents anioniques présents; et en 50% à 95% en poids d'un véhicule cosmétique compatible non toxique.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition de nettoyage capillaire consiste essentiellement en 8% à 40% en poids d'un sel d'alketh en C₈-C₁₀ (1-5) sulfate dans un milieu aqueux qui contient en plus, un ingrédient choisit parmi de 1% à 8% en poids d'un détergent zwitterionique de formule:



dans laquelle R représente un groupe alkyle en C₈-C₁₈ ou alcanamido en C₈-C₁₈, alkyle en C₂-C₃, R₁ représente un groupe alkyle en C₁-C₃ et R₂ un groupe alkylène ou hydroxyalkylène en C₁-C₄, un sel d'alketh en C₁₂-C₁₅ (1-5) sulfate ou un sel d'oléfine en C₁₀-C₁₈ sulfonate, la proportion dudit sel d'alketh en C₁₂-C₁₅ (1-5) sulfate ou dudit sel d'oléfine en C₁₀-C₁₈ sulfonate étant inférieure à 25% en poids par rapport à la totalité des détergents anioniques présents; en 0,5% à 6% en poids d'un alcanolamide en C₂-C₃ d'un acide alcanolique en C₈-C₁₈; et les mélanges de ceux-ci.

L'ingrédient de détergence principal qui est utilisé dans le procédé et dans la composition de nettoyage capillaire de la présente invention employée dans ledit procédé, consiste en le sel soluble dans l'eau d'un hémi-ester de l'acide sulfurique du produit de condensation d'une mole d'un alcanol en C_6-C_{10} avec de 1 à 5 moles d'oxyde d'éthylène. Ces détergents sont désignés ici par alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfates ou sels de sulfate solubles dans l'eau. Habituellement, le cation formant le sel est choisi parmi le sodium, le potassium, l'ammonium et le mono-, le di- et le triéthanolammonium.

Les procédés de préparation des sels d'alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfate précités, sont bien connus et ils sont décrits dans des brevets délivrés. Lesdits sels de sulfate sont préparés en choisissant un alcanol approprié ayant une longueur de chaîne de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence de 8 à 10 atomes de carbone et de préférence encore 10 atomes de carbone afin de réagir avec de l'oxyde d'éthylène, c'est-à-dire pour une éthoxylation. Ces alcanols sont en général préparés par synthèse bien que les alcanols en C_8 et C_{10} peuvent être obtenus par fractionnement d'huiles naturelles, telles que les huiles de coco ou de palmiste. Les alcanols en C_6 , C_8 et C_{10} à peu près non ramifiés, peuvent être obtenus en hydrolysant les alcoolates d'aluminium obtenus par réaction de l'éthylène et de composés du type alkyl inférieur aluminium, comme cela est décrit dans le brevet US-A-3 415 861, mentionné ici à titre de référence.

D'un autre côté, on peut préparer des alcanols en C_6-C_{10} non ramifiés par le procédé "OXO". Bien que l'on puisse utiliser à la fois les alcanols à

chaîne ramifiée et non ramifiée, on préfère les alcanols à peu près non ramifiés dans la mesure où les alcanols ramifiés tendent à être moins biodégradables que les alcanols à peu près linéaires.

5 Ainsi, le pourcentage en poids d'alcanols à chaîne ramifiée, utilisé est en général inférieur à 20%, de préférence inférieur à 5% du poids des alcanols que l'on fait réagir avec l'oxyde d'éthylène.

10 L'éthoxylation des alcanols décrits ci-dessus est en général effectuée soit par le procédé décrit dans le brevet britannique n° 757 937 ou par le procédé décrit dans le brevet US-A-2 870 220, mentionnés ici à titre de référence. Dans le procédé décrit dans le brevet britannique, on fait réagir une mole d'un

15 alcanol en C_6-C_{10} avec de 1 à 5 moles d'oxyde d'éthylène gazeux à une température d'environ 120°C à 150°C en présence d'une faible quantité d'un catalyseur alcalin, par exemple de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de potassium, du méthylate de sodium, etc. Dans ce procédé, la distribution molaire

20 des groupes éthoxy par mole d'alcanol, est assez large. La distribution molaire obtenue à partir du produit de réaction catalysée par une base, sulfaté et neutralisé d'une mole d'un alcanol en C_{10} (plus de 90% en poids de C_{10}) avec une mole d'oxyde d'éthylène, donne par exemple, en poids, environ 40%

25 de décyl sulfate de sodium, 21% de décyl monoéthoxy sulfate, 10% de décyl diéthoxy sulfate, 10% de décyl triéthoxy sulfate, 6% de décyl tétraéthoxy sulfate, 4%

30 de décyl pentaéthoxy sulfate et 7% de décyl hexa (ou plus) éthoxy sulfate. Quand on fait réagir deux moles d'oxyde d'éthylène avec une mole dudit décanol, on obtient par exemple la répartition en poids suivante après sulfatation et neutralisation du

35 produit réactionnel: 8% de décyl sulfate, 9% de décyl

monoéthoxy sulfate, 9% de décyl diéthoxy sulfate, 12% de décyl triéthoxy sulfate, 12% de décyl tétraéthoxy sulfate, 10% de décyl pentaéthoxy sulfate, de 9 à 10% de décyl hexaéthoxy sulfate, 8% de décyl heptaéthoxy sulfate de sodium, 7% de décyl octaéthoxy sulfate de sodium, 5% de décyl nonaéthoxy sulfate de sodium, 4% de décyl décaéthoxy sulfate de sodium et environ 7% de décyl polyéthoxy sulfates de sodium comportant 11 groupes éthoxy ou plus. La raison pour cette large répartition, est due au fait qu'après qu'une mole d'oxyde d'éthylène a réagi avec l'alcanol de départ pour former un alcanol éthoxylé, la mole d'oxyde d'éthylène suivante est susceptible de réagir autant avec l'alcanol éthoxylé produit et avec l'alcanol de départ.

Un deuxième procédé de préparation d'un alcanol éthoxylé, est décrit dans le brevet US-A-2 870 220. Dans le procédé décrit, on fait réagir des alcanols primaires et secondaires en $C_{10}-C_{18}$ avec de l'oxyde d'éthylène en présence d'un catalyseur acide, par exemple des chlorures ou des fluorures d'aluminium, de bore, de fer, d'étain et de titane, ou de l'acide sulfurique ou phosphorique. Ce procédé donne des rendements en alcanols monoéthoxylés.

Pour retirer une salissure de sébum, on préfère ajuster la proportion de sel d'alkyle en C_6-C_{10} monoéthoxy sulfate de telle façon que sa concentration soit inférieure à environ 17% en poids, A cet effet on préfère le procédé décrit dans le brevet britannique n° 757 937. Ainsi, quand on utilise le procédé du brevet US-A-2 870 220, on préfère mélanger selon ledit procédé, l'alcanol à peu près monoéthoxylé avec le mélange varié d'alcanols éthoxylés obtenu en utilisant le procédé du brevet britannique 757 937 ou avec un produit plus éthoxylé. Il est également

reconnu que la plus large répartition des produits d'éthoxylation d'alcanol peut donner autant que 40% d'un sel d'alkyl sulfate qui ne contient pas d'oxyde d'éthylène quand on condense par exemple une mole d'alcanol avec une mole d'oxyde d'éthylène. Bien que l'on puisse s'attendre à ce que cette proportion d'alkyl sulfate non éthoxylé soit inefficace pour retirer l'agent de traitement du type monoalkyl C₁₂-C₁₈ ammonium quaternaire basé par exemple sur le brevet US-A-4 024 078, on remarque de manière inattendue une légère diminution de l'inefficacité.

La sulfatation de produits d'éthoxylation à groupe alkyle en C₆-C₁₀, est bien connue et les agents de sulfatation comprennent l'oléum, l'acide sulfurique, l'acide chlorosulfonique, et soit du trioxyde de soufre liquide ou gazeux. Dans un procédé de sulfatation préféré, on fait réagir un film tombant d'alcanol éthoxylé avec un mélange gazeux de trioxyde de soufre et d'air.

La neutralisation des acides alketh (1-5) sulfuriques obtenus par le procédé de sulfatation, est également bien connue. Des agents de neutralisation appropriés, comprennent l'hydroxyde de sodium, de potassium ou d'ammonium et la mono-, la di- ou la triéthanolamine. Les agents de neutralisation préférés, comprennent l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde d'ammonium et la triéthanolamine.

Comme cela a été indiqué ci-dessus, les sels appropriés d'alkyl éthoxy sulfate qui sont utilisés dans la présente invention, comprennent les sels d'alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate. Le nombre de groupes éthoxy dans la molécule est basé sur le nombre moyen de moles d'oxyde d'éthylène allant de 1 à 5 que l'on fait réagir avec une mole d'alcanol. De plus, les sels préférés sont caractérisés par une

concentration en poids de sel de décyl monoéthoxy sulfate d'environ 17% au moins. En outre, les sels préférés d'alketh (1-5) sulfate contiennent de 8 à 10 atomes de carbone dans le groupe alkyle, et le groupe alkyle contient de préférence au moins 80% ou 90% en poids de groupes alkyls décyle .

En général, les compositions de nettoyage capillaire de la présente invention contiennent d'environ 5% à 50% en poids du sel d'alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate et ledit sel représente au moins 75% en poids par rapport au poids total des détergents anioniques présents. Dans les compositions de nettoyage capillaire préférées, la proportion du détergent du type alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate est de 8% à 40% en poids et de 15% à 30% en poids dans les compositions particulièrement préférées. Dans la mesure où une composition de nettoyage capillaire contient seulement des sels anioniques d'alketh en C₆-C₁₃ (0-12) sulfate comme détergent, les sels principaux d'alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate, représentent au moins 75% en poids par rapport à la totalité des détergents anioniques présents du type alkyl et alkyl éthoxy sulfate. Quand on utilise un détergent anionique en combinaison avec le sel principal d'alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate, la proportion de la totalité des détergents anioniques est identique aux proportions mentionnées pour cet ingrédient principal, à savoir, respectivement de 5% à 50%, de 8% à 40% et de 15% à 30%.

L'autre ingrédient important dans les compositions de nettoyage capillaire de la présente invention, peut être défini comme un véhicule cosmétique compatible non toxique. Le véhicule peut varier suivant la forme physique de la composition de nettoyage capillaire. On peut par exemple utiliser du

sulfate de sodium comme véhicule dans une poudre de nettoyage capillaire. Dans des compositions de nettoyage capillaire liquides, en pâte et en gel, le véhicule est habituellement un milieu aqueux comprenant de l'eau comme composant principal, et dans les shampoings liquides éventuellement de faibles quantités d'un alcool en C_2-C_3 tels que de l'éthanol ou de l'isopropanol, de la glycérine et du propylène glycol comme solubilisant. On peut remplacer tout ou une partie de l'alcool solubilisant par un benzène sulfonate substitué par un groupe alkyle en C_1-C_3 hydrotrope. Habituellement, le solubilisant est présent en une quantité inférieure à 20%, de préférence inférieure à 10% en poids du milieu aqueux quand on l'utilise comme véhicule compatible.

Dans les compositions de nettoyage capillaire contenant seulement le détergent principal et les composants du véhicule, la proportion de véhicule est en général de 50% à 95%, de préférence de 60% à 92% et plus particulièrement de 70% à 85% du poids de ladite composition.

Bien que des compositions de nettoyage capillaire contenant seulement un alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfate comme détergent et un véhicule compatible, sont satisfaisantes, les compositions préférées contiennent des détergents supplémentaires, tels que des alketh. en $C_{12}-C_{18}$ (1-5) sulfates, des oléfine en $C_{10}-C_{18}$ sulfonates, des tensio-actifs zwitterioniques de type bétaine et des mono- ou des di- éthanolamides d'acide alcanoïque pour compléter le détergent principal de type alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfate.

Un détergent souhaitable qui peut être ajouté dans la composition de nettoyage capillaire, est un

sel d'alketh en C₁₀-C₁₈ (0-12) sulfate ou un mélange de ceux-ci. Le sel de sulfate ajouté contient de préférence au moins 65% en poids de groupes alkyle en C₁₂-C₁₅ et a un nombre moyen de groupes éthoxy de 1 à 5. Comme pour le détergent principal, le sel de sulfate est choisi parmi les sels de sodium, de potassium, d'ammonium et de mono-, de di- et de triéthanolammonium. Ces détergents de type sulfate ajoutés, accroissent les propriétés d'élimination des salissures grasses et le pouvoir moussant des compositions de nettoyage capillaire obtenues.

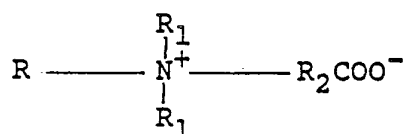
D'un autre côté, lorsque l'alketh (0-12) sulfate ajouté, contient en moyenne de 6 à 12 groupes éthoxy dans la molécule, la composition de nettoyage capillaire obtenue, est plus douce et moins irritante sur la peau, mais elle a un pouvoir moussant réduit. En revanche, comme cela a été indiqué jusqu'à maintenant, la proportion de ce détergent anionique ajouté de type sulfate, ne dépasse pas 25% en poids par rapport à la totalité des détergents anioniques présents dans la composition de nettoyage capillaire résultante.

Un autre détergent anionique qui peut être de préférence incorporé dans les compositions de nettoyage capillaire, est un sel d'oléfine en C₁₀-C₁₈ sulfonate choisi parmi les sels de sodium, de potassium, d'ammonium et de mono-, de di- et de triéthanolammonium. Ces détergents sont obtenus en sulfonant l'oléfine appropriée. Les oléfine sulfonates préférés contiennent de 14 à 16 atomes de carbone dans le groupe alkényle et ils sont obtenus en sulfonant une α -oléfine de ladite longueur de chaîne et en neutralisant le produit de réaction. Ces détergents anioniques accroissent les pouvoirs moussant et nettoyant de l'ingrédient de détergence principal

quand ils sont présents dans les compositions de nettoyage capillaire en une quantité qui ne dépasse pas 25% en poids par rapport à la totalité de détergent anionique présente dans celles-ci. Un autre

5 ingrédient de détergence qui peut être incorporé dans les compositions de nettoyage capillaire de la présente invention, est un détergent zwitterionique de type bétaine ayant la formule développée suivante:

10



dans laquelle R représente un groupe alkyle en C₈-C₁₈

15 ou alcanamido en C₈-C₁₈, alkyle en C₂-C₃, R₁ représente un groupe alkyle en C₁-C₃ et R₂ représente un groupe alkylène ou hydroxyalkylène en C₁-C₄. Ces détergents zwitterioniques peuvent être décrits comme des dérivés d'un composé de type ammonium quaternaire

20 aliphatique contenant un groupe ramifié ou à chaîne droite en C₈-C₁₈ et contenant un groupe anionique.

Les détergents zwitterioniques préférés de type bétaine, comprennent le lauryl diméthyl ammonio acétate, le lauryl myristyl diméthyl ammonio acétate,

25 un alcanamidopropyl en C₈-C₁₈ diméthyl ammonio acétate et un alkyle en C₈-C₁₈ diméthyl ammonio acétate, l'alcanamidopropyl en C₈-C₁₈ diméthyl ammonio acétate étant particulièrement préféré.

Dans les produits de nettoyage capillaire de la

30 présente invention, le détergent zwitterionique agit comme agent nettoyant, agent de renforcement du pouvoir moussant et agent adoucissant. En général, la proportion de détergent zwitterionique varie de 0,5% à 8%, de préférence de 1% à 5% en poids. Quand la

35 douceur sur la peau est une considération importante,

la proportion de détergent zwitterionique est intégrée à la proportion du détergent principal et si on le souhaite, le rapport en poids du détergent zwitterionique de type bétaine par rapport au détergent principal est d'environ 1:100 à 2:1, de préférence de 1:40 à 5:8.

Dans les compositions de nettoyage capillaire particulièrement adaptées pour le lavage ou le nettoyage de cheveux qui ont été teints ou qui ont subi une permanente, on peut remplacer une partie du détergent zwitterionique de type bétaine par un alcanol en C_8-C_{18} . Dans ces compositions, le rapport en poids de bétaine par rapport à l'alcanol, est de 3:1 à 1:2. Les alcanols préférés, comprennent les alcanols en $C_{10}-C_{14}$, le dodécanol étant particulièrement préféré.

Un autre composant utile dans certaines des compositions de nettoyage capillaire de la présente invention, est un alcanolamide en C_2-C_3 d'un acide alcanoïque en C_8-C_{18} . Ce composant est largement connu comme agent de renforcement du pouvoir moussant et des alcanolamides d'acide alcanoïque, comprennent le monoéthanolamide laurique, le monoéthanolamide myristique, le , diéthanolamide laurique, le diéthanolamide myristique, l'isopropanolamide laurique et le monoéthanolamide de coco (C_8-C_{18}).

Les alcanolamides d'acide alcanoïque préférés, contiennent de 12 à 14 atomes de carbone dans le groupe acyle. Un composé particulièrement préféré, est le monoéthanolamide laurique-myristique. Habituellement, la quantité d'alcanolamide d'acide alcanoïque dans la composition de shampooing, est de 0,5% à 6%, de préférence de 1% à 5% en poids.

Dans certaines compositions de nettoyage capillaire, le détergent zwitterionique de type

bétaïne et l'alcanolamide d'acide alcanoïque, sont tous deux présents pour des raisons particulières. Dans ces compositions, les proportions des deux composants peuvent être ajustées l'une par rapport à l'autre de telle façon que le rapport en poids de la
5 bétaïne détergente par rapport à l'alcanolamide d'acide alcanoïque, soit de 1:4 à 4:1.

Les compositions de nettoyage capillaire décrites sont des détergents à peu près non
10 renforcés, c'est-à-dire ne contenant pas de quantités de renforcement de la détergence d'un sel d'adjuvant de détergence organique ou inorganique. Ainsi, ces compositions de la présente invention, peuvent contenir n'importe lequel des adjuvants classiques
15 rencontrés dans les compositions de shampooing à condition qu'ils ne modifient pas les caractéristiques des compositions de nettoyage capillaire de la présente invention. Ces ingrédients supplémentaires comprennent de faibles proportions de
20 parfums et de colorants à des fins esthétiques; des agents opacifiants tels que du distéarate d'éthylène glycol ou du polystyrène; des agents épaississants, tels que des gommes ou de l'hydroxypropylméthyl cellulose ou du chlorure de sodium; des agents
25 séquestrants, tels que de l'acide citrique, du citrate ou de l'éthylène diamine tétraacétate; des conservateurs, tels que du formaldéhyde ou du Dowicil[®] 200 ou de la monométhyloldiméthyl hydantoïne; des
30 agents fluorescents ou des azurants optiques; et du sulfate de magnésium. La concentration totale des ingrédients ajoutés est habituellement inférieure à 8%, de préférence inférieure à 5% en poids par rapport à la composition totale. Ces compositions de nettoyage capillaire sont préparées en mélangeant les
35 ingrédients de détergence individuels . On peut par

exemple préparer des compositions de nettoyage capillaire en poudre en mélangeant le détergent principal sous une forme particulaire avec un véhicule compatible sous une forme particulaire, tel que du sulfate de sodium. En variante, on peut sécher par atomisation un mélange aqueux du détergent et de sulfate de sodium pour former une composition de nettoyage capillaire particulaire. Pour la préparation de compositions liquides, le détergent principal de type alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate, est mélangé avec un véhicule liquide compatible, tel que de l'eau tout en agitant à une température d'environ 32°C à 65°C.

On ajoute habituellement les détergents individuels sous la forme de solutions ou de dispersions aqueuses. Quand il est présent, l'alcanolamide d'acide alcanolique, est ajouté de manière spécifique sous forme liquide comme un des derniers ingrédients à une température inférieure à environ 55°C. De plus, il est souhaitable d'ajouter tout agent solubilisant dans la quantité d'eau de la préparation avant d'ajouter les ingrédients de détergence principaux afin d'éviter la formation de gels. Tous les ingrédients supplémentaires, tels que le colorant et le parfum, sont habituellement ajoutés après les autres ingrédients tout en agitant et en refroidissant les mélanges à une température de 25°C à 32°C. Le pH est habituellement ajusté si cela est nécessaire à un pH de 5 à 9, de préférence de 6,5 à 8,0 en ajoutant par exemple soit de l'acide sulfurique, de l'acide citrique, de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de potassium ou de la triéthanolamine. En outre, tout ajustement de la viscosité des compositions liquides, peut être effectuée en incorporant des quantités appropriées

des solubilisants ou des agents épaississants appropriés dans la composition, ces ingrédients étant habituellement ajoutés dans l'eau au début du cycle de fabrication.

5 La viscosité des shampooings liquides varie habituellement d'environ 0,1 Pa.s à 8 Pa.s, et de préférence de 0,5 Pa.s à 5 Pa.s. La viscosité est mesurée en utilisant un viscosimètre numérique Brookfield, modèle RVT avec une tige numéro 4
10 tournant de 20 à 100 tr/min. La plage de viscosité particulièrement préférée est de 0,6 Pa.s à 3 Pa.s basée sur les préférences actuelles des consommateurs. Toutefois, il apparaîtra à l'homme de l'art que l'on peut obtenir des liquides ayant même
15 une viscosité plus élevée en incorporant jusqu'à 4% en poids d'un agent épaississant connu dans les compositions de la présente invention.

 Comme cela a été mentionné jusqu'ici, les compositions de nettoyage capillaire de la présente
20 invention sont particulièrement efficaces pour retirer des cheveux des agents de traitement capillaire du type monoalkyle en C_{12} - C_{18} ammonium quaternaire, même lorsque ledit agent de traitement est présent sur les cheveux sous la forme d'un
25 complexe formé par l'interaction préalable des ions monoalkyl en C_{12} - C_{18} ammonium quaternaires cationiques et des ions lauryl sulfate ou lauryl éthoxy sulfate anioniques qui sont habituellement utilisés dans les shampooings de l'art antérieur. Il
30 est reconnu que ces agents de traitement du type mono-alkyl ammonium quaternaire, sont habituellement utilisés dans les produits de traitement capillaire, et que ces agents de traitement sont déposés sur les cheveux. Bien que l'agent de traitement déposé
35 améliore les caractéristiques de coiffure à sec et à

l'état humide des cheveux traités avec celui-ci, le dépôt résultant réduit également l'éclat des cheveux. On a remarqué que les agents de traitement du type mono alkyl ammonium quaternaire ne sont pas
5 complètement retirés des cheveux par des shampoings contenant un alkyl en C_{12} sulfate ou un alkyl en C_{12} éthoxy sulfate, ou un mélange de ceux-ci. En outre, on a montré que ces mêmes shampoings ne retirent pas complètement un complexe quelconque
10 soluble dans l'eau préalablement formé dudit cation de mono alkyl ammonium quaternaire et de l'anion d'alkyl ou d'alkyl éthoxy sulfate. Ainsi, les compositions de nettoyage capillaire de la présente invention, sont efficaces pour retirer des cheveux
15 les agents de traitement ternissant du type mono-alkyl en C_{12} - C_{18} ammonium quaternaire sous une forme complexée ou non complexée. En outre, lors de l'élimination desdits agents de traitement qui sont présents sous la forme d'un complexe anionique-
20 cationique, la détérioration des cheveux due à un écaillage provoqué par le complexe, est réduite.

De manière surprenante, le procédé de la présente invention comprenant les étapes consistant:
(a) à nettoyer des cheveux comportant un agent de
25 traitement du type monoalkyl en C_{12} - C_{18} ammonium quaternaire avec une quantité efficace d'une composition de shampoing contenant un sel soluble dans l'eau d'alketh en C_6 - C_{10} (1-5) sulfate comme détergent principal, ledit sulfate étant préparé en
30 sulfatant et en neutralisant le produit de condensation d'un alcanol en C_6 - C_{10} avec en moyenne de 1 à 5 moles d'oxyde d'éthylène et représentant au moins 75% en poids par rapport au poids total du détergent anionique présent; et (b) à rincer les
35 cheveux nettoyés avec de l'eau pour retirer ladite

composition de nettoyage, est efficace pour retirer des cheveux le dépôt ternissant formé par ledit agent de traitement quaternaire.

5 Dans le procédé préféré, on répète les étapes (a) et (b) une seconde fois et le tensio-actif principal est présent en une quantité de 8% à 40% du poids du shampooing qui est de préférence un mélange de produits de condensation sulfatés et neutralisés d'un alcanol décylique avec une mole d'oxyde
10 d'éthylène et un produit de condensation sulfaté et neutralisé d'alcanol décylique avec 3 moles d'oxyde d'éthylène, ledit alcanol contenant au moins 80% en poids de groupes alkyles en C₁₀.

15 Dans le procédé de la présente invention, la température de l'eau qui est utilisée pour mouiller les cheveux, est habituellement de 29°C à 43°C, de préférence de 35°C à 41°C. La température de l'eau utilisée pour rincer la composition de nettoyage des cheveux, est habituellement d'environ 35°C à 41°C.

20 Dans le procédé décrit, la composition de nettoyage est en générale appliquée sur les cheveux sous une forme liquide, par exemple directement à partir du récipient de composition de nettoyage liquide ou après mélange d'un shampooing en poudre avec de l'eau
25 pour former une composition de nettoyage aqueuse à une concentration de 5% à 50%. On peut appliquer directement les compositions sous une forme liquide sur les cheveux et le cuir chevelu, ou elles peuvent être placées dans la main de l'utilisateur en vue
30 d'être appliquées sur les cheveux et le cuir chevelu. Si on le souhaite, on peut faire mousser la composition placée dans les mains avant de l'appliquer sur les cheveux. Toutefois, dans chaque cas la composition de nettoyage est malaxée sur les
35 cheveux et le cuir chevelu par les doigts de

l'utilisateur pendant une période d'environ 1 à 5 minutes afin de répartir la composition à travers la chevelure avant d'être éliminée par rinçage des cheveux.

5 Les résultats dans les tableaux A à D ci-dessous, confirment que le chlorure de stéaralkonium classiquement utilisé (chlorure de stéaryl diméthylbenzyl ammonium) comme agent de traitement, n'est pas complètement retiré des cheveux par les
10 divers détergents anioniques utilisés dans les compositions de shampooing. En outre, les résultats mentionnés dans les tableaux, confirment l'efficacité des sels d'alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfate de la présente invention pour le retrait dudit agent de
15 traitement.

Les tableaux A à D mentionnent des valeurs d'éclat pour des cheveux qui sont traités avec un agent de traitement du type chlorure de stéaralkonium et qui ont été lavés avec une composition de shampooing
20 comprenant 20% en poids d'un tensio-actif anionique spécifique. Dans ces essais, des tresses de cheveux vierges orientaux ayant une longueur d'environ 25 cm et un poids d'environ 3 g, ont été prélavées deux fois avec 5 ml de n-alketh en C_8-C_{10} (45/55) (1) sulfate
25 de sodium à 20% dans de l'eau, rincées pendant une minute sous de l'eau courante à 38°C et séchées à l'air. Chaque tresse séchée à l'air a été mouillée à l'eau, traitée avec 2 ml d'une dispersion à 1% en poids de chlorure de stéaralkonium dans de l'eau en
30 malaxant ladite composition dans la tresse avec les doigts pendant une minute et en rinçant ensuite pendant une minute sous de l'eau courante à 38°C. Après séchage, la tresse obtenue peut être désignée par tresse traitée. La tresse humide comportant
35 l'agent de traitement, est ensuite traitée avec

0,5 ml d'un shampoing consistant en 20% en poids du détergent anionique testé dans de l'eau en malaxant ledit shampoing aqueux dans la tresse pendant une minute avec les doigts de façon à produire ainsi une mousse, et en rinçant la tresse sous de l'eau courante à 38°C pendant une minute. Après séchage, la tresse obtenue peut être désignée par tresse lavée au shampoing. Les valeurs dans le tableau A, se rapportent à des tresses qui ont été séchées après trois traitements alternés avec l'agent de traitement et le shampoing au détergent anionique.

Les valeurs d'éclat dans les tableaux A à D, sont basées sur des valeurs obtenues en utilisant un goniophotomètre automatique Murakami GP-1R. Avec cet appareil, l'éclat ou le lustre est basé sur une mesure de l'intensité de lumière dispersée en fonction d'un angle, l'éclat augmentant lorsque la réflexion spéculaire augmente et diminuant lorsque la dispersion diffuse augmente. Dans l'essai, on a maintenu tendue une seule fibre de cheveux et on l'a irradiée avec de la lumière suivant un angle de 30°, tous les angles étant mesurés par rapport à la direction perpendiculaire à celle de la fibre qui est de 0°, et la lumière dispersée étant mesurée par rotation d'un tube photomultiplicateur de 0° à 75°. L'éclat ou le lustre est déterminé par l'équation suivante:

$$L = S/DW(1/2) \quad (1)$$

dans laquelle L désigne le lustre, S représente la réflectance spéculaire intégrée qui est obtenue en mesurant l'aire du pic spéculaire, D représente la réflectance diffuse intrégrée qui est obtenue en reliant les intensités de lumière dispersée à 0° et à

75° et en mesurant l'airesous la ligne résultante, et $W(1/2)$ représente la largeur du pic spéculaire à mi-hauteur. L est mesuré pour 21 cheveux prélevés à partir de trois tresses d'essai (63 lectures au total). On a fait la moyenne de ces lectures pour obtenir une seule valeur d'éclat. En pratique, la valeur d'éclat obtenue par l'équation, et bien corrélée avec les résultats d'éclat obtenus à partir d'évaluations subjectives par des personnes qualifiées.

5

10 TABLEAU A

<u>Détergent anionique (a)</u>		<u>éclat</u>
Hexeth (1) sulfate de sodium		1,794
Hexeth (3) sulfate de sodium		1,431
Hexeth (5) sulfate de sodium		1,505
15 Alketh en C_8-C_{10} (45/55) (1)		
sulfate de sodium		1,517
Lauryl sulfate de triéthanolammonium		
(TEALS)		0,676
Alketh en C_6-C_{10} (45/55) (1)		
20 sulfate de sodium		
témoin A ^(b)		1,567

(a) A l'exception du TEALS, le détergent anionique et le sel de sodium du dérivé avec l'acide sulfurique du produit de la réaction catalysée par une base d'une mole d'un alcanol décrit avec 1, 3 ou 5 moles d'oxyde d'éthylène.

(b) Le témoin A et le sel de sodium du produit d'addition sulfaté du produit de réaction d'un alcanol en C_8-C_{10} (45% en poids de groupes alkyle en C_8 et 55% en poids de groupes alkyle en C_{10}) avec une mole d'oxyde d'éthylène et les tresses de cheveux sont seulement lavées 3 fois avec ce détergent, c'est-à-dire sans appliquer d'agent de traitement sur la tresse.

35

TABLEAU B

	<u>Détergent anionique (a)</u>	<u>éclat</u>
	Octeth (1) sulfate de sodium (c)	1,569
	Octeth (3) sulfate de sodium	1,609
5	Octeth (5) sulfate de sodium	1,680
	Alketh en C ₈ -C ₁₀ (45/55) (1) sulfate de sodium	1,356
	Alketh en C ₈ -C ₁₀ (45/55) (1) sulfate de sodium	
10	témoin A	1,840

(c) L'alcanol en C₈ contenait une quantité supérieure ou égale à 90% en poids de groupes alkyle en C₈.

15

TABLEAU C

	<u>Détergent anionique (a)</u>	<u>éclat</u>
	Déceth (1) sulfate (d)	1,576
	Déceth (3) sulfate	1,662
	Déceth (5) sulfate	1,524
20	Alketh en C ₈ -C ₁₀ (45/55) (1) sulfate de sodium	1,574
	Alketh en C ₈ -C ₁₀ (45/55) (1) sulfate de sodium	
	témoin A (b)	1,673

25

(d) L'alcanol en C₁₀ contenait une quantité supérieure ou égale à 90% en poids de groupes alkyle en C₁₀.

30

TABLEAU D

	<u>Détergent anionique (a)</u>	<u>éclat</u>
	Dodéceth (1) sulfate de sodium (e)	0,876
	Dodéceth (2) sulfate de sodium	1,048
	Dodéceth (3) sulfate de sodium	0,882
35	Dodéceth (5) sulfate de sodium	0,910

	Alketh en C ₈ -C ₁₀ (45/55) (1)	
	sulfate de sodium	1,427
	Alketh en C ₈ -C ₁₀ (45/55) (1)	
	sulfate de sodium	
5	témoin A (b)	1,732

(e) L'alcanol en C₁₂ contenait une quantité supérieure ou égale à 90% en poids de groupes alkyle en C₁₂.

10

Les résultats dans le tableau D ci-dessus, indiquent clairement que le problème décrit jusqu'ici, à savoir que les détergents de dodéceth (1-5) sulfate de sodium, ne retirent pas complètement des cheveux un agent de traitement cationique du type chlorure de stéaralkonium. De manière plus spécifique, la valeur d'éclat obtenue en utilisant seulement de l'alketh en C₈-C₁₀ (1) sulfate de sodium comme détergent, à savoir 1,732, est nettement plus importante que les valeurs d'éclat pour les tresses traitées avec l'agent de traitement et lavées avec dodéceth (1-5) sulfate de sodium comme détergent anionique. Les différences dans les valeurs d'éclat dans les tableaux A à D, sont dues à la présence de dépôts de l'agent de traitement du type monoalkyle en C₁₂-C₁₈ ammonium quaternaire sur la surface des cheveux après qu'ils aient été lavés avec la composition de nettoyage. Les tableaux A à C confirment le fait que les alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfates de sodium sont des détergents efficaces pour retirer des cheveux le chlorure de stéaralkonium. Ce fait est évident d'après une comparaison desdites valeurs d'éclat avec les valeurs d'éclat obtenues quand une tresse a été soumise seulement à un nettoyage, sans aucun traitement avec un agent de

35

traitement, en utilisant le shampoing témoin A contenant de l'alketh en C₈-C₁₀ (45/55) (1) sulfate de sodium. On estime que cette dernière tresse est une tresse propre et les cheveux individuels de ladite tresse représentent ainsi des cheveux propres qui sont exempts d'agent de traitement du type monoalkyl en C₁₂-C₁₈ ammonium quaternaire.

L'évaluation instrumentale de l'éclat basée sur des lectures obtenues en utilisant des cheveux individuels, est étroitement en accord avec l'évaluation subjective des cheveux sous la forme de tresses. Les évaluations subjectives des tresses de cheveux, ont été réalisées en utilisant des groupes de 6 tresses recevant différents traitements expérimentaux. Chaque tresse a été fixée au niveau de l'extrémité des racines sur un support, enroulée sur un cylindre de 35 mm disposé sur le support et enfin fixée au niveau de l'extrémité des pointes. Cette disposition assure que les tresses sont toutes orientées de la même manière en direction de la lumière d'observation et cela tend à minimiser les différences d'orientation parmi les cheveux individuels des tresses. Les tresses ont été observées sous deux lampes, comportant chacune deux ampoules cylindriques au tungstène de 60 watts. Ces ampoules ont été alignées extrémité contre extrémité en une seule rangée à environ 25 cm au-dessus des tresses. Cette disposition maximise les chances pour que chaque tresse reçoive une quantité égale de lumière. Après montage, on a fait évaluer les tresses par un jury à au moins 16 membres à chacun desquels on a demandé de classer les tresses par ordre d'éclat relatif. Après une évaluation, les positions des tresses ont été interchangées et le classement a été renouvelé afin de minimiser toute influence de la

position. Les données des classements précités, ont été évaluées statistiquement.

Les basses valeurs d'éclat mentionnées dans le tableau D pour des tresses traitées avec un agent de traitement et ensuite lavées avec du lauryl (dodécyl) sulfate de sodium ou du laureth (1-5) sulfate de sodium, indiquent clairement qu'un dépôt subsiste sur les cheveux après lavage avec ces tensio-actifs. La nature du dépôt est déterminée par des expériences dans lesquelles on traite des tresses de cheveux et des échantillons de laine avec un agent de traitement du type monoalkyl en C_{12} - C_{18} ammonium quaternaire, on les lave avec du lauryl sulfate et/ou du laureth (3) sulfate et on les traite ensuite avec un colorant rouge puis on les rince à l'eau courante du robinet. On a remarqué que le colorant était facilement retiré de la surface des cheveux et de la laine par rinçage. Le red dye 80 est un colorant anionique et il est bien connu pour se retirer facilement par rinçage des cheveux ou de la laine à moins qu'un composé cationique tel qu'un agent de traitement du type monoalkyl en C_{12} - C_{18} ammonium quaternaire, soit préalablement adsorbé sur la surface des cheveux ou de la laine. Dans ce cas, le red dye 80 se fixe aux composés cationiques et il ne peut être retiré des cheveux ou de la laine par rinçage à l'eau. Puisque dans les expériences mentionnées ci-dessus, le colorant a été retiré, on peut conclure que l'agent de traitement cationique du type monoalkyl en C_{12} - C_{18} ammonium quaternaire a été soit retiré de la surface des cheveux ou de la laine par application du shampooing ou il a soit formé un complexe avec le tensio-actif anionique en ne lui permettant pas ainsi de se lier au colorant. Les données du tableau D, indiquent la présence d'une quantité importante de

dépôt dans les conditions utilisées dans les expériences de teinture. Ainsi, l'agent de traitement ne peut être retiré dans ces expériences, ce qui indique clairement que le traitement des cheveux avec du monoalkyl en C_{12} - C_{18} ammonium quaternaire comme agent de traitement et en lavant ensuite avec du lauryl sulfate ou du laureth (3) sulfate, conduit à la formation d'un complexe insoluble entre ledit agent de traitement et le tensio-actif anionique à la surface des cheveux, ce qui donne une valeur d'éclat réduite.

En plus d'une bonne corrélation avec les évaluations des tresses, les mesures d'éclat se corrélaient bien avec l'éclat perçu par des personnes qualifiées dans des essais sur demi-chevelure dans lesquels la chevelure de volontaires traitée avec du chlorure de stéaralkonium, est lavée avec les compositions de nettoyage d'essai. Dans les essais sur demi-chevelure, la composition de nettoyage d'essai est utilisée pour nettoyer la moitié de la chevelure, et une composition de nettoyage témoin est utilisée sur l'autre moitié de la chevelure.

On a réalisé des essais sur demi-chevelure en partageant au centre une chevelure d'un membre d'un panel, en soumettant chaque côté par un traitement avec une composition de nettoyage capillaire suivi par un rinçage à l'eau pour prélever les cheveux, et en soumettant ensuite chaque côté à 3 cycles de traitements alternés avec un agent de traitement et une composition de nettoyage/agent de traitement-composition de nettoyage avant de prélever de 30 à 40 cheveux qui ont été utilisés pour l'obtention d'une valeur d'éclat instrumentale. Dans chaque traitement de nettoyage capillaire, chaque moitié de la chevelure a été nettoyée par l'opérateur avec 5 ml

d'une composition de nettoyage capillaire consistant en 20% en poids d'un détergent anionique dans de l'eau, en malaxant le shampooing aqueux dans la chevelure humide avec les doigts en produisant une mousse pendant une minute, et en rinçant les cheveux nettoyés pendant une minute sous de l'eau courante du robinet à 38°C. Une moitié de la chevelure a été lavée avec la composition de nettoyage capillaire d'essai et l'autre moitié de la chevelure a été lavée avec une composition de nettoyage capillaire témoin, par exemple une composition de nettoyage contenant du lauryl sulfate de triéthylammonium. Dans chaque traitement avec un agent de traitement, 15 g d'une composition de traitement consistant soit en 6% en poids de chlorure de stéaralkonium dans de l'éthanol aqueux (30% en poids d'éthanol et 70% en poids d'eau) un agent de traitement commercial vendu sous la dénomination White Rain[®], a été malaxée de chaque côté de la chevelure par l'opérateur pendant une minute, suivie par un rinçage pendant une minute sous de l'eau courante du robinet à 38°C. Chaque traitement avec un agent de traitement, a été suivi par un traitement de nettoyage et ces deux traitements forment un cycle de traitement/nettoyage des cheveux. Dans les essais sur demi-chevelure, ledit cycle de traitement/nettoyage des cheveux est répété trois fois pour simuler ce qui se produit après une utilisation prolongée. Dans tous les cas, chaque demi-chevelure a été prélavée avec deux applications d'une composition de nettoyage capillaire, chacune étant suivie par un rinçage avant de procéder aux cycles d'essai.

Après trois cycles de traitement/nettoyage des cheveux, on a prélevé de 30 à 40 cheveux de chaque demi-chevelure et on les a utilisés pour obtenir une

valeur d'éclat instrumentale. On a effectué des évaluations subjectives des deux côtés de la chevelure par observation de six personnes qualifiées dans une chambre assombrie sous une ampoule de 500 watts disposée au dessus de la tête.

Les tableaux E et F font état des résultats d'un essai sur demi-chevelure en utilisant du chlorure de stéaralkonium (SAC) comme agent de traitement capillaire et l'agent de traitement commercial (White Rain), dans lequel une moitié de la chevelure est nettoyée avec un agent de lavage contenant du lauryl sulfate de triéthanslammonium (TEALS) comme détergent anionique, et dans lequel l'autre moitié de la chevelure a été nettoyée avec le shampoing témoin A, à savoir le détergent anionique du type n-alketh en C_8-C_{10} (1) sulfate. Dans les tableaux E et F, une valeur positive dans la colonne intitulée "éclat subjectif", indique un avantage pour la composition de shampoing témoin A de la présente invention. En outre, la colonne "différence d'éclat" illustre la différence d'éclats mesurée en utilisant de 30 à 40 cheveux prélevés du côté de la chevelure lavée avec le shampoing de l'invention par comparaison avec le shampoing à base de TEALS en utilisant la technique décrite ci-dessus avec le goniophotomètre Murakami GP-1R. Ces résultats indiquent que le procédé de nettoyage de cheveux comportant un agent de traitement de la présente invention avec une composition de nettoyage capillaire, contenant le sel d'alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfate de la présente invention, donne régulièrement des cheveux ayant un meilleur éclat, ce qui confirme ainsi le retrait de ceux-ci notablement amélioré de l'agent de traitement au SAC. Ces résultats indiquent également que cet avantage sur le plan de l'éclat, est observé à la

fois pour des cheveux vierges (essais n° 3, 4, 5 et 6) et sur des cheveux endommagés (essais n° 7 à 13), par exemple des cheveux qui ont été soumis à une ondulation permanente ou à un blanchissement, la différence d'éclat étant la plus importante sur les cheveux endommagés.

TABLEAU E

Agent de traitement au SAC

	<u>Test n°</u>	<u>Eclat subjectif</u>	<u>Diff. d'éclat (1)</u>
10	3	+	0,26
	4	+	0,12
	5	+	0,11
	6	+	0,38
	7	+	0,50
15	8	-	0,44
	10	+	0,80
	11	+	0,38
	12	+	0,63
	13	+	0,80

20

(1) Mesuré à un angle d'incidence de 30°.

TABLEAU F

Agent de traitement commercial

	<u>Test n°</u>	<u>Eclat subjectif</u>	<u>Diff. d'éclat (2)</u>
25	(2)		
	15	+	0,74
	18	+	0,37
	19	+	0,15
30	21*	+	0,55

*Nettoyé avec la composition de nettoyage de l'exemple 1.

(2) Mesuré à un angle d'incidence de 45°.

La valeur d'éclat subjectif négatif dans le test n° 8, est une anomalie que l'on pense être due au fait que le sujet avait des cheveux frisés et que la chevelure sur le côté du TEALS n'était pas uniformément alignée en raison du retrait incomplet de l'agent de traitement de type monoalkyl ammonium quaternaire. Quelquefois, des cheveux frisés sont caractérisés par un degré important de mauvais alignement tel qu'une augmentation de l'alignement du côté le plus terne de la chevelure, rend son apparence plus brillante. La nature erronée de l'évaluation en question est supportée par les valeurs de différence d'éclat instrumentales basées sur une analyse des cheveux individuels, un procédé dans lequel l'orientation du cheveu n'est pas un problème.

On a évalué trois sujets ayant des cheveux à ondulation permanente de la même manière que les quatre sujets dans le tableau F à l'exception du fait que l'on a effectué les mesures d'éclat avant l'étape de nettoyage finale. A nouveau, les sujets lavés avec le shampoing A de la présente invention, s'avéraient favorisés aussi bien subjectivement que sur le plan instrumental, c'est-à-dire avec des valeurs de différence d'éclat de 0,50, 0,74 et 0,88. L'évaluation de la même manière d'un quatrième sujet ayant des cheveux bouclés a donné des résultats analogues à ceux mentionnés dans le test n° 8 du tableau E. En revanche, dans toutes ces évaluations, la valeur d'éclat absolue était inférieure à la valeur d'éclat absolue de cheveux soumis à l'étape de nettoyage finale.

Les compositions de shampoing spécifiques de la présente invention, sont illustrées par les exemples suivants. Toutes les quantités indiquées dans les

exemples ou ailleurs dans la description, sont en poids à moins que cela ne soit spécifié autrement.

Exemple 1

5 On a décrit ci-dessous, une composition de nettoyage capillaire préférée qui est efficace pour éliminer des cheveux un agent de traitement cationique:

10	<u>Ingrédient</u>	<u>% en poids</u>
	Déceth (1) sulfate de sodium (f)	10%
	Déceth (3) sulfate de sodium (g)	10%
	Alkylamidipropyl en C ₈ -C ₁₈ diméthyl bétaine (h)	4%
15	Polyéthylène glycol (55) propylène glycol dioléate	0,8%
	Colorant, parfum, eau	q.s.p 100

(f) Obtenu auprès de Vista Chemical Company sous le
20 nom commercial de Alfonic 10-26 contenant en poids,
39,5% de décyl sulfate de sodium, 21,3% de décyl
monoéthoxy sulfate de sodium, 12,2% de décyl diéthoxy
sulfate de sodium, 9,8% de décyl triéthoxy sulfate,
6,4% de décyl tétraéthoxy sulfate de sodium, 3,9% de
25 décyl pentaéthoxy sulfate de sodium et 6,9% de décyl
polyéthoxy sulfates de sodium comportant au moins six
groupes éthoxy.

(g) Obtenu auprès de Vista Chemical Company sous le
nom commercial de Alfonic 10-46 contenant, en poids,
30 7,6% de décyl sulfate de sodium, 9,4% de décyl
monoéthoxy sulfate de sodium, 9,4% de décyl diéthoxy
sulfate de sodium, 11,2% de décyl triéthoxy sulfate
de sodium, 11,8% de décyl tétraéthoxy sulfate de
sodium, 10,4% de décyl pentaéthoxy sulfate de sodium,
35 9,5% de décyl hexaéthoxy sulfate de sodium, 8,2% de

décyl heptaéthoxy sulfate de sodium, 6,7% de décyl octaéthoxy sulfate de sodium, 5,2% de décyl nonaéthoxy sulfate de sodium, 3,9% de décyl décéthoxy sulfate de sodium et 6,7% de décyl polyéthoxy sulfates de sodium comportant au moins onze groupes éthoxy.

(h) Acheté auprès de Goldschmidt Chemical Corporation sous le nom commercial de Tego bétaine L-7, contenant 30% en poids de la bétaine dans de l'eau.

Exemple 2

On a illustré ci-après une autre composition de nettoyage préférée qui est efficace pour retirer un agent de traitement capillaire cationique de cheveux gras.

Ingrédient

% en poids

Déceth (1) sulfate de sodium (f)

10%

Déceth (3) sulfate de sodium (g)

10%

Alketh en C₁₂-C₁₄ (2) sulfate de sodium (i)

4%

Hydroxyéthyl cellulose (Natrasol 250 HR)

0,8%

Colorant, parfum, conservateur, eau

q.s.p 100

(i) Acheté auprès de Henkel sous le nom commercial de Standapol ES-2 sous la forme d'une solution à 27,6% (en poids) de l'alketh (2) sodique dans de l'eau.

Exemple 3

On a décrit ci-après, une composition de nettoyage capillaire préférée qui est douce et efficace pour retirer un agent de traitement capillaire de cheveux à ondulation permanente ou teintés.

Ingrédient

% en poids

	Déceth (1) sulfate de sodium (f)	10%
	Déceth (3) sulfate de sodium (g)	10%
	Alcanamido en C ₈ -C ₁₈ propyl diméthyl	
	bétaïne (h)	1%
5	Dodécanol	1%
	Polyéthylène glycol (55) propylène	
	glycol dioléate	1,2%
	Colorant, parfum, conservateur et	
	eau	q.s.p 100

10

Les compositions des Exemples 1 à 3 ont été évaluées par 3 groupes consistant en 25 femmes dans chaque groupe, chacune de celles-ci utilisant des adjuvants de coiffure, par exemple des agents de traitement, des mousses, des produits pour cheveux à pulvériser, etc. Dans chaque évaluation, la proposition de nettoyage témoin était la qualité de shampoing préférée du sujet de l'essai. Les résultats indiquent que les compositions des Exemples 1 à 3, ont été préférées pour le lavage par chacun des groupes et que la composition de l'Exemple 3 était dans l'ensemble préférée dans son groupe.

15

20

Exemple 4

25

30

35

La composition de l'Exemple 1 a été reproduite à l'exception du fait que la concentration en bétaïne a été accrue de 4% à 7,5% en poids et que la concentration en eau a été diminuée à 3,5%. On a effectué la comparaison de cette composition avec des cheveux propres (témoin A) et des cheveux nettoyés avec de l'alketh en C₈-C₁₀ (1) sulfate selon le procédé utilisé dans les tableaux A à D, et on a obtenu des valeurs d'éclat presque aussi importantes que pour les cheveux propres, ce qui indique donc une élimination à peu près totale de l'agent de

traitement au chlorure de stearalkonium par cette composition de nettoyage capillaire.

5 La présente invention a été décrite en se référant à divers exemples donnés uniquement à titre illustratif et non pas limitatif. Il est clair que l'homme de l'art peut à la lecture de la présente description apporter des modifications ou utiliser des moyens équivalents sans sortir du cadre de la présente invention telle qu'elle est définie dans les
10 revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour retirer un agent de traitement capillaire du type monoalkyl en $C_{12}-C_{18}$ ammonium quaternaire de cheveux comportant ledit agent de traitement, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant: (a) à nettoyer lesdits cheveux comportant ledit agent de traitement avec une quantité efficace d'une composition de nettoyage capillaire contenant un sel soluble dans l'eau d'alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfate comme détergent principal, ledit sulfate étant préparé en sulfatant et en neutralisant le produit de condensation d'un alcanol en C_6-C_{10} avec en moyenne de 1 à 5 moles d'oxyde d'éthylène, et représentant au moins 75% en poids par rapport au poids total des détergents anioniques présents; et (b) à rincer les cheveux nettoyés avec de l'eau pour retirer ladite composition de nettoyage capillaire.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite composition de nettoyage capillaire, comprend de 5% à 50% en poids dudit sel d'alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfate dans 50% à 95% en poids d'un véhicule cosmétique compatible non toxique.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que ladite composition de nettoyage capillaire, comprend de 8% à 40% en poids dudit sel d'alketh en C_6-C_{10} (1-5) sulfate solubilisé dans ledit véhicule qui est un milieu aqueux contenant principalement de l'eau.

4. Procédé suivant une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite étape de rinçage est suivie par une répétition des étapes (a) et (b).

5. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que ledit sel de sulfate contient de 8 à 10 atomes de carbone dans le groupe alkyle.

5 6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que ledit groupe alkyle, contient au moins 80% en poids de groupes décyle.

10 7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que ledit sel d'alketh (1-5) sulfate est présent en une quantité de 15% à 30% en poids par rapport à la composition de nettoyage capillaire, et en ce qu'il comprend un mélange d'un produit de condensation sulfaté et neutralisé d'un alcanol décylique avec une mole d'oxyde d'éthylène et
15 d'un produit de condensation sulfaté et neutralisé d'un alcanol décylique avec 3 moles d'oxyde d'éthylène, ledit alcanol contenant au moins 80% en poids de groupes alkyle en C₁₀.

20 8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ledit sel d'alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate contient moins de 17% en poids de sel de décyléthermonoéthoxy sulfate, et en ce que ledit produit de condensation est préparé en présence d'un catalyseur basique.

25 9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que ladite composition de nettoyage capillaire, comprend de 5% à 50% en poids dudit sel d'alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate dans un milieu aqueux.

30 10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que ladite composition de nettoyage capillaire, comprend de 8% à 40% en poids dudit sel d'alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate solubilisé dans un milieu aqueux.

35 11. Procédé suivant une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que ladite

étape de rinçage est suivie par une répétition des étapes (a) et (b).

5 12. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que ledit sel de sulfate, contient de 8 à 10 atomes de carbone dans le groupe alkyle.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que ledit groupe alkyle, contient au moins 80% en poids de groupes décyle.

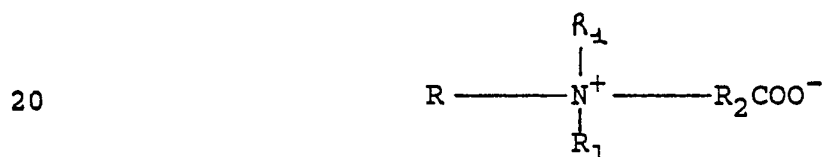
10 14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que ledit sel d'alketh (1-5) sulfate représente de 15 % à 30 % du poids dudit shampooing, et en ce qu'il comprend un mélange d'un produit de condensation sulfaté et neutralisé d'un alcanol décylique avec une mole
15 d'oxyde d'éthylène et d'un produit de condensation sulfaté et neutralisé d'un alcool décylique avec 3 moles d'oxyde d'éthylène, ledit alcanol contenant au moins 80% en poids de groupes alkyle en C₁₀.

20 15. Composition de nettoyage capillaire pour retirer un agent de traitement du type monoalkyl en C₁₂-C₁₈ ammonium quaternaire de cheveux comportant ledit agent de traitement, caractérisé en ce qu'elle comprend principalement de 5% à 50% en poids d'un sel soluble dans l'eau d'alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate,
25 comme détergent principal, ledit sulfate étant préparé en sulfatant et en neutralisant le produit de la condensation catalysée par une base d'un alcanol en C₆-C₁₀ avec en moyenne de 1 à 5 moles d'oxyde d'éthylène et contenant moins de 17 % en poids d'un
30 sel de décyl monoéthoxy sulfate, et représentant au moins 75% en poids par rapport au poids total du détergent anionique présent; et de 50% à 95% en poids d'un véhicule cosmétique compatible non toxique.

16. Composition suivant la revendication 15, caractérisée en ce que ledit véhicule est un milieu aqueux contenant principalement de l'eau.

17. Composition suivant la revendication 16, caractérisée en ce que la proportion dudit sel d'alketh en C₆-C₁₀ (1-5) sulfate, représente de 15 % à 30 % du poids dudit shampoing, et en ce que ledit sel est un mélange d'un produit de condensation sulfaté et neutralisé d'un alcanol décylique avec une mole d'oxyde d'éthylène, et d'un produit de condensation sulfaté et neutralisé d'un alcanol décylique avec 3 moles d'oxyde d'éthylène, ledit alcanol contenant au moins 80% en poids de groupes alkyle en C₁₀.

18. Composition suivant la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,5% à 8% en poids d'un détergent zwitterionique de formule:



dans laquelle R représente un groupe alkyle en C₈-C₁₈ ou alcanamido en C₈-C₁₈ alkyle en C₂-C₃, R₁ représente un groupe alkyle en C₁-C₃ et R₂ représente un groupe alkylène ou hydroxy alkylène en C₁-C₄.

19. Composition suivant la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,5% à 4% en poids d'un alcanol en C₈-C₁₄.

20. Composition suivant la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un sel d'alketh en C₁₂-C₁₅ (1-5) sulfate dont la proportion est inférieure à 25% en poids par rapport à la totalité des détergents anioniques présents.

5 21. Composition suivant la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un sel d'oléfine en $C_{10}-C_{18}$ sulfonate dont la proportion est inférieure à 25% en poids par rapport à la totalité des détergents anioniques présents.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8700896
BO 390

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 304 666 (KAO SOAP CO. LTD.) * page 4, ligne 36 - page 5, ligne 29; revendications 1-7 * ---	1-21	A61K7/08 C11D1/29
A	GB-A-2 114 996 (COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) * revendications 1-31; exemples 34-37 * ---	1-21	
A	DE-A-2 007 883 (UNILEVER N.V.) * le document en entier * ---	1-21	
A	GB-A-1 538 768 (ALBERTO-CULVER COMPANY) * page 6, ligne 90 - page 7, ligne 18; revendications 1-13 * ---	1-21	
A	FR-A-2 306 258 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) * revendications 1-17 * D & US-A-4 024 078 -----	1-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			A61K C11D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 FEVRIER 1993		SIATOU E.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8700896
BO 390

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16/02/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2304666	15-10-76	JP-C- 1253965	12-03-85
		JP-A- 51109002	27-09-76
		JP-B- 54013242	29-05-79
		BE-A- 839339	01-07-76
		DE-A, C 2610338	07-10-76
		GB-A- 1504843	22-03-78
		US-A- 4075129	21-02-78
GB-A-2114996	01-09-83	US-A- 4554098	19-11-85
		AU-B- 559168	26-02-87
		AU-A- 1164383	25-08-83
		CA-A- 1205347	03-06-86
		CH-A- 654590	28-02-86
		DE-A- 3305197	01-09-83
		FR-A, B 2522012	26-08-83
		SE-B- 456425	03-10-88
DE-A-2007883	03-09-70	SE-A- 8300807	20-08-83
		AT-A- 303236	15-10-72
		BE-A- 746330	20-08-70
		CH-A- 527900	15-09-72
		FR-A- 2032934	27-11-70
		GB-A- 1281895	19-07-72
		NL-A- 7002392	25-08-70
GB-A-1538768	24-01-79	SE-A, B 365535	
		Aucun	
FR-A-2306258	29-10-76	US-A- 4024078	17-05-77
		BE-A- 840244	30-09-76
		CA-A- 1070591	29-01-80
		DE-A, C 2613283	21-10-76
		GB-A- 1532899	22-11-78
		NL-A- 7603333	04-10-76