

Brevet N° **3391**
 du 29 janvier 1982
 Titre délivré : **- 2 SEP 1983**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

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

dépose(nt) ce vingt-neuf janvier 1982 quatre vingt-deux à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg: (3)

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
 "Produit nettoyant des cheveux et de la peau à base d'acylisé(4) thionates et de polymères cationiques"

2. la délégation de pouvoir, datée de Paris, France le 27 janvier 1982

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

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

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

le 29 janvier 1982

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

(5)

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

(6) -/- déposée(s) en (7) -/-

le -/-

(8)

au nom de -/-

(9)

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

11a, boulevard Prince-Henri

(10)

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

Le mandataire

Charles Munchen

II. Procès-verbal de Dépôt

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

29 janvier 1982

à 15.00 heures



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

2.4547

138/82 - GD/MB

294

Société anonyme dite : L'OREAL

Produit nettoyant des cheveux et de la peau à base d'acylisé-
thionates et de polymères cationiques.

Invention de



Produit nettoyant des cheveux et de la peau à base d'acyliséthionates et de polymères cationiques.

La présente invention est relative à des produits nettoyants pour les cheveux et/ou la peau à base d'acyliséthionates et de polymères cationiques ainsi qu'au procédé mettant en oeuvre ces compositions.

On formule depuis de nombreuses années les produits de nettoyage pour les cheveux et/ou la peau à partir d'agents tensio-actifs qui peuvent être anioniques, amphotères, non-ioniques ou cationiques utilisés seuls ou en mélange. La concentration globale d'utilisation est généralement comprise entre 5 et 20%.

On a par ailleurs déjà préconisé en vue d'améliorer les propriétés cosmétiques de ces compositions de leur ajouter des composés cationiques et en particulier des polymères cationiques.

Les polymères cationiques comme on le sait améliorent la douceur en se déposant sur les cheveux et ceux-ci se démêlent plus facilement d'autant que la quantité de polymères déposée est plus importante. Ce dépôt est d'autant plus important que la fibre est plus sensibilisée c'est-à-dire qu'elle comporte plus de groupements sulfoniques capables de fixer les charges cationiques du polymère.

La demanderesse a constaté que les dépôts de ces polymères sont nettement plus importants lorsque l'on utilise des milieux non ioniques par rapport à des milieux anioniques. Cette différence d'efficacité est due en partie aux interactions entre le polymère cationique et le tensio-actif anionique qui inhibe en partie le dépôt de polymère.

Les tensio-actifs anioniques présentent toutefois de meilleures propriétés de détergence que le tensio-actif non ionique de sorte qu'il est apparu souhaitable de pouvoir conserver ces propriétés tout en améliorant la douceur au toucher des cheveux et/ou de la peau et le démêlage des cheveux.



La demanderesse a constaté en particulier que l'interaction entre le polymère cationique et le tensio-actif anionique est particulièrement élevée pour les agents tensio-actifs à polarité forte et en particulier pour les agents tensio-actifs anioniques, sulfatés ou sulfonés.

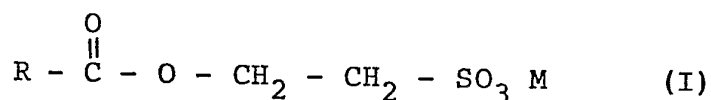
La demanderesse a découvert maintenant qu'en utilisant comme tensio-actifs des acyliséthionates on obtenait un dépôt de polymères cationiques nettement amélioré, ce qui est particulièrement surprenant compte tenu du fait que les acyliséthionates comportent un groupement sulfonique ayant à priori une interaction susceptible d'inhiber le dépôt du polymère cationique sur les cheveux ou la peau.

L'invention est donc relative à une composition de nettoyage pour les cheveux et/ou la peau à base d'acyliséthionates et de polymères cationiques.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de nettoyage des cheveux et de la peau mettant essentiellement en oeuvre une telle composition.

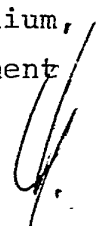
D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

La composition de nettoyage des cheveux et/ou de la peau conforme à l'invention est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle comprend en association dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un agent tensio-actif de formule :



dans laquelle R désigne un groupement alkyle linéaire ou ramifié, M désigne un métal alcalin ou alcalino-terreux ou une amine et au moins un polymère cationique.

Dans la formule précitée R désigne de préférence un groupement alkyle ayant entre 8 et 18 atomes de carbone, les groupements particulièrement préférés sont constitués par un groupement ayant 12 à 14 atomes de carbone ou un groupement dérivé de l'huile de coprah. M désigne de préférence le sodium, le potassium ou le magnésium; le sodium étant particulièrement préféré.



Les polymères cationiques sont choisis en particulier parmi les polymères ayant un poids moléculaire entre 500 et 3.000.000 et décrits dans les brevets français et demandes de brevets français 2.077.143, 1.492.597, 2.162.025, 2.280.361, 2.252.840, 2.368.508, 1.583.363, 2.080.759, 2.190.406, 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434, et 2.189.434; 2.413.907 et les brevets US 3.589.978, 4.031.307, 3.227.615, 2.961.347, 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

Les polymères cationiques utilisés dans la composition de l'invention sont des polymères de type polyamine, polyamino-amide ou polyammonium quaternaire, le groupement amine ou ammonium faisant partie de la chaîne polymère ou étant relié à celle-ci.

Des polymères de ce type utilisables selon l'invention sont notamment :

1°) des copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyl (quaternisés ou non), tels que ceux vendus sous les dénominations Gafquat par la Gaf Corp. comme par exemple le "copolymère 845", le "Gafquat 734 ou 755" décrits notamment plus en détail dans le brevet français 2.077.143 et la demande de brevet français 2.393.573,

2°) des dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires tels que ceux décrits dans le brevet français 1.492.597 et notamment les polymères vendus sous les dénominations JR tels que JR 125, JR 400, JR 30 M et LR, tels que LR 400 et LR 30 M par la Société Union Carbide Corp., des dérivés de cellulose cationiques tels que les CELQUAT L 200 et CELQUAT H 100 vendus par la Société National Starch, décrits dans le brevet US 4.131.576,

3°) des polysaccharides cationiques comme décrits dans les brevets américain 3.589.978 et 4.031.307 et en particulier le Jaguar C. 13 S vendu par la Société Meyhall,

4°) les polymères cationiques choisis dans le groupe formé par :



a) les polymères contenant des motifs de formule :

- A - Z - A - Z - dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence $-N \begin{array}{|c|} \hline \end{array} N-$ et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther ou thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane; ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.162.025,

b) les polymères contenant des motifs de formule :

- A - Z₁ - A - Z₁ - dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence $-N \begin{array}{|c|} \hline \end{array} N-$ et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et il signifie au moins une fois le symbole B'₁; B₁ désigne un radical bivalent qui est un radical alkylène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, B'₁ est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant une ou plusieurs fonctions hydroxyle; ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.280.361;

c) les sels d'ammonium quaternaires et les produits d'oxydation des polymères de formules ci-dessus indiquées sous a) et b).

5°) Les polyaminopolyamides réticulés éventuellement alcoylés choisis dans le groupe formé par au moins un polymère

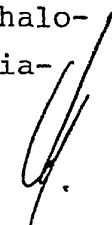
réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyaminopolyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Le composé acide est choisi parmi : (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono et dicarboxyliques à double liaison (iii) les esters des acides précités, de préférence les esters d'alcanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone; (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires mono- ou bis-secondaires. 0 à 40 moles % de cette polyamine peuvent être remplacées par une diamine bis-primaire de préférence l'éthylène-diamine ou par une diamine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés. La réticulation est caractérisée par le fait qu'elle est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide (A) et généralement de 0,025 à environ 0,2 et en particulier de 0,025 à environ 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide (A). Ces polymères et leur préparation sont décrits plus en détail dans le brevet français n° 2.252.840.

Ces polymères réticulés sont solubles à 10% dans l'eau sans formation de gel, la viscosité d'une solution à 10% dans l'eau à 25°C est supérieure à 3 centipoises et habituellement comprise entre 3 et 200 centipoises.

Les polyaminopolyamides (A) eux-mêmes sont également utilisables selon l'invention.

6°) Les polyamino-amides réticulés solubles dans l'eau obtenus par la réticulation d'un polyaminopolyamide (A) (ci-dessus décrit) au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par :

(I) les composés du groupe comprenant (1) les bis-halohydrines (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyldiamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles;



(II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis-halohydrines, (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyldiamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles, (5) les épihalohydrines (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis-insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a).

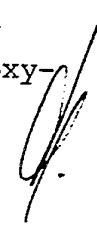
(III) Le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) et les oligomères (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaire alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant (c) choisi de préférence dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol. La réticulation est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole, en particulier de 0,025 à 0,2 mole et plus particulièrement de 0,025 à 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide.

Ces réticulants et ces polymères ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans la demande de brevet français n° 2.368.508.

7°) Les dérivés de polyamino-amides résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle, décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on citera les polymères acide adipique-diméthylamino hydroxy-propyl-diéthylènetriamine vendus sous la dénomination Cartarétine F, F₄ ou F₈ par la Société SANDOZ.

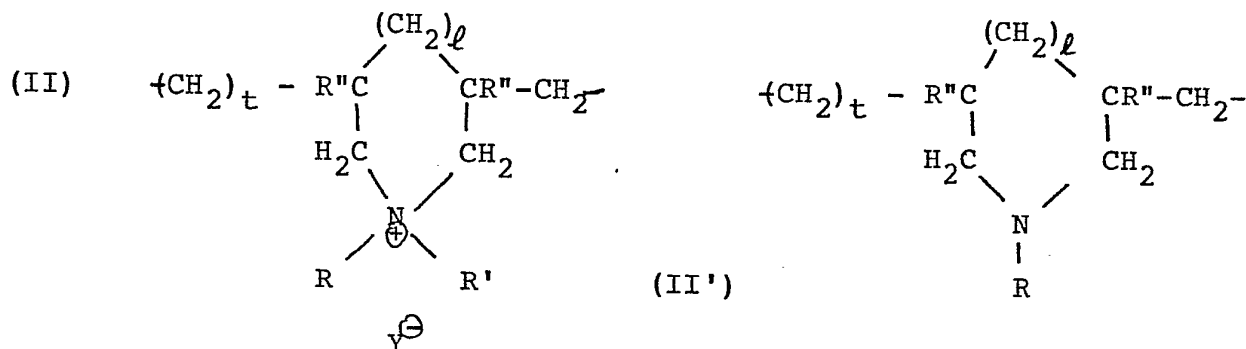
8°) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxy-



lique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1; cités dans les brevets EUA 3.227.615, 2.961.347.

Les polymères de ce type sont notamment ceux vendus sous la dénomination HERCOSETT 57 par la Société Herculès Incorporated ayant une viscosité à 25°C de 30 cps à 10% en solution aqueuse; sous la dénomination PD 170 ou DELSETTE 101 par la Société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique : époxypropyl diéthylène-triamine.

9°) Les cyclopolymères ayant un poids moléculaire de 20.000 à 3.000.000 tels que les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des motifs répondant à la formule (II) ou (II') :



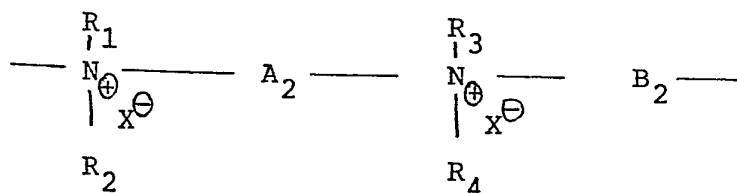
dans laquelle ℓ et t sont égaux à 0 ou 1, et la somme $\ell + t = 1$ R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule II ou II' et, des unités dérivées d'acrylamide ou

de diacétone acrylamide, $Y^{\ominus}$ est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

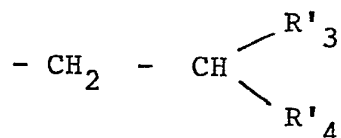
Parmi les polymères d'ammonium quaternaire du type ci-dessus définis, on citera l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un poids moléculaire inférieur à 100.000 et le copolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500.000 et vendu sous la dénomination de MERQUAT 550 par la Société MERCK.

Ces polymères sont décrits dans le brevet français 2.080.759 et son certificat d'addition n° 2.190.406.

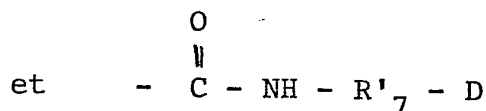
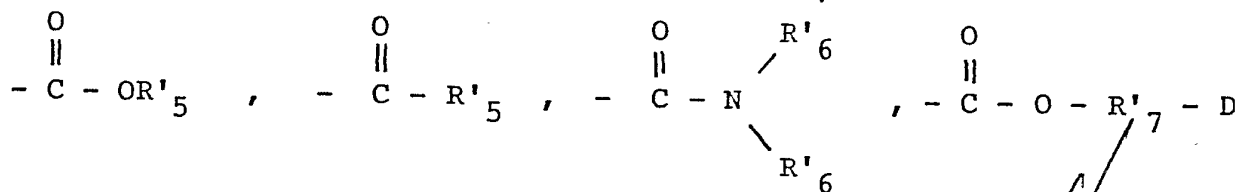
10°) Les polyammonium quaternaires contenant des motifs récurrents de formule :



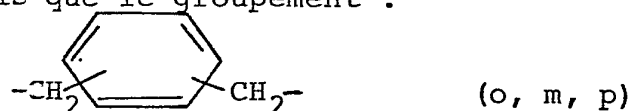
dans laquelle R_1 et R_2 , R_3 et R_4 égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxylaliphatiques inférieurs, ou bien R_1 et R_2 et R_3 et R_4 , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement :



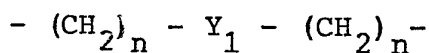
dans lequel R'_3 désigne hydrogène ou alcoyle inférieur et R'_4 désigne l'un des groupements suivants : - CN,



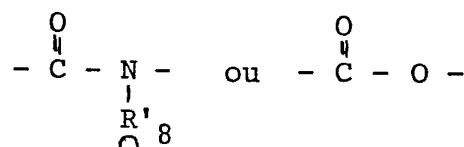
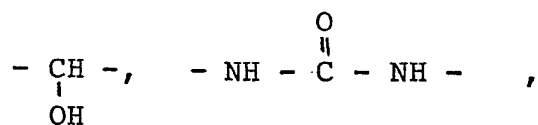
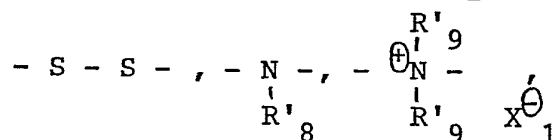
R'_5 désignant un groupement alcoyle inférieur, R'_6 désignant l'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur, R'_7 désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire, A_2 et B_2 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s) tels que le groupement :



un ou plusieurs groupements :



Y_1 désignant O, S, SO, SO_2 ,



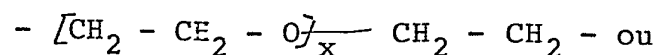
avec $\text{X}_1^\ominus$ désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, n étant 2 ou 3, R'_8 désignant l'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur, R'_9 désignant alcoyle inférieur, ou bien A_2 et R_1 et R_3 forment avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazinique; en outre si A_2 désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_2 peut également désigner un groupement :

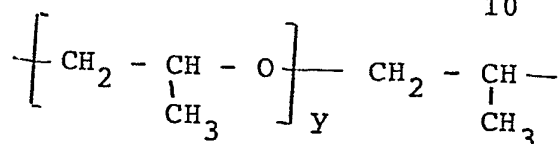


dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule ---O---Z---O---

où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :





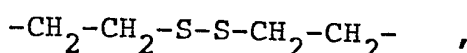
où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule : $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-$

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent



d) un groupement uréylène de formule $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH}-$;

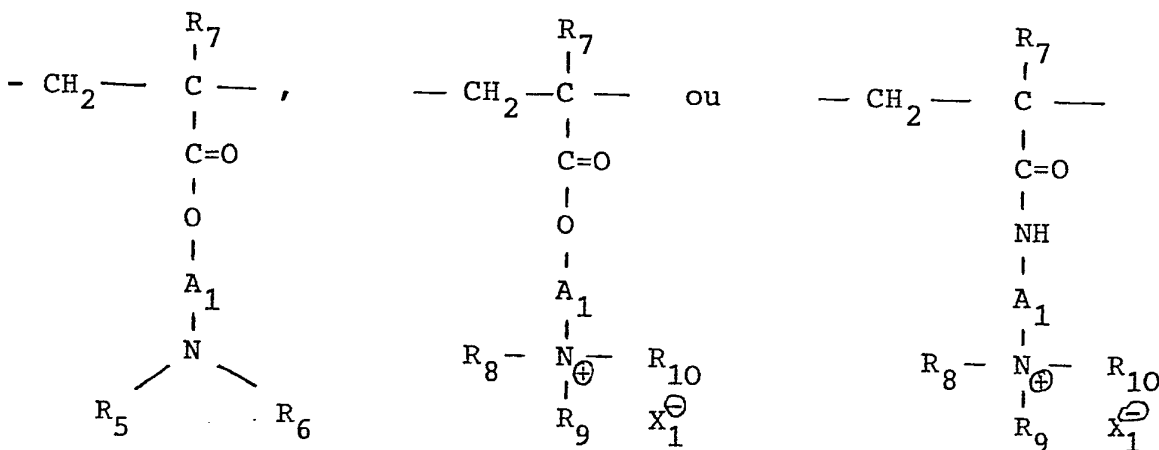
X^- est un anion tel que, chlorure ou bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire généralement comprise entre 1.000 et 100.000.

Des polymères de ce type sont décrits, en particulier, dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, les demandes française 2.316.271, 2.336.434, et 2.413.907 et les brevets des EUA 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378.

D'autres polymères de ce type sont décrits dans les brevets des EUA 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

11°) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique et comportant comme motif :



dans lequel R_7 est H ou CH_3

A_1 est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

R_8, R_9, R_{10} identiques ou différents représentent un groupe alcoyle, ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou benzyle,

R_5, R_6 représentent hydrogène ou un groupement alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

X_1 désigne méthosulfate ou halogène tel que chlore, brome.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la famille des : acrylamide, méthacrylamide, diacétone acrylamide, acrylamide et méthacrylamide substitué à l'azote par des alcoyles inférieurs, esters d'alcoyles des acides acrylique et méthacrylique, la vinylpyrrolidone, les esters vinyliques.

A titre d'exemple on peut citer :

- le copolymère d'acrylamide et de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate vendu sous les dénominations Reten 205, 210, 220 et 240 par la Société Hercules,
 - les copolymères de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'oléyle, bêta méthacryloyloxyéthyl-diéthyl méthylammonium méthosulfate référencés sous le nom de Quaternium 38 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,,
 - le copolymère de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'abiétyle et bêta méthacryloyloxyéthyl-diéthyl méthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 37 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
 - le polymère de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium bromure référencé sous le nom de Quaternium 49 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
 - le copolymère de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate et bêta méthacryloyloxyéthyl stéaryldiméthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 42 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
 - le copolymère d'aminoéthylacrylate phosphate/acrylate vendu sous la dénomination Catrex par la Société National Starch, qui a une viscosité de 700 cps à 25°C dans une solution aqueuse à 18%,
- 

- les copolymères cationiques greffés et réticulés ayant un poids moléculaire de 10.000 à 1.000.000 et de préférence de 15.000 à 500.000 résultant de la copolymérisation :

- a) d'au moins un monomère cosmétique,
 - b) de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,
 - c) de polyéthylène glycol, et
 - d) d'un réticulant poly insaturé,
- décrits dans le brevet français 2.189.434.

Le réticulant est pris dans le groupe constitué par : le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallyl-sucroses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose.

Le monomère cosmétique peut être d'un type très varié, par exemple, un ester vinylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un ester allylique ou méthallylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un acrylate ou méthacrylate d'un alcool saturé ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un alkyl vinyléther dont le radical alkyle comporte de 2 à 18 atomes de carbone, une oléfine ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un dérivé hétérocyclique vinylique, un maléate de dialkyle ou de N,N-dialkylaminoalkyle dont les radicaux alkyle ont de 1 à 3 atomes de carbone ou un anhydride d'acide insaturé.

12°) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tel que par exemple le Luviquat FC 905 vendu par la Société B.A.S.F.

13°) Les polymères cationiques siliconés par exemple ceux décrits dans les demandes européennes 17121 et 17122, dans le brevet américain 4.185.087, la demande de brevet japonaise 80.66.506 et autrichienne 71.01171 encore ceux cités dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination l'AMODIMETHICONE tel que le produit commercialisé en mélange avec d'autres ingrédients sous le nom d'émulsion cationique "Dow Corning 929".

14) Des dérivés d'amidons ou 'éther d'amidons cationisés tels que ceux décrits dans la demande de brevet français 2.434.821 notamment le polymère vendu sous la dénomination LAB 358 par la Société ROQUETTE.



D'autres polymères cationiques utilisables sont les polyalkylènes imines et en particulier les polyéthylèneimines, les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, les polyureylènes quaternaires, les dérivés de chitine.

Les polymères plus particulièrement préférés sont les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, mentionnés notamment dans le groupe 3, les dérivés d'éther de cellulose ainsi que les dérivés de cellulose cationique mentionnés dans le groupe 2, les polysaccharides cités dans le groupe 3;

les cyclopolymères décrits plus en détail dans le groupe 9 cidessus.

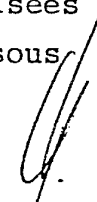
Une réalisation particulièrement préférée de l'invention est une composition contenant l'acyliséthionate de formule (I) décrit ci-dessus en association avec des dérivés d'éther de cellulose comprenant des groupements ammonium quaternaires et notamment le produit vendu sous la dénomination JR 400 par la Société Union Carbide et le cyclopolymère ayant un poids moléculaire supérieur à 500.000 et vendu sous la dénomination de MERQUAT 550 par la Société MERCK.

L'agent tensio-actif et le polymère cationique sont présents dans un milieu cosmétiquement acceptable qui peut être liquide ou solide.

Les polymères cationiques utilisés conformément à l'invention sont compris de préférence dans des proportions de 0,05 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition et le tensio-actif de formule (I) est utilisé de préférence dans des proportions de 5 à 30% en poids et en particulier de 5 à 15% pour les formes liquides et pouvant aller jusqu'à 90% pour les formes solides.

Le rapport préférentiel entre le polymère cationique exprimé en matière active et le tensio-actif de formule (I) est compris entre 0,01 et 0,3.

Lorsque les compositions sont destinées à être utilisées pour le nettoyage de la peau elles peuvent se présenter sous



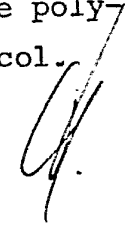
forme de crème lavante, de lait, de gel, de lotion démaquillante, lotion épaissie. Lorsque les compositions sont destinées au lavage des cheveux, elles peuvent se présenter sous forme de shampooing, de produit de traitement à rincer à appliquer avant ou après un shampooing ou avant ou après d'autres traitements des cheveux.

Lorsque les compositions sont sous forme liquide, elles peuvent contenir de l'eau, un solvant cosmétiquement acceptable tel qu'un monoalcool, un polyalcool, un éther de glycol ou leurs esters ainsi que leurs mélanges.

Ces compositions peuvent contenir différents adjuvants cosmétiques tels que des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaississants, des anti-oxydants, des filtres solaires, des stabilisateurs de mousse ainsi que tout autre adjuvant choisi suivant l'application envisagée. Leur pH peut être compris entre 5 et 8,5.

Les compositions plus particulièrement préférées sont les compositions liquides et elles ont un pH sensiblement voisin de la neutralité et compris de préférence entre 6 et 8.

Une forme de réalisation avantageuse de l'invention consiste à introduire dans les compositions conformes à l'invention des épaississants permettant d'obtenir une bonne viscosité et de maintenir en suspension le tensio-actif de formule (I) sous une forme onctueuse. Les épaississants peuvent être choisis en particulier parmi les épaississants végétaux tels que la gomme arabique, la gomme de karaya, la gomme adragante, la gomme de guar, la gomme de caroube, la gomme de tara, les pectines, les alginates, les carraghénates, l'agar-agar; les dérivés cellulosiques tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose; des polymères synthétiques tels que le polyacrylate de sodium, l'alcool polyvinylique, les polymères carboxyliques dérivés de l'acide acrylique tels que les carbopols; des esters de polyéthylèneglycol ainsi que des éthers de polyéthylèneglycol.



Ces compositions peuvent également contenir d'autres agents de surface tels que par exemple les sels de condensat d'acide gras et de polypeptides éventuellement associés à de la glycérine et on peut citer en particulier les sels de triéthanolamine de condensat d'acide laurique et de polypeptide de kératine, les sels de potassium de condensat d'acide gras de coco et de polypeptide de collagène vendu sous la dénomination de LAMEPON S par la Société GRUNAU.

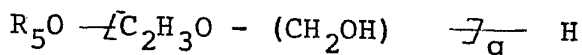
Ces compositions peuvent également contenir des agents tensio-actifs non-ioniques utilisés seuls ou en mélange, on peut citer en particulier : les alcools, les alcoylphénols et acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse linéaire comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant le plus souvent 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène. On peut également citer des copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des éthanolamides, des esters d'acides gras de glycol, des esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ou non, des esters d'acides gras du saccharose, des esters d'acides gras des polyéthylèneglycols, des tries-
ters phosphoriques, des esters d'acides gras de dérivés de glucose.

D'autres composés entrant dans cette classe sont : les produits de condensation d'un monoalcool, d'un α -diol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol tel que :

$$R_4 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O})_p - \text{H}$$
dans laquelle R_4 désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de préférence entre 7 et 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène et où p est compris entre 1 et 10 inclus, tels que décrit dans le brevet français 2.091.516.

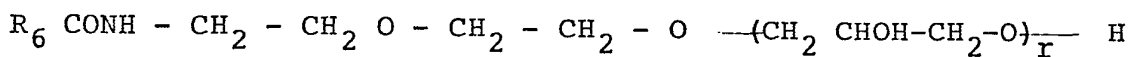


Des composés répondant à la formule :



dans laquelle R_5 désigne un radical alcoyle, alcényle ou alcoylaryle et q est une valeur statistique comprise entre 1 et 10 inclus tels que décrits dans le brevet français 1.477.048.

Des composés répondant à la formule :



dans laquelle R_6 désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupement hydroxyle, ayant entre 8 à 30 atomes de carbone, d'origine naturelle ou synthétique, r représente un nombre entier ou décimal de 1 à 5 et désigne le degré de condensation moyen, tels que décrits dans le brevet français 2.328.763.

Les tensio-actifs amphotères peuvent également être utilisés et on peut citer plus particulièrement des alcoyl-amino, mono et dipropionates, des bétaines telles que les N-alcoylbétaines, les N-alcoylsulfo-bétaines, les N-alcoylamido-bétaines, les cycloimidinium comme les alcoylimidazolines, les dérivés de l'asparagine.

Lorsque les compositions sont sous forme solide elles contiennent en plus du tensio-actif de formule (I) et du polymère cationique, des épaississants autres que les éthers de polyéthylèneglycol, des surgraissants comme la lécithine, des liants comme les polyéthylèneglycols, des plastifiants, des stabilisateurs de mousse, des séquestrants ou des anti-oxydants.

Le procédé de nettoyage des cheveux et de la peau conforme à l'invention constitue essentiellement à appliquer une composition telle que définie ci-dessus sur les cheveux et/ou la peau mouillés et à procéder après application et pose pendant quelques minutes au rinçage à l'eau.

On peut également former l'association conforme à la présente invention au niveau des cheveux ou de la peau en appliquant dans un premier temps l'acyliséthionate de formule

(I) et dans un second temps le polymère cationique au moyen de compositions répondant aux définitions ci-dessus.

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



EXEMPLE 1

FENOPON AC 78	10 g
MERQUAT 550	1 g MA
Eau q.s.p.	100 g
pH 7	

On lave les cheveux grâce à cette composition, les cheveux après séchage sont doux au toucher et se démêlent facilement.

EXEMPLE 2

FENOPON AC 78	15 g
JR 400	0,5 g MA
Eau q.s.p.	100 g
pH 6	

On se lave les mains ou le corps avec cette composition. Après rinçage la peau est douce.

EXEMPLE 3

FENOPON AC 78	20 g
GAFQUAT 755	0,8 g MA
Hydroxypropylméthylcellulose vendue sous la dénomination METHOCEL F 4M par la Société DOW CHEMICAL	0,2 g
Conservateur q.s.	
Eau q.s.p.	100 g
pH 8	

La composition est onctueuse au toucher une fois lavés grâce à cette composition les cheveux séchés sont doux au toucher et se démêlent bien.

Cette composition utilisée pour le lavage des mains les laisse douces.

Dans les exemples 1, 2 ou 3, le FENOPON AC 78 peut être remplacé par l'HOSTAPON KA (cocoisethionate de sodium) vendu par la Société HOECHST.

La demanderesse a constaté que l'effet surprenant de l'amélioration du dépôt du polymère cationique grâce à l'essai suivant :

On réalise des compositions contenant 1% en matière active de divers polymères cationiques dans les tensio-actifs considérés à 10% en matière active et à pH 7.

On réalise parallèlement une composition témoin ne contenant que le tensio-actif à pH 7.

Des mèches de 1 g de cheveux décolorés sont immergées dans 2,5 g des différentes compositions pendant 15 minutes à température ambiante.

Les mèches sont ensuite rincées à l'eau courante.

Le dépôt de polymère cationique sur le cheveu est alors mis en évidence à l'aide du test colorimétrique suivant : les mèches traitées sont immergées dans 10 ml d'une solution aqueuse de colorant acide SIRIUS ROT F3B de BAYER obtenue par dilution cinq fois de la préparation suivante :

0,4665 g de colorant

0,1250 g d'acide acétique glacial

q.s.p. 100 g d'eau.

Après 1 minute de contact, à température ambiante, les mèches sont rincées cinq fois dans 50 ml d'eau permutée.

La mèche est d'autant plus colorée que le dépôt du polymère cationique est plus important.

Le dépôt de plusieurs polymères a été comparé en utilisant comme tensio-actif de référence un alkyléther sulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène. Ce tensio-actif a été comparé au tensio-actif selon l'invention.

Il s'avère que le dépôt de polymère cationique est beaucoup plus important en présence du tensio-actif selon l'invention que de l'alkyléther sulfate. Ce fait a été constaté en particulier avec les compositions décrites dans les exemples qui précèdent.

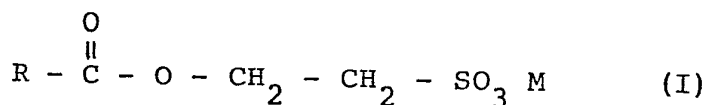


Dans les exemples qui précèdent les produits commerciaux représentent les composés suivants :

- | | |
|---------------|---|
| FENOPON AC 78 | Esters gras d'isethionate de sodium R =
restes hydrocarbonés des acides gras de
coprah vendu par la Société GAF. |
| MERQUAT 550 | Copolymère de chlorure de diméthylallyle
ammonium et d'acrylamide de PM 500.000
vendu par la Société MERCK. |
| JR 400 | Polymère résultant de la réaction d'hydro-
xyéthylcellulose et d'épichlorhydrine qua-
ternisé avec la triméthylamine vendu par la
Société UNION CARBIDE. |
| GAFQUAT 755 | Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire
ayant un poids moléculaire de 1.000.000
vendu par la Société GENERAL ANILINE. |
- 

REVENDEICATIONS

1. Composition de nettoyage pour les cheveux et/ou la peau caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un agent tensio-actif répondant à la formule :



dans laquelle R désigne un groupement alkyle linéaire ou ramifié et M désigne un métal alcalin, alcalino-terreux ou une amine et au moins un polymère cationique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I) R désigne un groupement ayant 8 à 18 atomes de carbone et M désigne sodium, potassium ou magnésium.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que M désigne le sodium.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que R désigne un groupement alkyle ayant 12 à 14 atomes de carbone ou un groupement dérivé d'huile de coprah.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les polymères cationiques ont un poids moléculaire entre 500 et 3.000.000 et sont choisis parmi les polymères du type polyamine, polyaminopolyamide ou polyammonium quaternaire, le groupement amine ou ammonium faisant partie de la chaîne polymère ou étant reliée à celle-ci.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi :

- 1) les copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle, quaternisés ou non,
- 2) les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, et les dérivés quaternaires de cellulose,
- 3) les polysaccharides cationiques,
- 4) les polymères cationiques choisis parmi les polymères contenant des motifs de formule - A - Z - A - Z - (I) dans

laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence pipérazinyle et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignant un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les polymères de formule : $-A-Z_1-A-Z_1-$ (II) dans laquelle A a la même signification que ci-dessus et Z_1 désigne le symbole B_1 ou B'_1 et signifie au moins une fois B'_1 , B_1 étant un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié B'_1 est un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle éventuellement interrompue par un atome d'oxygène et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions hydroxyle; les sels d'ammonium quaternaire, et les produits d'oxydation des polymères de formule (I) et (II);

5) des polyamino polyamides,

6) des polyamino polyamides réticulés choisis parmi :

a) les polyamino polyamides réticulés éventuellement alcoylés, obtenus par réticulation d'un polyamino polyamide préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine, avec un agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés, le réticulant étant utilisé dans des proportions comprises entre 0,025 et 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide;

b) les polyamino polyamides réticulés solubles dans l'eau obtenus par réticulation d'un polyamino polyamide susdéfini avec un agent réticulant choisi parmi :

I - les bishalohydrines, les bis-azétidinium, les bis-haloacyl diamines, les bis-halogénures d'alcoyle,

II - les oligomères obtenus par réaction d'un composé du groupe I ou des épihalohydrines, des diépoxydes, des dérivés bis-insaturés, avec un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis de ces composés,

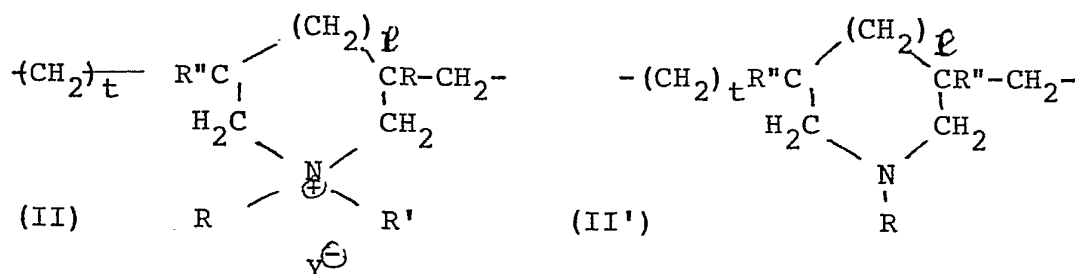
III - le produit de quaternisation d'un composé du groupe I et des oligomères du groupe II comportant des groupements amines tertiaires alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant,

la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino polyamide,

c) les dérivés de polyamino polyamides résultant de la condensation d'une polyalcoylène polyamine avec un acide polycarboxylique suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels, tels que les copolymères acide adipique dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine,

7) les polymères obtenus par réaction d'un polyalkylène polyamine comportant deux groupements amines primaires et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1.

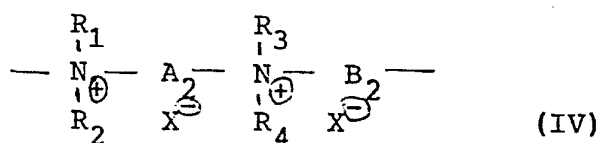
8) Les cyclopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (II) ou (II')



dans laquelle ℓ et t sont égaux à 0 ou 1 et $\ell + t = 1$, R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un

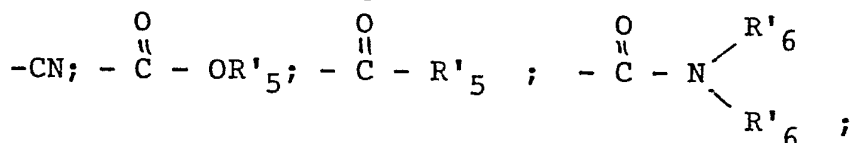
groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule (II) ou (II') et des unités dérivées d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y⁻ est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

9) Les polyammonium quaternaires contenant des motifs récurrents de formule :

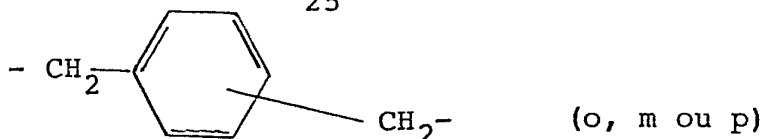


où R₁ et R₂, R₃ et R₄, égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs, ou bien R₁ et R₂ et R₃ et R₄, ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent un groupement :

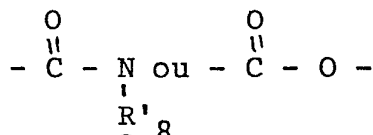
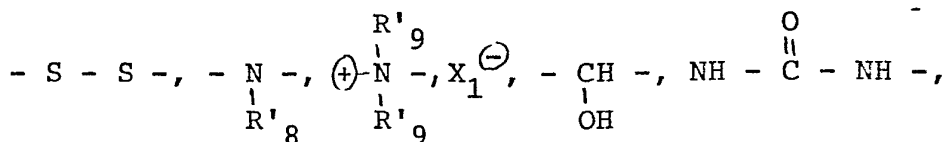
- CH₂ - CH $\begin{array}{l} \nearrow \text{R}'_3 \\ \searrow \text{R}'_4 \end{array}$ R'₃ désignant hydrogène ou alcoyle inférieur
R'₄ désignant :



R'₅ désignant alcoyle inférieur, R'₆ désignant hydrogène ou alcoyle inférieur R'₇ désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire - A₂ et B₂ peuvent représenter des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaire ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques tels que le groupement :



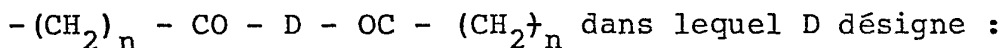
un ou plusieurs groupements $-(\text{CH}_2)_n - \text{Y}_1 - (\text{CH}_2)_n -$ avec Y_1 désignant O, S, SO, SO_2 ,



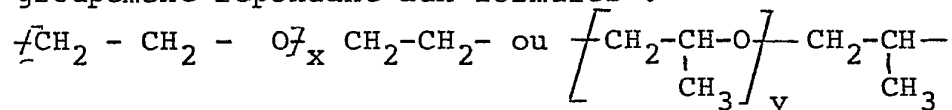
avec $\text{X}_1^{\ominus}$ désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, n étant 2 ou 3,

R'_8 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'_9 désignant alcoyle inférieur ou bien A_2 et R_1 et R_3 forment avec les deux atomes auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazinique; en outre, si A_2 désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,

B_2 peut également désigner un groupement :



a) un reste de glycol de formule $-\text{O} - \text{Z} - \text{O} -$ où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :

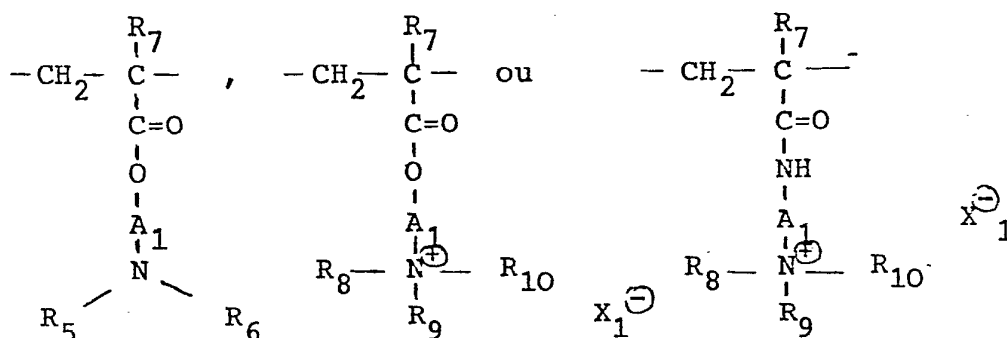


où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$,

d) un groupement uréylène de formule $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} -$;

X^- désigne un anion.

10) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acides acrylique ou méthacrylique et comportant au moins un motif :



dans lequel R_7 est H ou CH_3 ; A_1 est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxy-alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone; R_8 , R_9 , R_{10} identiques ou différents désignent un groupe alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupement benzyle; R_5 , R_6 désignent H, alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone; X_1^- désigne un anion méthosulfate ou halogénure.

11) Les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone-vinylimidazole,

12) Les polyalkylène imines

13) les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium,

14) les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine,

15) les polyuréylènes quaternaires,

16) les dérivés de la chitine,

17) les polymères cationiques siliconés,

18) les dérivés d'amidon ou d'éther d'amidon cationisés.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi les polymères du groupe (1), (2), (3) et (8).

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le polymère cationique est présent dans des proportions de 0,05 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le tensio-actif de formule (I) est présent dans des proportions de 5 à 30% en poids et de

préférence de 5 à 15% en poids pour les formes liquides et dans des proportions allant jusqu'à 50% pour les formes solides.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le rapport entre le polymère cationique et le tensio-actif de formule (I) est compris entre 0,01 et 0,3.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la composition est liquide et que le milieu cosmétiquement acceptable est constitué par de l'eau, un solvant ou leur mélange.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient un épaississant choisi parmi les épaississants végétaux, les dérivés cellulosiques, des polymères synthétiques autres que les polymères cationiques, des esters de polyéthylèneglycol ou des éthers de polyéthylène glycol.

13. Utilisation des compositions telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour le nettoyage de la peau, sous forme de crème lavante, de lait, de gel, de lotion démaquillante, de lotion épaissie.

14. Utilisation des compositions telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour le lavage des cheveux, sous forme de shampooing, de produit à rincer appliqué avant ou après shampooing.

15. Procédé de nettoyage des cheveux ou de la peau, caractérisé par le fait que l'on utilise au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 12.

Dessins : planches
28 pages dont 1 page de garde
20 pages de description
7 pages de revendications
 résumé descriptif

Luxembourg, le 29 JUL 1982

Le mandataire :

Charles Munchen
 Charles Munchen