PCT
ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 7 : A61K 7/06

(11) Numéro de publication internationale: WO 00/48557

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00250

(22) Date de dépôt international: 3 février 2000 (03.02.00)

(30) Données relatives à la priorité: 99/01981 18 février 1999 (18.02.99) FR


(72) Inventeurs; et


Publiée Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: WASHING COMPOSITION FOR KERATINOUS MATERIALS BASED ON WATER-SOLUBLE ORGANIC SILICON COMPOUNDS

(54) Titre: COMPOSITION DE LAVAGE DES MATIERES KERATINIQUES A BASE DE COMPOSES ORGANIQUES DU SILICIUM SOLUBLES DANS L’EAU

(57) Abstract

The invention concerns a composition comprising, in a cosmetically acceptable aqueous medium, at least 0.02 wt. % relative to the composition total weight, one or several water-soluble organic silicon compounds, containing at least two or three silicon atoms, at least a basic chemical function, and at least two hydroxyl or hydrolysable groups per molecule, and at least 4 wt. % relative to the composition total weight, of a detergent surfactant selected among the anionic, non-ionic, amphotére surfactants and their mixtures. The invention is useful for producing shampoos.

(57) Abrégé

La composition comprend, dans un milieu aqueux cosmétement acceptable, au moins 0.02 % en poids par rapport au poids total de la composition, d’un ou plusieurs composés organiques du silicium solubles dans l’eau, ayant un, deux ou trois atomes de silicium, au moins une fonction chimique basique et au moins deux groupes hydroxyles ou hydrolysables par molécule, et au moins 4 % en poids par rapport au poids total de la composition d’un agent tensio-actif détergent choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, non-ionsiques, amphoteres et leurs mélanges. Application: aux shampoings.
<table>
<thead>
<tr>
<th>Code</th>
<th>État</th>
<th>Code</th>
<th>État</th>
<th>Code</th>
<th>État</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>AL</td>
<td>Albanie</td>
<td>ES</td>
<td>Espagne</td>
<td>LS</td>
<td>Lesotho</td>
</tr>
<tr>
<td>AM</td>
<td>Arménie</td>
<td>FI</td>
<td>Finlande</td>
<td>LT</td>
<td>Lituanie</td>
</tr>
<tr>
<td>AT</td>
<td>Autriche</td>
<td>FR</td>
<td>France</td>
<td>LU</td>
<td>Luxembourg</td>
</tr>
<tr>
<td>AU</td>
<td>Australie</td>
<td>GA</td>
<td>Gabon</td>
<td>LV</td>
<td>Lettonie</td>
</tr>
<tr>
<td>AZ</td>
<td>Azerbaïdjan</td>
<td>GB</td>
<td>Royaume-Uni</td>
<td>MC</td>
<td>Monaco</td>
</tr>
<tr>
<td>BA</td>
<td>Bosnie-Herzégovine</td>
<td>GE</td>
<td>Géorgie</td>
<td>MD</td>
<td>République de Moldova</td>
</tr>
<tr>
<td>BB</td>
<td>Barbade</td>
<td>GH</td>
<td>Ghana</td>
<td>MG</td>
<td>Madagascar</td>
</tr>
<tr>
<td>BE</td>
<td>Belgique</td>
<td>GN</td>
<td>Guinée</td>
<td>MK</td>
<td>Ex-République yougoslave de Macédoine</td>
</tr>
<tr>
<td>BF</td>
<td>Burkina Faso</td>
<td>GR</td>
<td>Grèce</td>
<td>ML</td>
<td>Mali</td>
</tr>
<tr>
<td>BG</td>
<td>Bulgarie</td>
<td>HU</td>
<td>Hongrie</td>
<td>MN</td>
<td>Mongolie</td>
</tr>
<tr>
<td>BJ</td>
<td>Bénin</td>
<td>IE</td>
<td>Irlande</td>
<td>MR</td>
<td>Mauritanie</td>
</tr>
<tr>
<td>BR</td>
<td>Brésil</td>
<td>IL</td>
<td>Israël</td>
<td>MW</td>
<td>Malawi</td>
</tr>
<tr>
<td>BY</td>
<td>Biélorussie</td>
<td>IS</td>
<td>Islande</td>
<td>MX</td>
<td>Mexique</td>
</tr>
<tr>
<td>CA</td>
<td>Canada</td>
<td>IT</td>
<td>Italie</td>
<td>NE</td>
<td>Niger</td>
</tr>
<tr>
<td>CF</td>
<td>République centrafricaine</td>
<td>JP</td>
<td>Japon</td>
<td>NL</td>
<td>Pays-Bas</td>
</tr>
<tr>
<td>CG</td>
<td>Congo</td>
<td>KE</td>
<td>Kenya</td>
<td>NO</td>
<td>Norvège</td>
</tr>
<tr>
<td>CH</td>
<td>Suisse</td>
<td>KG</td>
<td>Kirghizistan</td>
<td>NZ</td>
<td>Nouvelle-Zélande</td>
</tr>
<tr>
<td>CI</td>
<td>Côte d'Ivoire</td>
<td>KP</td>
<td>République populaire démocratique de Corée</td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>CM</td>
<td>Cameroun</td>
<td>KR</td>
<td>République de Corée</td>
<td>PL</td>
<td>Pologne</td>
</tr>
<tr>
<td>CN</td>
<td>Chine</td>
<td>KZ</td>
<td>Kazakhstan</td>
<td>PT</td>
<td>Portugal</td>
</tr>
<tr>
<td>CU</td>
<td>Cuba</td>
<td>LC</td>
<td>Sainte-Lucie</td>
<td>RO</td>
<td>Roumanie</td>
</tr>
<tr>
<td>CZ</td>
<td>République tchèque</td>
<td>LI</td>
<td>Liechtenstein</td>
<td>RU</td>
<td>Fédération de Russie</td>
</tr>
<tr>
<td>DE</td>
<td>Allemagne</td>
<td>LK</td>
<td>Sri Lanka</td>
<td>SD</td>
<td>Soudan</td>
</tr>
<tr>
<td>DK</td>
<td>Danemark</td>
<td>LR</td>
<td>Libéria</td>
<td>SE</td>
<td>Suede</td>
</tr>
<tr>
<td>EE</td>
<td>Estonie</td>
<td></td>
<td></td>
<td>SG</td>
<td>Singapour</td>
</tr>
<tr>
<td>SI</td>
<td>Slovénie</td>
<td>SK</td>
<td>Slovaquie</td>
<td>SN</td>
<td>Sénégal</td>
</tr>
<tr>
<td>SZ</td>
<td>Swaziland</td>
<td>TD</td>
<td>Tchad</td>
<td>TG</td>
<td>Togo</td>
</tr>
<tr>
<td>TJ</td>
<td>Tadjikistan</td>
<td>TM</td>
<td>Turkmenistan</td>
<td>TR</td>
<td>Turquie</td>
</tr>
<tr>
<td>TT</td>
<td>Trinidad-et-Tobago</td>
<td>UA</td>
<td>Ukraine</td>
<td>UG</td>
<td>Ouganda</td>
</tr>
<tr>
<td>US</td>
<td>États-Unis d'Amérique</td>
<td></td>
<td></td>
<td>US</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>UZ</td>
<td>Ouzbékistan</td>
<td></td>
<td></td>
<td>VN</td>
<td>Viet Nam</td>
</tr>
<tr>
<td>YU</td>
<td>Yougoslavie</td>
<td></td>
<td></td>
<td>YW</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>TW</td>
<td>Zimbabwe</td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>
Composition de lavage des matières kératiniques à base de composés organiques du silicium solubles dans l'eau.

La présente invention concerne d'une manière générale des compositions aqueuses de lavage des matières kératiniques, et en particulier des cheveux et/ou de la peau, comportant des composés organiques du silicium solubles dans l'eau, ainsi qu'aux procédés de lavage mettant en oeuvre ces compositions.

Il est connu que l'introduction de composés organiques cosmétiquement actifs tels que des polymères cationiques et des silicones dans des compositions cosmétiques détergentes tels que des shampooings, confère à ces compositions des propriétés de démêlage, d'apport de souplesse et de légèreté aux cheveux lavés. Cependant, les propriétés "coiffantes" caractérisées par un effet de maintien de corps et de discipline des cheveux, ne sont pas suffisantes et ne résistent pas à un lavage des cheveux avec un shampooing classique.

Il est également connu d'utiliser des composés polymériques rendus partiellement solubles dans l'eau. Ainsi, certains composés polymériques peuvent être utilisés dans l'eau sans ajout d'un quelconque co-solvant. Dans ce cas, la limitation réside dans le fait que ces composés polymériques sont éliminés partiellement, voire totalement, par rinçage des cheveux. Par conséquent, l'effet dû aux composés polymériques est très limité après rinçage. Au final, cela limite l'effet des traitements rincés (shampooing, après shampooing), mais réduit aussi l'intérêt de telles compositions utilisées en mode non rincé (laques, mousses, lotions de mise en plis, etc.) dans la mesure où l'utilisateur perd l'effet acquis par le traitement lorsqu'il se lave les cheveux.

Des efforts ont donc été réalisés pour trouver des composés pour
la formulation de compositions cosmétiques qui soient utilisables dans l'eau et qui présentent une rémanence de leur effet lorsque les cheveux sont rincés.

Ainsi, le brevet des États-Unis n° 4 344 763 (GILLETTE) décrit des compositions cosmétiques comportant un monomère organosiloxane tel qu'un aminoalkylcoxsylane et un titanate organique en solution dans un alcool.

Le brevet EP-159 628 décrit une composition de permanente et de fortification des cheveux contenant un alkyl trialkoxy silane, et le brevet FR-2 029 696 décrit un procédé de fabrication d'un produit de fixation des cheveux contenant une résine organique comportant des groupes acides totalement ou partiellement neutralisés au moyen de composés organiques du silicium renfermant des radicaux amino.

Les compositions et produits décrits dans ces documents ne correspondent pas à des compositions de lavage et en particulier pour le lavage des cheveux tels que des shampooings.

Il existe donc un besoin d'une composition cosmétique détergente, en particulier pour le lavage des cheveux, qui soit essentiellement aqueuse et qui permette d'obtenir des effets de corps, de maintien et de texturisation des cheveux très marqués et rémanents aux cycles de lavage tout en maintenant des effets de soin des cheveux.

La présente invention a donc pour objet des compositions cosmétiques détergents aqueuses, pour le lavage des matières kératiniques, notamment des shampooings, conférant aux cheveux un effet coiffant de longue durée et un toucher agréable et en particulier des effets de corps, maintien et texturisation prononcés et rémanents aux cycles de lavage.

Le demandeur a remarqué, de façon surprenante, qu'il était possible de formuler des compositions de lavage des matières kératiniques, notamment des shampooings, ayant les propriétés recherchées, en utilisant dans ces compositions des composés organiques du silicium, solubles dans l'eau, comportant 1 à 3 atomes de silicium, au moins un groupe chimique basique et au moins deux groupes hydrolysables ou hydroxyles par molécule.

On a observé que l'application de telles compositions permet
d'obtenir un effet coiffant marqué qui résiste bien au rinçage et au lavage.

Selon l'invention, les compositions de lavage des matières kératiniques comprennent, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins 0,02% en poids par rapport au poids total de la composition, d'un ou plusieurs composés organiques du silicium solubles dans l'eau, choisis parmi les organosilanes comportant un atome de silicium et les organosiloxanes comportant deux ou trois atomes de silicium, les composés organiques du silicium comportant en outre au moins une fonction chimique basique et au moins deux groupes hydrolysables ou hydroxyles par molécule, et au moins 4% en poids par rapport au poids total de la composition d'un agent tensio-actif détergent choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, amphotères, non-ioniques et leurs mélanges.

Les composés organiques du silicium utiles dans les compositions de la présente invention sont choisis parmi les organosilanes solubles dans l'eau, comprenant un atome de silicium et les organosiloxanes solubles dans l'eau, comportant deux ou trois atomes de silicium, de préférence deux atomes de silicium. Ils doivent en outre comporter au moins une fonction chimique basique, et de préférence une seule fonction chimique basique. La fonction chimique basique peut être toute fonction conférant un caractère basique au composé de silicium sans nuire à sa solubilité dans l'eau et est de préférence une fonction amine telle qu'une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire. La fonction chimique basique des composés du silicium selon l'invention, peut comporter éventuellement d'autres fonctions, telles que, par exemple, une autre fonction amine, une fonction acide ou une fonction halogène.

Les composés organiques du silicium utiles dans les compositions de la présente invention, comportent en outre au moins deux groupes hydrolysables ou hydroxyles par molécule. Les groupes hydrolysables sont de préférence des groupes alcoxy, aryloxy ou halogène. Ils peuvent également, éventuellement, comporter d'autres fonctions chimiques telles que des fonctions acides ou amines.

Les organosilanes préférés selon l'invention répondent à la formule:
dans laquelle :

- $R_4$ représente un halogène, un groupe OR' ou R'_1 ;
- $R_5$ représente un halogène, un groupe OR'' ou R'_2 ;
- $R_6$ représente un halogène, un groupe OR''' ou R'_3 ;
- et $R_1$, $R_2$, $R_3$, $R'$, $R''$, $R'''$, $R'_1$, $R'_2$, $R'_3$ représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, portant éventuellement des groupes chimiques supplémentaires tels que des groupes acides ou amines, $R_1$, $R_2$, $R'$, $R''$ et $R'''$ pouvant en outre désigner l'hydrogène, et
deux au moins des groupes $R_4$, $R_5$ et $R_6$ étant différents des groupes $R'_1$, $R'_2$ et $R'_3$.

De préférence, $R_1$, $R_2$, $R'$, $R''$ et $R'''$, $R'_1$, $R'_2$ et $R'_3$ représentent un groupe alkyle de $C_1$ à $C_{12}$, un groupe aryle de $C_6$ à $C_{14}$, un groupe alkyle de $C_1$ à $C_8$-aryle de $C_6$ à $C_{14}$, et un groupe aryle de $C_6$ à $C_{14}$-alkyle $C_1$ à $C_8$ ; et $R_3$ est de préférence un groupe alkyle de $C_1$ à $C_{12}$, aryle de $C_6$ à $C_{14}$, alkyle de $C_1$ à $C_8$-aryle de $C_6$ à $C_{14}$ et aryle de $C_6$ à $C_{14}$-alkyle de $C_1$ à $C_8$.

Les organosiloxanes préférés dans les compositions de la présente invention peuvent être représentés par la formule :

dans laquelle :

- $R_1$, $R_2$, $R_3$, $R_5$ et $R_6$ sont définis comme précédemment ;
- $R'_4$ représente un halogène ou un groupe OR$_{11}$ ;
- $R_7$ représente un halogène, un groupe OR$_{10}$ ou R''$_1$ ;
- $R_9$ représente un halogène, un groupe OR$_8$, R''$_2$ ou R$_3$NR$_1$R$_2$ ;
R''₁, R''₂, R₈, R₁₀ et R₁₁ représentent un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, portant éventuellement des groupes chimiques supplémentaires tels que des groupes solubilisants basiques ;

R₁₁, R₁₀ et R₈ pouvant en outre désigner l’hydrogène.

De préférence R''₁, R''₂, R₈ ou R₁₀ et R₁₁ représentent un groupe alkyle de C₁ à C₁₂, un groupe aryle de C₆ à C₁₄, un groupe alkyle de C₁ à C₈-aryle de C₆ à C₁₄, et un groupe aryle de C₆ à C₁₄-alkyle de C₁ à C₈.

L’un au moins des groupes R₆, R₇ et R₉ désigne un halogène ou un groupe OR''₁, OR₁₀ ou OR₈.

De préférence, l’halogène est le chlore.

Une classe particulièrement préférée de composés organiques du silicium est constituée des composés de formule :

\[
\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)\_n\text{-Si-OR}
\]

\[
\text{OR}
\]
\[
\text{OR}
\]
dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₆ tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle et n est un nombre entier de 1 à 6, de préférence de 2 à 4.

Un composé organique du silicium particulièrement recommandé est le γ-aminopropyl triéthoxysilane.

La teneur en composés organiques du silicium des composés de l’invention par rapport au poids total de la composition, est d’au moins 0,02% en poids, et de préférence d’au moins 0,5% et jusqu’à 20% en poids.

Le taux des composés organiques du silicium selon l’invention, est déterminé par des méthodes habituelles d’analyse telles que la spectroscopie RMN du silicium 29 et du proton, et par chromatographie.

Comme indiqué précédemment, les compositions détergentes selon l’invention contiennent au moins un agent tensio-actif détergent choisi parmi les tensio-actifs anioniques, amphothères et non-ioniques ayant des propriétés détergentes.

Parmi les agents tensio-actifs anioniques, on peut citer les sels alcalins, les sels d’ammonium, les sels d’amines, les sels d’aminoalcools, les sels de magnésium des composés suivants : les alkylsulfates, alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates,
monoglycérides sulfates; les alkylsulfonates, alkylamides sulfonates, alkylarylsulfonates, oléfines sulfonates, paraffines sulfonates; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamides sulfosuccinates; les alkylsulfosuccinamates; les alkylsulfoacétates; les alkylphosphates, alkyléther phosphates; les acylsarcosinates, les acyliséthionates, N-acyltaurates.

Le radical alkyle ou acyle de ces différents composés est généralement constitué par une chaîne carbonée comportant de 12 à 20 atomes de carbone.

Parmi les agents tensio-actifs anioniques, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique; les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée; les acyl lactylates, dont le radical acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone.

On peut également utiliser des agents tensio-actifs considérés comme faiblement anioniques tels que les acides alkyl ou alkylaryl éthers carboxyliques polyoxyalkylénés ou leurs sels, les acides alkylamido éthers carboxyliques polyoxyalkylénés ou leurs sels, les acides d'alkyl D-galactoside uroniques ou leurs sels.

Les agents tensio-actifs non-ioniques sont plus particulièrement choisis parmi les alcools ou les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, à chaîne grasse comportant 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène étant compris entre 2 et 50 et le nombre de groupements glycérol étant compris entre 2 et 30.

On peut également citer les copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène; les condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène; les amides gras polyglycérolés comportant de préférence 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés avec 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène; les esters d'acide gras de sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés carbamates ou amides de N-alkyl glucamines, les aldobionamides, les
oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkylamines ou de N-acylamidopropyl-morpholine.

Les agents tensio-actifs amphotères préférés sont les dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et qui contient au moins un groupe anionique hydrosolubilisant carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate; les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₆) bétaïnes ou les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₆)sulfobétaïnes.


Les agents tensio-actifs sont utilisés dans les compositions conformes à l'invention dans des proportions suffisantes pour conférer un caractère détergent à la composition, généralement à raison d'au moins 4% en poids, de préférence entre 5 et 50% en poids par rapport au poids total de la composition et en particulier entre 8 et 35%.

Les compositions, selon l'invention, présentent un pH généralement compris entre 5 et 12, et plus particulièrement entre 6 et 11.

Le milieu aqueux des compositions est constitué, soit par de l'eau, soit par un mélange d'eau et de solvant(s) choisi(s) parmi les alcools inférieurs, les alkylèneglycols et les éthers de polyols; l'eau étant présente dans des proportions supérieures à 20% et de préférence supérieures à 45%.

Les compositions, selon l'invention, peuvent contenir également des agents régulateurs de viscosité, tels que des électrolytes comme le chlorure de sodium, des épaississants comme les dérivés de la cellulose, tels que par exemple la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, la gomme de guar,
des gommes de guar hydroxypropylées, les scléroglanes, la gomme de xanthane.

Ces agents régulateurs de viscosité sont utilisés dans des proportions allant jusqu'à 15% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence inférieure à 6%.

Les compositions conformes à l'invention peuvent éventuellement contenir en outre d'autres agents, pourvu qu'ils n'altèrent pas la stabilité des compositions, tels que des tensio-actifs cationiques, des polymères cationiques, anioniques, amphiphètes ou non-ionicques, ou des protéines quaternisées ou non, ou des huiles, cires, gommes ou résines de silicone.

Les polymères, les tensio-actifs cationiques et les protéines quaternisées ou non, les silicones, sont utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, selon l'invention, dans des proportions comprises entre 0,05 et 10% et de préférence entre 0,1 et 5% par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir différents adjuvants habituellement utilisés en cosmétique, tels que des parfums, des conservateurs, des séquestrants, des stabilisateurs de mousse, des agents propulseurs, des colorants, des agents antipelliculaires, des céramides, des vitamines ou provitamines, des hydroxy acides, des agents acidifiants ou alcalinisants ou d'autres adjuvants selon l'usage envisagé.

Les procédés de lavage et/ou de conditionnement des cheveux ou de la peau consistent à appliquer sur ceux-ci une composition telle que définie ci-dessus, cette application étant suivie d'un rinçage.

Les compositions conformes à l'invention sont également utilisables comme gels douche pour le lavage des cheveux et de la peau, auquel cas ils sont appliqués sur la peau et les cheveux humides et rincés après application.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.
EXEMPLES

Exemple 1 :
On a formulé les compositions lavantes du tableau I ci-dessous.

<table>
<thead>
<tr>
<th>TABLEAU I</th>
<th>A</th>
<th>B</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Alkyl(C_{12}-C_{14})éther sulfate de sodium oxyéthyléné à 2,2 moles d’oxyde d’éthylène, vendu à 70% de MA</td>
<td>8 MA</td>
<td>8 MA</td>
</tr>
<tr>
<td>Lauryl bétaine en solution aqueuse à 30% de MA</td>
<td>2 MA</td>
<td>2 MA</td>
</tr>
<tr>
<td>Aminopropyl triéthoxysilane (APTES)</td>
<td>-</td>
<td>5</td>
</tr>
<tr>
<td>Solution aqueuse d’acide chlorhydrique 0,1N à pH=1</td>
<td>1,5</td>
<td>1,5</td>
</tr>
<tr>
<td>Eau</td>
<td>qsp</td>
<td>100</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>100</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Evaluation des propriétés traitantes :

Des mèches de cheveux naturels ont été traitées avec les deux compositions, dans les conditions suivantes :

- 1 g de composition par mèche de 2,5 g
- Temps de pause = 10 minutes
- Rinçage à l’eau courante = 20 passages entre 2 doigts
- Séchage = 10 minutes à 60°C.

Les deux mèches sont ensuite soumises à un panel de testeurs auxquels on a posé la question : "quelle est la mèche la plus enrobée et la plus texturisée " ?

Les 10 testeurs ont jugé unanimement que les mèches traitées par la composition B sont plus enrobées et possèdent plus de texture que les mèches traitées par la composition A.
**Exemple 2 :**
On a formulé les compositions du tableau II ci-dessous.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Tableau II</th>
<th>C</th>
<th>D</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td>(invention)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Alkyl(C_{12}-C_{14})éther sulfate de sodium oxyéthyléné à 2,2 moles d’oxyde d’éthylène, vendu à 70% de MA</td>
<td>10 MA</td>
<td>10 MA</td>
</tr>
<tr>
<td>Alkyl polyglucoside en solution aqueuse à 53% de MA, vendu sous la dénomination PLANTACARE®2000 UP par la Société HENKEL</td>
<td>5 MA</td>
<td>5 MA</td>
</tr>
<tr>
<td>Aminopropyl triéthoxysilane (APTES)</td>
<td>-</td>
<td>5</td>
</tr>
<tr>
<td>Solution aqueuse d’acide chlorhydrique 0,1N à pH=1</td>
<td>1,5</td>
<td>1,5</td>
</tr>
<tr>
<td>Eau</td>
<td>qsp</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

**Evaluation des propriétés traitantes :**

On a traité des mèches comme à l'exemple 1. Les deux mèches sont ensuite soumises à un panel de testeurs auxquels on a posé la question : "quelle est la mèche la plus enrobée et la plus texturée"?

Les 10 testeurs ont jugé unanimement que les mèches traitées par la composition D sont plus enrobées et possèdent plus de texture que les mèches traitées par la composition C.
REVENDICATIONS

1. Composition de lavage des matières kératiniques, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins 0,02% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un composé organique du silicium soluble dans l'eau, choisi parmi les silanes comprenant un atome de silicium et les siloxanes comprenant deux ou trois atomes de silicium, ce composé organique du silicium comportant en outre au moins une fonction chimique basique et au moins deux groupes hydroxyles ou hydrolysables par molécule, et au moins 4% en poids par rapport au poids total de la composition d'un agent tensio-actif détergent choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques ou amphothères, non-ioniques, et leurs mélanges.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé organique du silicium, soluble dans l'eau, représente de 0,02 à 20% en poids de la composition.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la fonction chimique basique du composé organique du silicium est choisie parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les groupes hydrolysables sont choisis parmi les groupes alcoxy, aryloxy et halogène.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les composés organiques du silicium sont choisis parmi les composés de formules :

\[
\begin{align*}
&\text{R}_1 \quad \text{N} - \text{R}_3 - \text{Si} \quad \text{R}_4 \\
&\text{R}_2 \quad \text{R}_5 \quad \text{R}_6 
\end{align*}
\]

dans laquelle :

- \(\text{R}_4\) représente un halogène, un groupe OR' ou R' ;
- \(\text{R}_5\) représente un halogène, un groupe OR'' ou R' ;
- \(\text{R}_6\) représente un halogène, un groupe OR'' ou R' ;
- \(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}', \text{R}'', \text{R}''', \text{R}''', \text{R}'', \text{R}'', \text{R}_3\) représentent,
indépendamment les uns des autres, un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, portant éventuellement des groupes chimiques supplémentaires, R₁, R₂, R', R'' et R''' pouvant en outre désigner l'hydrogène, deux au moins des groupes R₄, R₅ et R₆ étant différents des groupes R'_1, R'_2 et R'_3 ; et

\[
\begin{array}{c}
\text{N} - \text{R₃} - \text{Si} \quad \text{R}_4 \\
\text{R₂} \quad \text{O} \\
\quad \text{R₅} \\
\text{R₉} - \text{Si} \\
\text{R₇} \\
\text{R₆}
\end{array}
\]

dans laquelle :

15 R₁, R₂, R₃, R₅ et R₆ sont définis comme précédemment;
R'_₄ représente un halogène ou un groupe OR₁₁;
R₇ représente un halogène, un groupe OR₁₀ ou R'''₁;
R₉ représente un halogène, un groupe OR₈, R''₂ ou R₃NR₁R₂;
R'''₁, R''₂, R₈, R₁₀ et R₁₁ représentent un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, portant éventuellement des groupes chimiques supplémentaires, les groupes R₁₁, R₁₀ et R₈ pouvant en outre désigner l'hydrogène; l'un au moins des groupes R₆, R₇ et R₉ désignant un halogène, un groupe OR'''₈, OR₁₀ ou OR₈.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que les groupes R₁, R₂, R', R₁', R₂', R₃, R'', R'''₁, R''₂, R₈, R₁₀ et R₁₁ sont choisis parmi les radicaux alkyle de C₁-C₁₂, aryle de C₆ à C₁₄, alkyle de C₁ à C₈-aryle de C₆ à C₁₄, et aryle de C₆ à C₁₄-alkyle de C₁ à C₈.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composé organique du silicium a pour formule :

\[
\text{H₂N (CH₂)ₙ - Si} \quad \text{OR} \\
\text{OR}
\]

dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₆ et n est un nombre entier de 1 à 6, de préférence de 2 à 4.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisé en ce que le
composé organique du silicium est le γ-aminopropyl triéthoxysilane.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif détergent est
présent à raison de 5 à 50% en poids, de préférence 8 à 35% en poids par
rapport au poids total de la composition.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisée par le fait que les agents tensio-actifs
anioniques sont choisis parmi les sels alcalins, les sels de magnésium, les
sels d'ammonium, les sels d'amines ou les sels d'aminoalcools des
composés suivants : les alkylsulfates, alkyléther sulfates,
alkylamidoéthersulfates, alkylarylpoléthersulfates, monoglycérides
sulfates; les alkylsulfonates, alkylamides sulfonates, alkylaryl-
sulfonates, oléfines sulfonates, paraffines sulfonates; les
alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamides
sulfosuccinates; les alkylsulfosuccinamates; les alkylsulfoacétates; les
alkylphosphates, alkyléther phosphates; les acylsarcosinates, les
acyliséthionates, N-acyltaurates; le radical alkyle ou acyle de ces
différents composés étant constitué par une chaîne carbonée comportant
de 12 à 20 atomes de carbone; les sels d'acides gras des acides oléique,
ricinoléique, palmitique, stéarique; les acides d'huile de coprah ou d'huile
de coprah hydrogénée; les acyl lactylates, dont le radical acyle comporte
de 8 à 20 atomes de carbone; les acides d'alkyl D-galactoside uroniques et
leurs sels, les acides alkyl ou alkylaryl éthers carboxyliques
polyoxyalkylénés ou leurs sels, les acides alkylamido éthers
carboxyliques polyoxyalkylénés ou leurs sels.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à
9, caractérisée par le fait que les agents tensio-actifs non-ioniques sont
choisis parmi les alcools ou les alkylphénols ou les acides gras
polyéthoxylés, polyoxypropylénés ou polyglycérolés, à chaîne grasse
comportant 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde
d'éthylène, oxyde de propylène étant compris entre 2 et 50 et le nombre de
groupements glycérol étant compris entre 2 et 30; les copolymères oxyde
d'éthylène et de propylène; les condensats d'oxyde d'éthylène et de
propylène sur des alcools gras; les amides gras polyéthoxylés; les amides
gras polyglycérolés; les amines grasses polyéthoxylées; les exters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés; les esters d'acides gras de sucrose ou du polyéthylèneglycol; les alkylpolyglycosides; les dérivés amides ou carbamates de N-alkylglucamide, les aldobionamides et les oxydes d'amines.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que les agents tensio-actifs amphotères sont choisis parmi les dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 18 atomes de carbone et qui contient au moins un groupe anionique hydrosolubilisant, carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate, phosphonate; les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes ou les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₆)sulfobétaïnes.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le milieu aqueux est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable choisi parmi les alcôols inférieurs, les alkylèneglycols et les éthers de polyol, l'eau étant présente dans des proportions supérieures à 20%.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que la composition contient en plus des agents régulateurs de viscosité choisis parmi les électrolytes, les hydrotripes ou des agents épaississants présents en des proportions pouvant aller jusqu'à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les tensio-actifs cationiques, les polymères anioniques ou non-ioniques ou cationiques ou amphotères, des protéines éventuellement quaternisées ou une huile, cire, gomme ou résine de silicone.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient différents adjuvants cosmétiquement acceptables choisis parmi les parfums, les conservateurs, les séquestrants, les synergistes de mousse, les stabilisateurs de mousse, les agents acidifiant ou alcalinisants.

17. Utilisation comme shampooing de la composition telle que
définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 16.

18. Utilisation comme gel douche de la composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 16.

19. Procédé de lavage des matières kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces matières au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 16, et qu'après un temps de pose, on rince à l'eau les matières traitées.
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06

According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

<table>
<thead>
<tr>
<th>Category</th>
<th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th>
<th>Relevant to claim No.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>EP 0 639 369 A (DOW CORNING CORPORATION) 22 February 1995 (1995-02-22) page 2, line 38 - line 49 page 3, line 27 - line 33 page 3, line 37 - line 55 page 4, line 5 - page 5, line 1 examples 5,6</td>
<td>1-19</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>US 4 344 763 A (EVA TOLGYESI ET AL.) 17 August 1982 (1982-08-17) cited in the application the whole document</td>
<td>---</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>EP 0 159 628 A (REVON INC.) 30 October 1985 (1985-10-30) cited in the application claims 1-9</td>
<td>---</td>
</tr>
</tbody>
</table>

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- A: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E: earlier document but published on or after the international filing date
- L: document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- D: document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P: document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T: later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X: document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y: document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- S: document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2000

Date of mailing of the international search report

17/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epos nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvarez Alvarez, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)
<table>
<thead>
<tr>
<th>Category</th>
<th>Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages</th>
<th>Relevant to claim No.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>US 4 618 689 A (FRANK J. TRAVER ET AL.) 21 October 1986 (1986-10-21) the whole document</td>
<td>___</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>EP 0 870 491 A (L'OREAL) 14 October 1998 (1998-10-14) page 4-page 7</td>
<td>___</td>
</tr>
<tr>
<td>Patent document cited in search report</td>
<td>Publication date</td>
<td>Patent family member(s)</td>
</tr>
<tr>
<td>----------------------------------------</td>
<td>-----------------</td>
<td>-------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 676062 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 6890794 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2129054 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 69406383 D</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 69406383 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ES 2107752 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 7304638 A</td>
</tr>
<tr>
<td>EP 159628</td>
<td>30-10-1985</td>
<td>AT 54565 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 571671 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 4090685 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 1254144 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 61000007 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 8502756 A</td>
</tr>
<tr>
<td>US 4618689</td>
<td>21-10-1986</td>
<td>CA 1274531 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 62063594 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 4699988 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 699221 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 5935398 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 9801894 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2232443 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CN 1197633 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CZ 9800772 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>HU 9800801 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2983514 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 10338999 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>PL 325721 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 9802552 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AT 62393 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 581140 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 6002586 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 1265748 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DK 328886 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EG 19550 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>FI 862908 A,B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>GB 2177109 A,B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>GR 861772 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>HK 48492 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>IE 58605 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 1900894 C</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 4038723 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 62077311 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>KR 9614788 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>MX 163980 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>PH 22680 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>SG 49592 G</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 8605154 A</td>
</tr>
</tbody>
</table>
**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

**A. CLASSEMENT DE L’OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 7  A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LEQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7  A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

<table>
<thead>
<tr>
<th>Categorie</th>
<th>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l’indication des passages pertinents</th>
<th>no. des revendications visées</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>US 4 344 763 A (EVA TOLGYESI ET AL.) 17 août 1982 (1982-08-17) cité dans la demande le document en entier</td>
<td>---</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>EP 0 159 628 A (REVLO INC.) 30 octobre 1985 (1985-10-30) cité dans la demande revendications 1-9</td>
<td>---</td>
</tr>
</tbody>
</table>

**X** Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

**X** Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:
  * "A" document définissant l’état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
  * "B" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
  * "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d’une autre citation ou pour une raison spéciale (laissez qu’indiquée)
  * "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou leurs autres moyens
  * "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

* "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n’appartenant pas à l’état de la technologie pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l’invention

* "X" document particulièrement pertinent; l’invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

* "Y" document particulièrement pertinent; l’invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

* "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

**Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée**

11 avril 2000

**Date d’expédition du présent rapport de recherche internationale**

17/04/2000

Nom et adresse postale de l’administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spw nl, Fax: (+31-70) 340-3016

**Fonctionnaire autorisé**

Alvarez Alvarez, C
<table>
<thead>
<tr>
<th>Catégorie</th>
<th>Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th>
<th>no. des revendications visées</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>US 4 618 689 A (FRANK J. TRAVER ET AL.)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>21 octobre 1986 (1986-10-21)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>le document en entier</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>EP 0 870 491 A (L'OREAL)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>14 octobre 1998 (1998-10-14)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>page 4 - page 7</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>EP 0 208 533 A (THE PROCTER &amp; GAMBLE COMPANY)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>14 janvier 1987 (1987-01-14)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>abrégé</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Document brevet cité au rapport de recherche</td>
<td>Date de publication</td>
<td>Membre(s) de la famille de brevet(s)</td>
</tr>
<tr>
<td>--------------------------------------------</td>
<td>---------------------</td>
<td>-------------------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 676062 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 6890794 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2129054 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 69406383 D</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 69406383 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ES 2107752 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 7304638 A</td>
</tr>
<tr>
<td>EP 159628 A</td>
<td>30-10-1985</td>
<td>AT 54565 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 571671 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 4090685 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 1254144 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 61000007 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 8502756 A</td>
</tr>
<tr>
<td>US 4618689 A</td>
<td>21-10-1986</td>
<td>CA 1274531 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 62063594 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 4699988 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 699221 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 5935398 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 9801894 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2232443 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CN 1197633 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CZ 9800772 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>HU 9800801 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2983514 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 10338899 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>PL 325721 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 9802552 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AT 62393 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 581140 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 6002586 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 1265748 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DK 328886 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EG 19550 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>FI 862908 A,B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>GB 2177109 A,B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>GR 861772 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>HK 48492 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>IE 58605 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 1900894 C</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 4038273 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 6207731 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>KR 9614788 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>MX 163980 B</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>PH 22680 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>SG 49592 G</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 8605154 A</td>
</tr>
</tbody>
</table>