

Guy Renaudin ¹

Progrès récents dans le domaine de la permanente *

Si, au XVIII^e siècle, l'ondulation de la chevelure était un phénomène déjà parfaitement connu et maîtrisé, il faut préciser que cette ondulation, obtenue au moyen de fers à friser, n'était que *temporaire*. Il faudra, en fait, attendre 1906 pour qu'un coiffeur londonien, Nessler, réalise pour la première fois une ondulation durable. L'ondulation permanente, ou plus simplement permanente, était née. Les cheveux étaient roulés mèche par mèche sur de petits cylindres, imbibés d'une solution alcaline et enfermés dans un chauffeur électrique que l'on portait à une température d'environ 150 °C. L'ondulation ainsi obtenue « résistait à l'eau, aux shampooings, et à toute influence atmosphérique » (6).

Ce premier pas franchi, les chimistes s'emparent du problème; ils remplacent les solutions d'ammoniaque primitives, très agressives et malodorantes, par des solutions de carbonate d'ammonium, de bicarbonates, de borate de soude...

A partir de 1930, les premières permanentes aux sulfites, additionnées d'agents mouillants, font leur apparition; simultanément, le matériel aussi va évoluer: les bigoudis à chauffage direct (résistances électriques reliées au courant par des fils) vont faire place aux bigoudis à chauffage indirect (tubes métalliques préalablement chauffés) qui vont à leur tour être supplantés par des « sachets chauffants » contenant un mélange produisant, in situ, une réaction exothermique.

Structure macromoléculaire du cheveu (5, 6)

La tige, contrairement à la racine, est la partie visible du cheveu. Son diamètre varie dans l'espèce humaine entre 40 et 120 μ . Entièrement kératinisée et constituée de cellules mortes, elle possède cependant une organisation complexe. Une coupe transversale permet de différencier trois parties concentriques: la cuticule, la moelle, le cortex.

La cuticule (5, 6, 16)

La cuticule, couche la plus externe, se compose de cellules plates, ou écailles, d'environ 0,5 à 1 μ d'épaisseur et 45 μ de longueur qui s'imbriquent les unes dans les autres. Dans le cheveu humain la cuticule est épaisse de 5 à 10 écailles dépourvues de noyaux et de pigments. Traditionnellement, les écailles sont décrites comme

Alors même que l'on se débat dans ce pragmatisme, W. Astbury, en Angleterre, publie le résultat de ses recherches sur la structure macromoléculaire des protéines fibreuses, grâce aux spectres de diffraction des rayons X. Il conclut à l'existence de l' α -kératine et la β -kératine correspondant à la forme étirée de la première. Ces études fondamentales sont poursuivies et complétées, à partir de 1939, aux États-Unis, par L. Pauling et R. B. Corey; elles aboutiront à la connaissance exacte de la liaison peptidique et de la structure en hélice des chaînes d' α -kératine (2).

Le mérite d'avoir concilié les connaissances fondamentales et la pratique revient à J. B. Speakman et C. S. Whewell qui, dès 1936, tentèrent de donner une explication du mécanisme d'action de la permanente. Un seul grand pas restait à faire dans la voie du perfectionnement technique: *s'affranchir de la chaleur*. Après des essais infructueux avec les sulfures minéraux (sulfhydrates de soude, monosulfure de sodium (9), l'acide thioglycolique allait être pour la première fois utilisé en 1941. L'ère de la « permanente froide » venait de s'ouvrir.

En France, la mise au point de la première permanente froide, baptisée « Oréol » (24), date de 1945 et est attribuée à E. Schueller, fondateur des laboratoires l'OREAL. Depuis, d'importants programmes de recherche ne cessent d'assurer le développement et l'amélioration du procédé. Mais à vrai dire, il ne font qu'affiner une technique vieille de 40 ans.

elles-mêmes composées de trois couches, qui sont, en partant de l'intérieur de la fibre vers l'extérieur: l'endocuticule, l'exocuticule, l'épicuticule.

Des études très récentes (16) tendent à compléter cette structure qui se révèle en fait plus complexe.

La moelle (5, 6, 16)

La moelle peut être assimilée à une colonne centrale de faible densité cellulaire; les cellules groupées en agrégats, laissent entre elles, tout au long de la fibre, des vacuoles plus ou moins importantes. La partie médullaire du cheveu n'a pas reçu, jusqu'ici, une grande attention scientifique, car elle semble ne contribuer que très peu au comportement physico-chimique général de la fibre, d'autant qu'elle est souvent discontinue, voire inexistante.

¹ Laboratoire CEREL, 163, avenue A. Maginot, 94400 Vitry-sur-Seine.

* Extraits d'un mémoire bibliographique rédigé au Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris (Chaire de chimie organique).

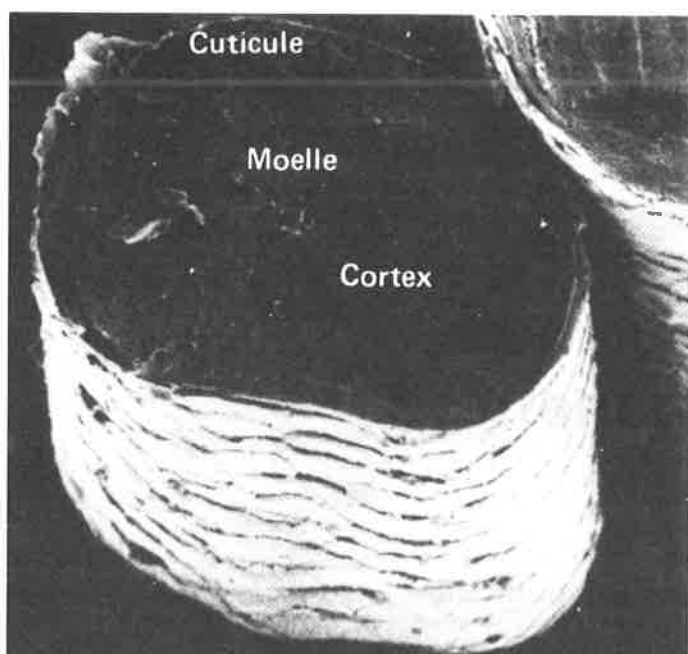


Figure 1. Microphotographie à balayage électronique d'une coupe transversale au microtome d'un cheveu (d'après Clarence R. Robbins, *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, Van Nostrand Reinhold Company).

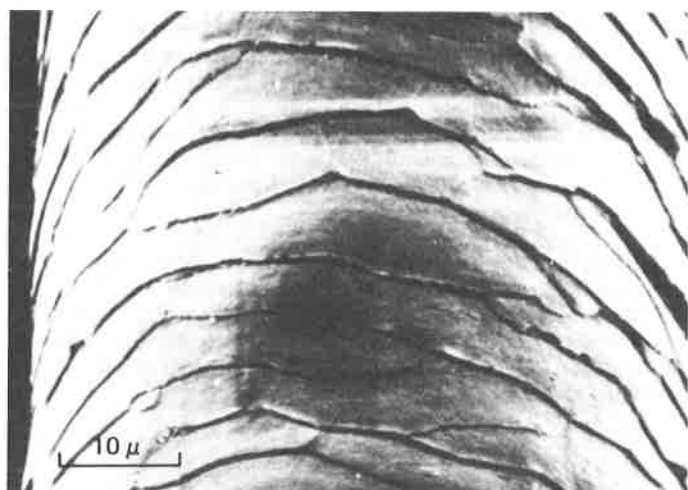


Figure 2. Microphotographie à balayage électronique de la cuticule (même référence que figure 1).

Le cortex (2, 4, 5, 16)

Il représente 90 % du poids total de fibre et se compose de cellules de 1 à 6 μ d'épaisseur et d'environ 100 μ de long. Ces cellules contiennent les pigments qui sont à l'origine de la couleur naturelle des cheveux. La figure 3 montre que chacune de ces cellules comporte une accumulation de macrofibrilles, d'un diamètre de 0,1 à 0,4 μ , orientées de manière parallèle à l'axe de la fibre. Chaque macrofibrille est, elle-même, constituée de microfibrilles d'un diamètre de 70 Å, amalgamées entre elles par une matrice. Cette dernière est, en fait, un assemblage de protéines à haute teneur en soufre, appelé γ -kératose et dont la structure amorphe n'est pas encore totalement élucidée. En revanche, la structure des microfibrilles, faisant l'objet de plus nombreuses études, est à l'heure actuelle parfaitement connue et doit être considérée comme un arrangement de 11 protofibrilles, chacune d'un diamètre de 20 Å; 9 d'entre elles sont disposées côte à côte à l'extérieur de la

microfibrille alors que les 2 dernières occupent une place centrale et intérieure à la gaine ainsi formée. Cet arrangement « 9 + 2 » se retrouve par ailleurs dans d'autres protéines fibreuses naturelles (flagelles bactériens, queues de spermatozoïdes). Enfin, chaque protofibrille est elle-même composée de 3 chaînes peptidiques parallèles à l'axe de la fibre, chacune de ces chaînes ayant une structure en hélice α avec pas à droite (figure 4). L'hélice α se révèle donc être, en fait, l'unité élémentaire de l'organisation générale de la fibre. Son diamètre, chaînes latérales comprises, est estimé à 10 Å. Le modèle d'assemblage de ces trois unités élémentaires pour former la protofibrille (le plus vraisemblable à l'heure actuelle) est celui proposé par F. H. C. Crick et consiste en 3 hélices α torsadées dans le sens gauche à la manière d'une corde (« three-strand coiled coils ») (5).

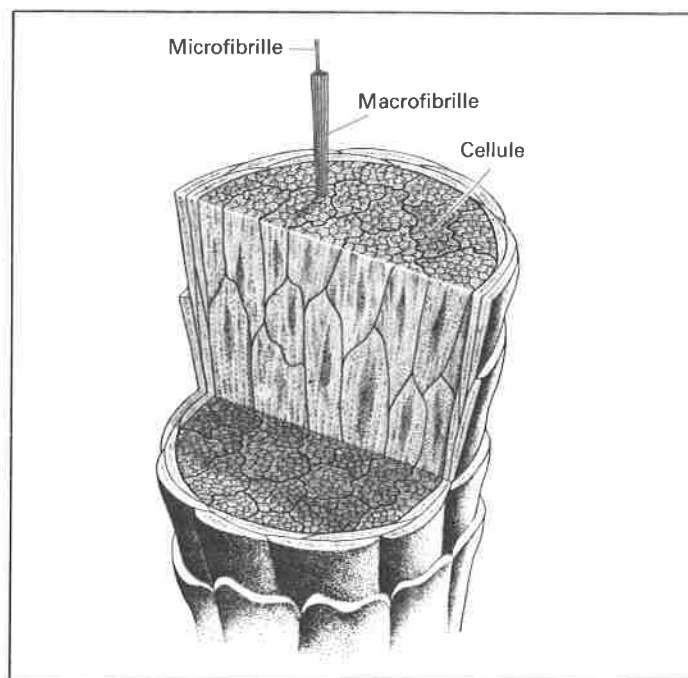


Figure 3. Plan d'organisation d'un cheveu (d'après Richard E. Dickerson et Irving Geis, *Structure et action des protéines*, Ediscience).

En résumé, l'organisation du cheveu, ou plus exactement celle du cortex, présente plusieurs degrés de complexité qui s'articulent ainsi : le cheveu, la cellule, la macrofibrille, la microfibrille, la protofibrille, l'hélice α .

L'hélice α (2, 3, 4, 5)

La constitution du cheveu en hélice α de kératine fait qu'il s'apparente aux autres phanères des vertébrés terrestres (ongles, griffes, sabots, plumes, cornes, écailles...) tous de nature kératinique. La kératine résulte de l'enchaînement d' α -aminoacides par les groupes $-\text{NH}_2$ et $-\text{COOH}$. Cette condensation forme la *liaison peptidique* qui présente une délocalisation des électrons π dans une orbitale moléculaire recouvrant les trois atomes O, C, N. Cette délocalisation empêche la libre rotation autour de l'axe C—N, et procure à la liaison peptidique sa structure plane (4). Cette stabilisation par résonance autorise l'enchaînement de plusieurs centaines d' α -aminoacides. La structure primaire d'une chaîne polypeptidique ainsi formée est entièrement définie par la séquence de ses aminoacides. En revanche, la structure secondaire, ou conformation de la chaîne dans l'espace, varie suivant la liberté de rotation des plans contenant les liaisons peptidiques, autour des carbones α . Cette liberté est elle-même conditionnée par la nature des chaînes latérales $-\text{R}$ (encombrement stérique, répulsions ou attractions électrostatiques...).

L'hélice α n'est qu'un cas particulier parmi toutes les autres conformations possibles (ruban, triple hélice du collagène dans le

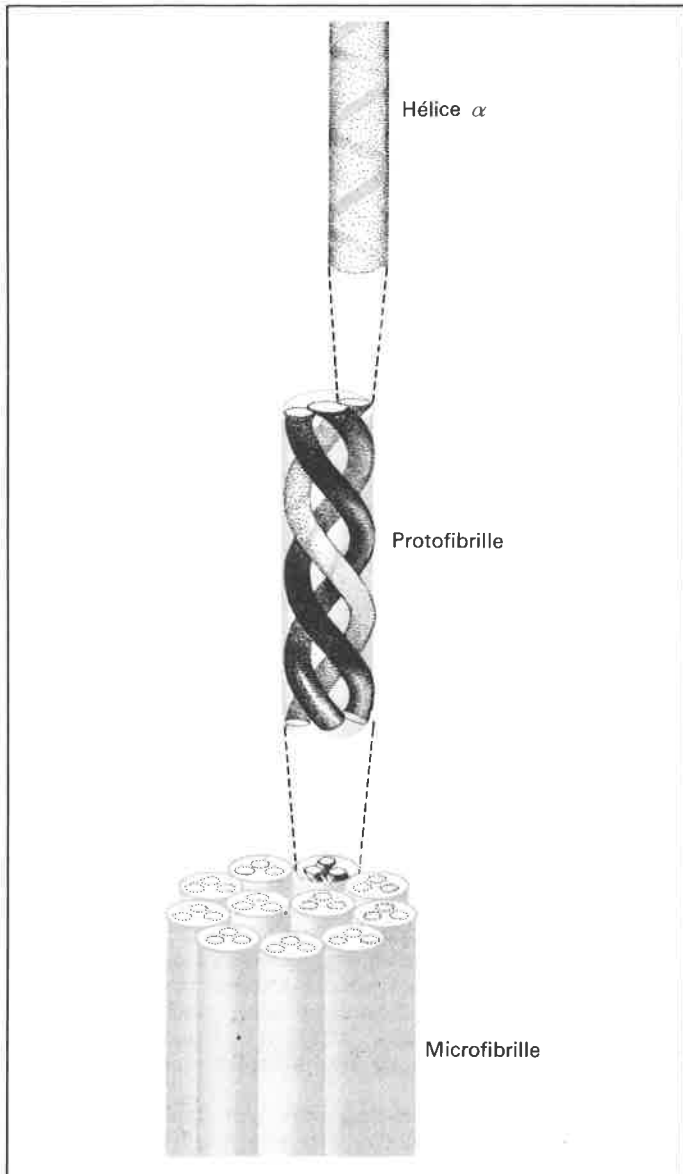


Figure 4. Plan d'organisation d'une microfibrille (d'après Richard E. Dickerson et Irving Geis, *Structure et action des protéines* Ediscience).

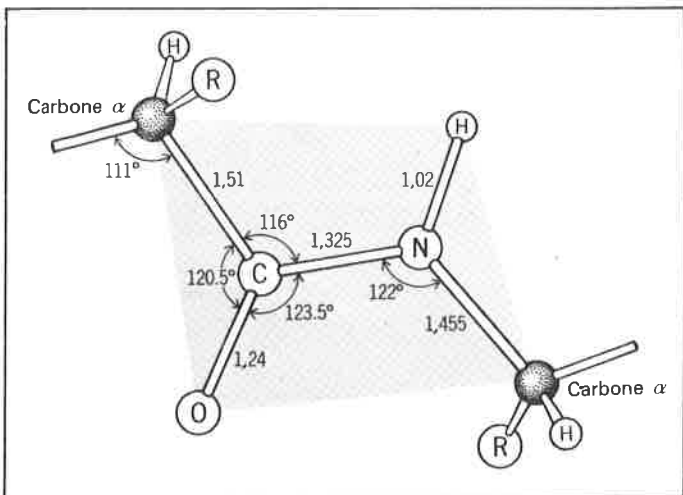


Figure 5. La liaison peptidique (longueurs en Å).

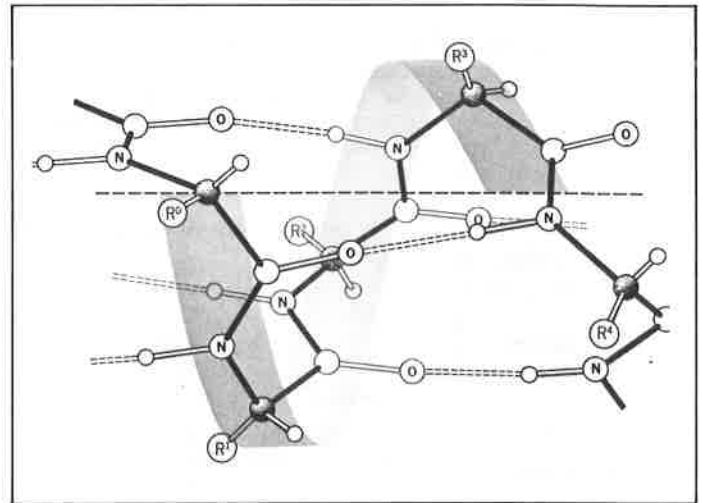


Figure 6. Modèle éclaté d'un tour de spire de l'hélice α avec les liaisons hydrogène en pointillés (d'après Richard E. Dickerson et Irving Geis, *Structure et action des protéines*, Ediscience).

cas du cuir, feuillets plissés β anti-parallèles dans le cas de la soie...) (2).

Lorsque les plans de deux liaisons peptidiques voisines tournent, l'un par rapport à l'autre, d'une valeur précise*, la chaîne polypeptidique s'enroule en une hélice qui sera caractérisée par les points suivants (3) :

- un pas à droite de 0,54 nm. (dans les protéines natives, les aminoacides de la série L produisent toujours un pas à droite).
- une stabilité de structure due aux liaisons hydrogène se créant entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène alors distants de 0,28 nm.
- la présence de 3,6 résidus d'acide aminé par tour de spire.
- la présence de 13 atomes dans le cycle formé par une liaison hydrogène.

En raison de ces deux derniers points, l'hélice α -droite ainsi définie sera notée : $3,6_{13}$.

Composition chimique du cheveu

Si l'analyse élémentaire du cheveu révèle la présence de carbone (50 %), d'oxygène (25 %), d'azote (7 %), d'hydrogène (6,5 %), et de soufre (4,5 %) (6), cela ne permet pas de conclure en faveur de l'homogénéité chimique de la fibre qui est en fait un ensemble complexe de plusieurs entités chimiques différentes. Il faut citer dans l'ordre d'importance (5) : les protéines, l'eau, les lipides, les pigments et les traces d'éléments. Nous ne traiterons ici que des protéines.

Les protéines (2, 3)

L'analyse peptidique, réalisée grâce aux méthodes de chromatographie et d'électrophorèse, conduit à admettre l'existence, dans le cheveu, des 20 aminoacides communs aux protéines naturelles. Traditionnellement, la classification de ces aminoacides s'effectue

* Dans la représentation de G. N. Ramachandran ces valeurs sont :

$$(C-N) : \varphi = 132^\circ,$$

$$(C-C) : \psi = 123^\circ.$$

suyant la polarité de leurs chaînes : chaînes non polaires, chaînes polaires non chargées, chaînes polaires chargées.

A partir de cette classification et des récentes données analytiques (5), il est possible d'extraire un sous-classement de différents amino-acides (qui sera ultérieurement exploitable) en fonction des divers types de forces de cohésion, que chacun de ces amino-acides peut engendrer.

Tableau 1. Composition en acides aminés ($\mu\text{mol.g}^{-1}$ de protéines sèches du cortex).

Acides aminés non polaires	Alanine	374	} $\approx 31\%$
	Valine	499	
	Leucine	516	
	Isoleucine	249	
Acides aminés polaires chargés	Acide aspartique	449	} $\approx 42\%$
	Acide glutamique	1011	
	Lysine	217	
	Histidine	76	
	Arginine	529	
Acide aminé polaire non chargé	Demi-cystine	1461	} $\approx 27\%$

Une autre approche analytique consiste à percevoir le cheveu, non plus comme la juxtaposition morphologique de trois zones (cuticule, cortex, moelle), mais comme un système complexe de plusieurs kératines, de nature chimique différente. La méthode d'Alexander et Earland repose sur ce principe; la solubilisation dans l'ammoniaque du cheveu, préalablement oxydé par une solution d'acide peracétique, permet de collecter plusieurs fractions. La fraction insoluble, β -kératose est assimilée aux protéines des membranes cellulaires. L'acidification de la solution à pH 4 donne un précipité, (α -kératose), qui est assimilé aux protéines constitutives de l'hélice α . Enfin, les composés restant en solution, sont assimilés aux protéines de la région amorphe ou matrice. Voici le pourcentage et la teneur en soufre des différentes fractions (5) :

Kératose	% Fraction	% Soufre
α	43	2,38
β	14	4
γ	33	6,60

Forces de cohésion de la kératine

Après avoir étudié successivement la structure puis la composition chimique du cheveu, un seul point reste encore obscur. Quelles sont les « liaisons » qui sont responsables de la cohésion de la kératine et qui rendent compte des propriétés physiques de solidité et d'élasticité de la fibre ?

Ces types de liaisons sont au nombre de quatre; cependant, jusqu'en 1966 les publications ne font état que : des liaisons hydrogène (6), des liaisons disulfure et des liaisons salines.

En 1959, Kauzman puis, plus tard, Scheraga, Nemethy et Steinberg (en 1962), Zahn et Blankenberg (en 1964) décrivent une autre force de cohésion qui rend compte de certains phénomènes que n'expliquaient pas entièrement les trois autres types de liaisons; il ne s'agit pas à proprement parler de « liaisons » (au sens chimique du terme) mais plutôt : d'interactions hydrophobes (10).

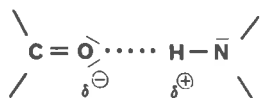
les liaisons hydrogène intracaténares, en milieu aqueux, ne confèrent à l'hélice α qu'une stabilité énergétique toute marginale (1). Cette stabilité ($\leq 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) peut même totalement disparaître en présence de solutions d'urée, car ces dernières se révèlent capables de créer des liaisons hydrogène « extracaténares » plus stables, qui entrent alors en compétition avec les liaisons hydrogène intracaténares. Tout ceci est pleinement confirmé par l'expérience. Des études sur la synthèse de polypeptides ont montré que les hélices α étaient très stables dans le chloroforme (en fait, elles s'enroulent même spontanément), à la limite de la stabilité dans l'eau, et étaient totalement destabilisées dans des solutions d'urée, où elles prennent une conformation déployée « au hasard » (2).

Si en milieu aqueux, l'hélice est à peine plus stable que sa forme déployée, ce phénomène doit être interprété, au niveau entropique, comme le résultat de l'interaction de forces multiples qui se regroupent en deux tendances :

- tendance de l'hélice α à se dérouler dans la position la plus désordonnée possible (entropie croissante),
- tendance des molécules d'eau du milieu à rechercher un état de désordre maximal (entropie croissante) (2).

Les liaisons hydrogène (1, 2, 4)

Les liaisons hydrogène assurent la cohésion de la structure en hélice α des molécules de kératine. En ce sens, elles sont intramoléculaires ou plus exactement *intracaténares*. L'étude d'une liaison hydrogène, spécifique à la kératine, montre qu'elle s'établit entre un atome d'oxygène du carbonyle et un atome d'hydrogène du groupement NH.



L'oxygène, qui possède une charge partielle négative due à son électronégativité supérieure à celle du carbone, est situé à 2,8 Å de l'hydrogène, lequel, possède une charge partielle positive due à son électronégativité inférieure à celle de l'azote. Dès lors, la liaison qui se crée a un caractère électrostatique prédominant (90 %), en regard d'un comportement covalent rendu pratiquement inexistant (10 %) en raison du très faible recouvrement des orbitales (1). Une telle liaison hydrogène, intracaténaire, possède une énergie de liaison légèrement supérieure à 5 kcal.mol⁻¹. Sachant que les liaisons hydrogène de l'eau ont, d'une part, une énergie, égale à 4,5 kcal.mol⁻¹ et sachant, d'autre part, que l'énergie due à l'agitation thermique pour des températures de 20 à 37 °C est de l'ordre de grandeur de 1 kcal.mol⁻¹, il devient dès lors évident que

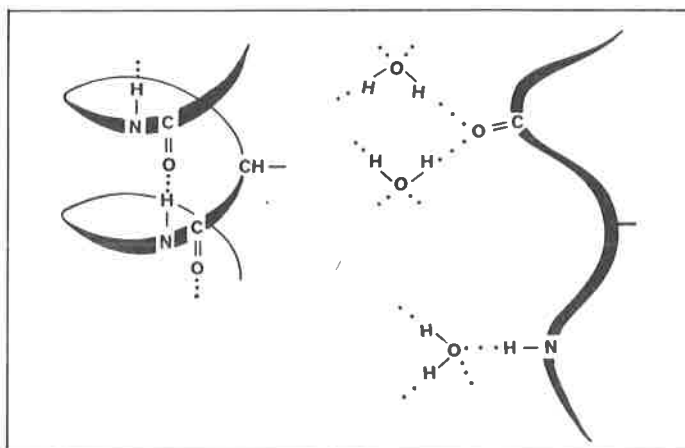
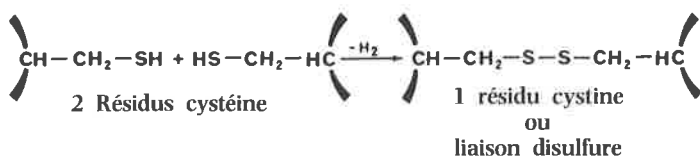


Figure 7. Liaisons hydrogène intra et extracaténares, montrant la destabilisation d'une hélice α en sa forme déployée (d'après G. H. Haggis, D. Michie, A. R. Muir, K. B. Roberts, P. M. B. Walker, *Introduction to molecular biology*, Longmans; J. Wiley and Sons Inc. N. Y. C.).

En résumé, la faible stabilité conférée à l'hélice α par les liaisons hydrogène intracaténares oblige à prendre en considération l'existence d'autres liaisons beaucoup plus fortes.

Les liaisons disulfure (2, 4, 6)

Ces liaisons résultent de l'oxydation des groupes thiol de deux molécules de cystéine voisines. En fait, il s'agit véritablement de ponts « jetés » entre deux hélices adjacentes, par l'intermédiaire de leurs chaînes latérales $\text{>CH}-\text{CH}_2-\text{SH}$ (résidus Cys). En ce sens, la liaison disulfure est *intermoléculaire*.

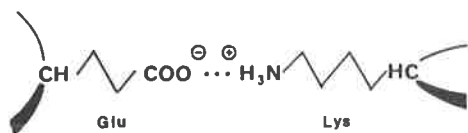


La liaison covalente S—S ainsi créée est caractérisée par une énergie égale à 64 kcal.mol^{-1} et une longueur égale à $2,1 \text{ \AA}$, valeurs du même ordre de grandeur que celles observées pour une liaison C—C (80 kcal.mol^{-1} et $1,5 \text{ \AA}$). Un calcul très simple, mené à partir de la composition en amino-acides du cortex, permet de déterminer la fréquence moyenne d'apparition d'un résidu cystéine le long de l'hélice α . Ce résultat, qui est de un résidu cystéine (demi-cystine) tous les deux tours de spire, doit être néanmoins minoré, car la teneur en soufre (2,38 %) des régions cristallines (α -kératose) auxquelles appartient l'hélice α , est inférieure à celle du cortex pris dans son ensemble (4,5 %). En conséquence, il faut s'attendre à trouver, en moyenne, un résidu cystéine et donc une liaison disulfure potentielle, tous les quatre tours de spire; ce qui est déjà considérable.

En résumé, les liaisons disulfure, par les véritables anastomoses qu'elles créent entre les hélices α , se révèlent responsables, en grande partie, de la cohésion de la fibre.

Les liaisons salines (6, 10)

Les liaisons salines sont de véritables liaisons ioniques organiques intermoléculaires, qui résultent de l'attraction créée entre les résidus latéraux acides et basiques, présents le long de l'hélice α . Comme pour les liaisons hydrogène, leur nature électrostatique est prédominante. Les résidus acides latéraux (acide aspartique, acide glutamique) existent dans le milieu physiologique où ils se trouvent (pH 7), sous la forme déprotonée (ions carboxylate — COO^-), alors que les résidus basiques (lysine, arginine) existent sous la forme protonée (ions ammonium monosubstitués — NH_3^+).



Dès que deux résidus ainsi chargés, positivement et négativement, sont à proximité l'un de l'autre, il se crée une force d'attraction qui répond à la relation fondamentale de l'électrostatique :

$$F = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{qq'}{r^2} \quad (\text{système u.e.s.c.g.s.})$$

avec F = force d'attraction exprimée en dyne,
 ϵ = constante diélectrique du milieu,
 q, q' = charge des ions exprimée en Franklin,
 r = distance entre les deux charges exprimée en cm.

Cette relation montre l'importance de la constante diélectrique du milieu. Quand ϵ augmente F diminue. On est alors en droit de s'attendre à une diminution de la force d'attraction pour des milieux à forte constante diélectrique (eau = 80, formamide = 111...).

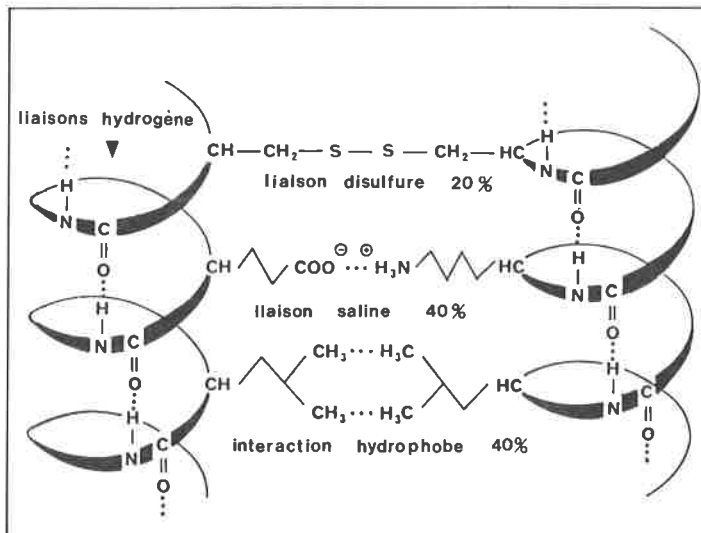
Cette force d'attraction peut même disparaître totalement dans le cas où l'une des charges latérales est supprimée. C'est ce qui se produit dans les milieux dont les valeurs de pH sont en dehors de la zone isoélectrique de la fibre, soit en milieu acide, où l'ion carboxylate en se protonant retrouve sa neutralité, soit en milieu basique, où l'ion ammonium en se déprotonant retrouve à son tour la neutralité. Le gonflement des cheveux, dans les solutions acides ou alcalines, témoigne expérimentalement de la rupture de ces interactions (6).

Un calcul analogue à celui effectué pour les liaisons disulfure permet de donner une fréquence d'apparition des résidus basiques ou acides, le long des hélices α ; elle est approximativement le double de celle rencontrée pour les liaisons disulfure, soit une interaction électrostatique potentielle, tous les deux tours de spire. Bien que de faible énergie de liaison (quelques kcal.mol^{-1}), de par le milieu physiologique où elles se trouvent, ces liaisons contribuent à la stabilité et à la cohésion de la fibre, de manière non négligeable.

Les interactions hydrophobes (3, 11, 14)

De découverte récente, les interactions hydrophobes résultent de l'attraction qui se produit entre les chaînes latérales non polaires des hélices α en présence d'eau. Cette présence d'eau, nécessaire à la manifestation de telles liaisons est précisément ce qui fit présupposer leur existence : lorsqu'un cheveu est immergé dans une solution alcoolique (n-propanol) ou dans une solution de tensio-actif (laurylsulfate d'ammonium), sa résistance à l'élongation est considérablement réduite par rapport à celle obtenue lors de son immersion dans l'eau pure. Il fallait donc admettre que l'eau était un facteur de stabilité, et que conjointement, un tensio-actif était déstabilisant. L'idée d'une force de cohésion, analogue à celle créant les micelles, était toute proche. En fait, des molécules hydrophobes (de nature hydrocarbonée), par interactions de Van der Waals, sont capables de se regrouper afin de limiter au maximum leur contact avec l'eau (exemple de l'huile et de l'eau, qui après avoir été agitées ensemble, se séparent à nouveau pour former deux phases). En revanche, des molécules hydrophiles (essentiellement de nature polaire) tendent à se disperser totalement dans l'eau. De son côté le tensio-actif, hydrophobe par sa chaîne hydrocarbonée et hydrophile par son extrémité polaire, tendra à occuper une conformation où les groupes hydrophobes seront dissimulés par rapport à l'eau.

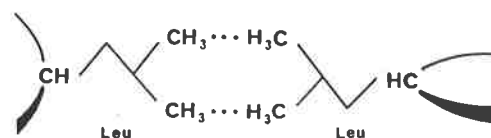
Tableau synoptique des forces de cohésion de la kératine



C'est exactement ce qui se passe au sein de la fibre : les résidus latéraux non polaires, principalement les radicaux alkyles (alanine, valine, isoleucine, et surtout leucine), tendent, de par leur nature hydrophobe, à se regrouper et à s'unir face à l'eau.

Bien qu'individuellement, « l'énergie de liaison » de telles interactions soit faible (certainement de l'ordre d'1 kcal.mol.⁻¹), leur grand nombre (la composition du cortex suggère que 30 à

50 % des aminoacides sont de nature non polaire) fait que leur contribution à la stabilité générale de la structure est loin d'être négligeable.



Mécanismes chimiques de la permanente

Le cheveu n'est pas plastique. Après avoir subi une déformation, il tend à reprendre sa position initiale, grâce précisément aux forces de cohésion interne. En conséquence, pour imposer une déformation permanente, il faut, en un premier stade, s'affranchir de ces forces de cohésion, c'est-à-dire rendre le cheveu momentanément plastique, le temps de le mettre dans la forme souhaitée, puis, en un deuxième stade, recréer artificiellement ces forces, rendant ainsi à la fibre son élasticité originelle. L'efficacité de la permanente réside précisément dans le fait qu'elle s'attaque aux forces de cohésion essentielles : **les liaisons disulfure**.

La permanente froide (5, 6)

Contrairement aux anciens procédés (solutions alcalines, sulfites), la permanente froide est réalisée à température ambiante. Elle est le résultat de deux processus chimiques consécutifs :

- Processus de réduction, au cours duquel les liaisons disulfure sont rompues; les cheveux, devenus plastiques, sont alors enroulés sur des bigoudis afin de leur imposer la forme bouclée désirée.
- Processus d'oxydation, au cours duquel de nouvelles liaisons disulfure vont se constituer, fixant ainsi le cheveu dans sa nouvelle conformation et lui rendant son élasticité initiale.

La réduction (5)

La phase de réduction est essentiellement fondée sur l'utilisation des thiols. L'équilibre chimique qui s'ensuit :



est en fait le bilan global des deux équilibres :



avec la constante d'équilibre :

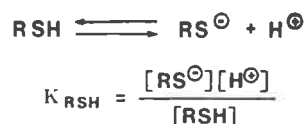
$$K_A = \frac{(\text{R—S—S—R}) (\text{—SH})^2}{(\text{—S—S—}) (\text{R—SH})^2} \quad (5)$$

Des études cinétiques (5), menées sur le clivage des liaisons disulfure produit par les thiols, font apparaître que la réaction est du type S_N² (bimoléculaire) avec :

$$v = k [\text{—S—S—}] [\text{RS}^\ominus]$$

La concentration en ions RS⁻ provenant de la dissociation du thiol RSH, est donc un facteur prépondérant. Cette concentration est

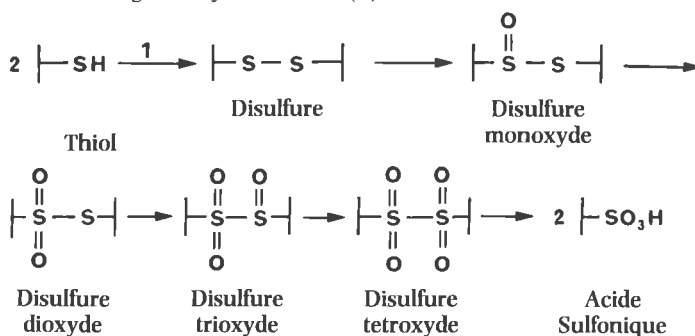
elle-même soumise à la constante d'ionisation du thiol considéré :



Quoiqu'il en soit, la rupture de la totalité des liaisons disulfure n'est pas nécessaire pour obtenir un résultat satisfaisant. Des travaux récents, sur le processus de réduction de la kératine, font apparaître que le pourcentage de cystine réduite, au cours d'une phase de réduction optimale, est compris entre 17 et 43 % (23).

L'oxydation (5, 23)

L'oxydation des résidus cystéines, obtenus au cours de la réduction des liaisons disulfure, peut conduire à divers composés, suivant la force de l'agent oxydant utilisé (5).



Dans une permanente, le but de l'oxydation est de s'arrêter à l'étape 1. Le choix d'un oxydant doux est donc judicieux (solutions diluées d'eau oxygénée, de bromates...).

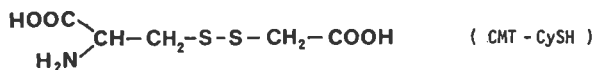
Cependant, tous les résidus cystéine ne réagiront pas nécessairement entre eux; certains peuvent, en effet, être isolés ou trop éloignés des autres, en raison de la position nouvelle imposée par le bigoudi. Dans ce cas l'oxydation peut conduire à la formation de résidus acide cystéique, incapables de créer un pontage entre deux hélices adjacentes. Le pourcentage molaire d'acide cystéique formé après oxydation, est estimé, dans des conditions normales d'utilisation, à 0,9 % (23).

La faible diminution de force du cheveu, constatée après-permanente, laisse à penser que l'intégrité de la fibre n'est pas atteinte, et que le nombre de nouvelles liaisons créées est équivalent à ce qu'il était avant-permanente.

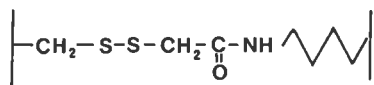
Les réactions annexes (10, 13, 14, 23)

En 1977, Patel et Bono démontrent que 10 à 30 % des résidus cystéine, obtenus lors de la phase de réduction, ne sont pas directement réoxydés en ponts disulfure, mais constituent un nouveau type de liaisons intermoléculaires. L'analyse chromato-

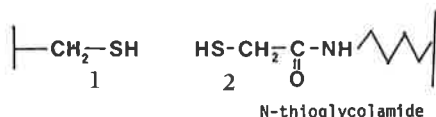
graphique des amino acides, obtenus après hydrolyse de cheveux permanents, indique la présence de carboxyméthylthiol - cystéine :



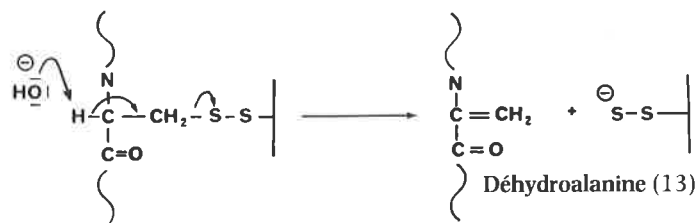
qui laisse supposer l'existence de liaisons du type (23) :



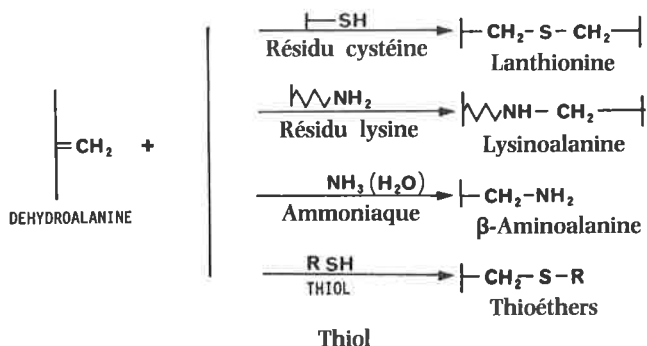
provenant de la réaction d'un résidu cystéine (1) avec le groupe mercapto porté par l'amide N-substituée (2) (acide thioglycolique/reste aminé latéral) au cours de la phase d'oxydation.



En fait, le problème posé par les réactions annexes est ardu, car pour des solutions réductrices de pH 9 (procédé classique), il se produit une véritable compétition entre le milieu alcalin et le réducteur, en vue de dégradation des liaisons disulfure; le réducteur donnant essentiellement des résidus cystéine et le milieu alcalin conduisant à la formation de déhydroalanine (14) :



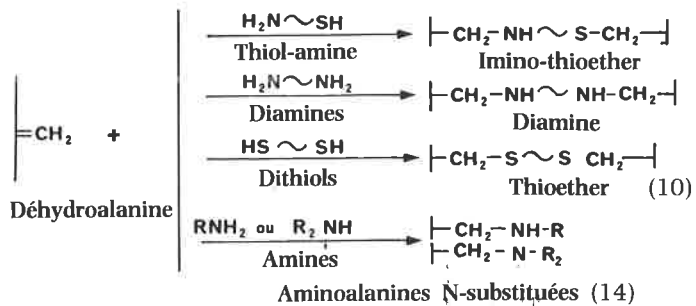
qui présente une double liaison conjuguée, donnant accès à des réactions d'addition de type Michaël avec les réactifs nucléophiles présents dans le milieu :



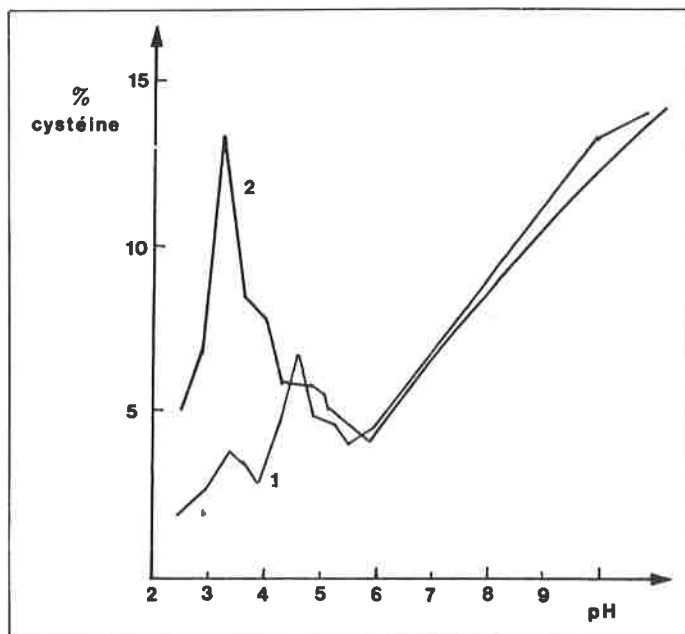
En conséquence, ces liaisons intermoléculaires contribuent tout autant à la cohésion de la fibre que les liaisons disulfure reformées après oxydation des résidus cystéine. R. S. Asquith prétend même qu'il est impossible d'attribuer plus d'importance à l'un de ces deux types de liaisons qu'à l'autre (14).

Enfin, il serait même judicieux de profiter de la déhydroalanine, dans le but d'effectuer de nouvelles réactions de type Michaël, avec l'apport de réactifs supplémentaires ajoutés à la solution alcaline.

En solution aqueuse, les tensio-actifs se présentent sous forme de micelles sphériques, qui permettent la dissimulation des chaînes hydrophobes. Dans une récente étude, Dominguez et ses



Comportement des autres forces de cohésion et importance des tensio-actifs (15)



Courbe de réduction d'un cheveu humain par une solution d'acide thioglycolique (5 %) en fonction du pH.

- 1) réducteur seul;
- 2) réducteur + 2 % de lauryl-sulfate d'ammonium.

(d'après J. Garcia Dominguez, J. L. Parra, Ma R. Infante, Carlos M. Pelejero, F. Balaquer, T. Sastre, « A new approach to the theory of adsorption and permeability of surfactants on keratinic proteins »; J. of the Society of Cosmetic Chemists).

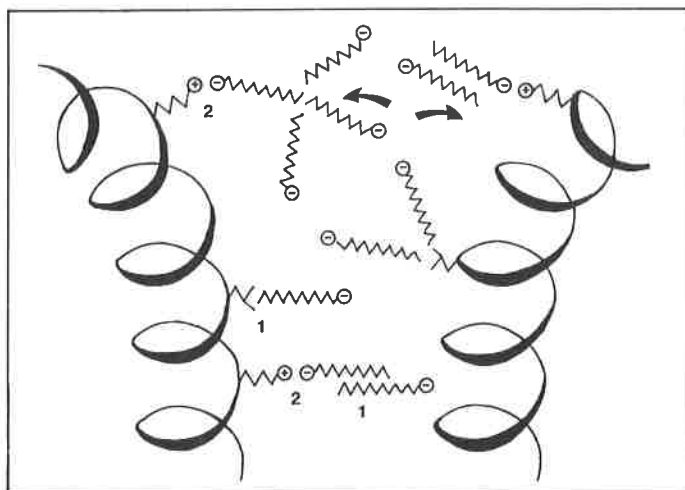


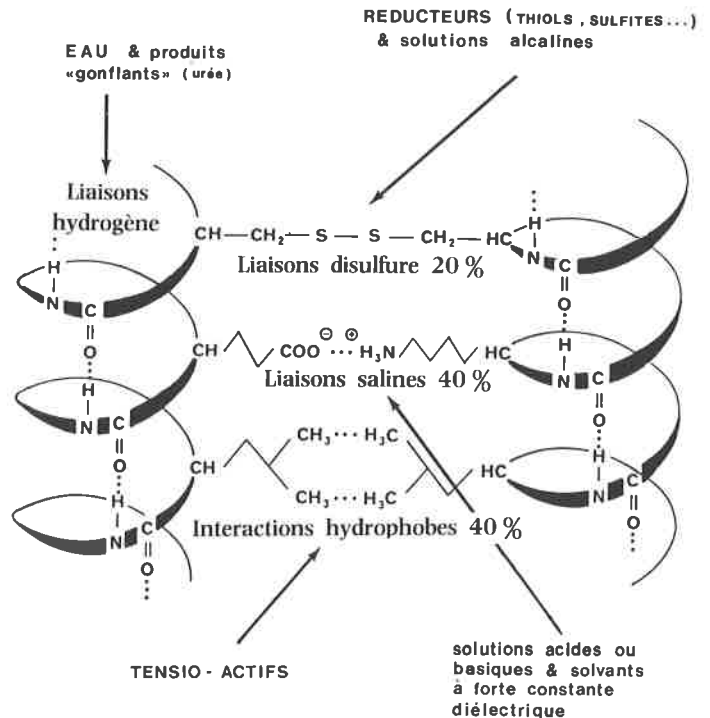
Schéma montrant les divers types d'interaction, existant entre les molécules d'un tensio-actif anionique et le support protéinique :

- 1) Interactions hydrophobes;
- 2) Interactions ioniques.

collaborateurs ont montré qu'après avoir migré au sein de la fibre, chaque molécule de tension-actif peut entrer en interaction avec le support protéinique, soit par attraction ionique, soit par attraction hydrophobe, brisant respectivement les forces de cohésion dues aux liaisons salines et aux interactions hydrophobes. Le relâchement de tension ainsi obtenu permet une meilleure accessibilité du réducteur aux liaisons disulfure et, donc, une réduction de la fibre accrue. Ce qui semble vérifié par l'expérience, puisque les deux courbes suivantes, représentant le taux de réduction d'un cheveu humain (exprimé en % de cystéine) en fonction du pH, montrent un très net accroissement de réactivité de la cystéine (à pH 3,25) pour la solution contenant le tensio-actif (15).

L'étude se poursuit en montrant que la réactivité de la cystéine aux réducteurs varie en fonction de nombre de carbones de la chaîne hydrophobe du tensio-actif. Le maximum de réactivité est obtenu avec un C 12 linéaire (Lauryl) (15).

Ci-contre : Tableau synoptique des différentes actions chimiques possibles sur les forces de cohésion de la kératine.



La formulation des liquides pour permanente

L'analyse de tous les progrès récents, faits à ce jour, dans le domaine de la formulation, permet de dégager cinq paramètres, autour desquels ce vaste domaine s'organise : le choix du thiol, la concentration en thiol, le pH de la solution, la température de la réaction, et le temps de la réaction (10).

Le choix du thiol

L'action réductrice d'un thiol sur les liaisons disulfure internes à la fibre, dépend principalement de deux critères : sa force et sa taille.

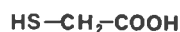
● La force ou nucléophilie (5)

La nucléophilie de la fonction mercapto est, en général, proportionnelle à la basicité de l'ion RS^- . En conséquence, on peut s'attendre à ce que la proximité de groupes donneurs (alkyl, carboxy...) fasse décroître l'acidité du thiol et parallèlement augmente, la force de la base conjuguée.

● La taille et les effets stériques (5)

Il semble évident, que le taux de diffusion des ions RS^- , au sein même de la fibre, dépend directement de leur taille moléculaire. Historiquement, le premier thiol à avoir été utilisé commercialement est l'acide thioglycolique. Après quarante ans de service dans le domaine de la permanente, où il représente le réducteur type, il conserve encore aujourd'hui une place largement prépondérante, grâce à son innocuité et à sa fiabilité.

L'acide thioglycolique (ou mercapto - 2 éthanoïque) (6)

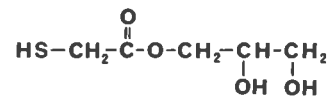


Bien que très agressif à l'état pur et pouvant provoquer de graves brûlures, avec décollement de la peau, il s'est révélé, en solution et aux doses couramment utilisées, non irritant. Les réactions allergiques sont exceptionnelles.

Si certains formulateurs réalisent, encore eux-mêmes, la neutralisation de l'acide thioglycolique par l'ammoniaque, il est devenu plus avantageux techniquement d'utiliser directement les sels d'ammonium ou de monoéthanolammonium, délivrés

commercialement sous forme de solutions titrant 50 % en acide thioglycolique (26, 19).

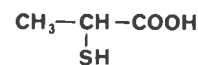
Le thioglycolate de glycérol (12, 19)



L'utilisation de ce monoester du glycérol et de l'acide thioglycolique, couverte par un brevet allemand de 1955, n'apparut qu'en 1972 aux U.S.A., où elle représente aujourd'hui, approximativement 25 % du marché professionnel.

Cet ester, dont l'innocuité semble pour l'instant prouvée (20), est nettement moins actif que l'acide thioglycolique. Il requiert un temps de pose plus long et un apport de calories (bonnets à permanente et séchoir). De surcroît, il s'hydrolyse lentement en solution aqueuse, d'où la nécessité de conditionnements spéciaux (2 compartiments isolés ne permettant la mise en solution qu'au moment de l'emploi). Cependant, le fait que le mono thioglycolate de glycérol soit utilisable à $pH \leq 7$, sous le vocable d'« acid perm », contribue à son succès dans l'esprit des consommateurs, pour lesquels une approche « naturelle » est toujours plus souhaitable. En France, il n'a pas encore reçu le même accueil.

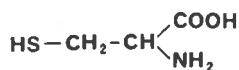
L'acide thiolactique (ou mercapto-2 propionique) (6, 44)



Moins actif que l'acide thioglycolique, il a cependant été retenu en France comme liquide d'appoint, afin de ne pas dépasser le taux maximum de 8 % en acide thioglycolique, assigné par les textes de loi*.

* Il est à noter que les nouvelles directives de la C.E.E. tendent à uniformiser ce taux à 11 % (19).

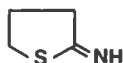
La cystéine, (8)



Déjà pressentie et étudiée il y a plus de 30 ans, l'utilisation de la cystéine est encore revendiquée par quelques brevets, émanant de firmes japonaises (28, 29).

Une liste de thiols, ayant fait l'objet de recherches et de brevets, peut être donnée (6): (thioglycolamide, thioglycolydrazide, thioglycolate de glycol, thioglycérol, acide mercapto-3 propionique, N-hydroxyéthylmercaptoacétamide, N-méthylmercaptoacétamide, N-mercaptopropionamide, acide mercapto-2 éthane sulfonique, acide mercaptosuccinique, acide mercaptoadipique, thiophénol, thioglycol, amino-2 éthanethiol.

L'imino-2 thiolanne (31)



Certainement le dernier en date à clore, aujourd'hui, l'impressionnante liste des réducteurs ayant trouvé une application dans le domaine de la permanente, l'imino-2 thiolanne fait l'objet d'un brevet déposé par l'américain Cyanamid Co., en avril 1981. Le fait que la fonction thiol n'apparaisse pas sous la forme cyclique qui est présentée, autorise, peut-être, à envisager l'avènement prochain d'un nouveau type de réducteurs à fonctionnalité latente.

Concentration en thiol et pH de la solution

Walter W. Edman, dans un article paru en 1979, classe les permanentes professionnelles en 6 groupes, dont les 3 plus importants sont (11):

- permanentes à base de thioglycolates, à pH 9-10,
- permanentes à base de thioglycolates « tamponnées », à pH 7-8,5,
- permanentes à base de monothioglycolate de glycérol, à pH ≤ 7 .

Ces trois catégories, qui couvrent largement plus de 90 % du marché mondial, en fixant le choix du réducteur, s'articulent implicitement autour des paramètres de concentration et de pH.

Température et temps de réaction

Ces deux derniers paramètres, bien que déterminants en ce qui concerne le bon déroulement du processus de réduction, n'entrent pas, à proprement parler, dans le cadre de la formulation.

En revanche, il convient de prendre en considération deux nouveaux points. En effet, un liquide à permanente est plus qu'une simple solution réductrice. Divers composés y sont toujours ajoutés. En outre, la phase d'oxydation qui fait suite à la phase de réduction est aussi une étape importante.

Les produits adjuvants

L'attitude du chimiste, devant les produits adjuvants incorporés aux solutions frisantes, doit être circonspecte.

Il convient de distinguer ce qui est utile, voire indispensable, de ce qui n'est qu'argument publicitaire.

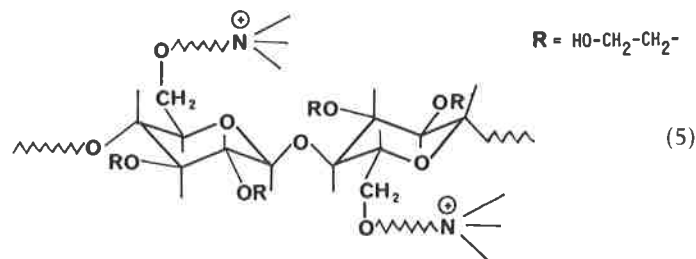
Une approche intéressante consiste à tirer parti de la phase de réduction qui rend le cheveu particulièrement réceptif; en effet, le gonflement de la fibre, pouvant alors atteindre 300 %, permet la diffusion de molécules importantes. De surcroît, le pH de la réduction, largement supérieur à celui du point isoélectrique du cheveu (pH 3,6), suggère que la charge générale de la fibre sera nettement négative, et autorisera, en conséquence, la formation de liaisons ioniques avec des composés cationiques (5).

Polymères d'ammonium quaternaires

Quelques brevets récents se réfèrent à des polymères d'ammoniums quaternaires.

Il faut citer (28, 42):

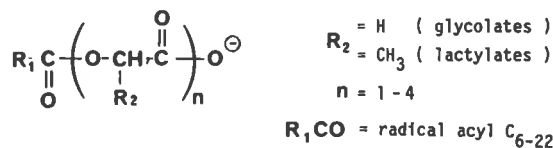
- une cellulose cationique (Polymer JR 400 (43, 52, 54)



- un sel d'ammonium quaternaire d'acide gras d'huile de vison (ceraphyl 65) (48).

D'autres composés peuvent être retenus :

- hydrolysats de protéines (collagène/kératine) (44),
- amino-acides N-acylés: Acyl-glutamate (Amisoft CT.12) (54, 55), N-acétyl méthionine (46),
- lactylates ou glycolates de la forme (30):



- tensio-actifs

L'importance des tensio-actifs, dans ce type de formulation, a été définie précédemment. Il convient de noter ici que les composés le plus souvent utilisés sont anioniques (laurylsulfates, laurylsulfates oxyéthylénés) ou non-ioniques (octyl ou nonylphénols polyoxyéthylénés).

- séquestrants (29, 45)

Des séquestrants, comme les dérivés de l'acide éthylènediamine tétracétique (E.D.T.A.), sont capables de complexer les traces éventuelles de métaux lourds (surtout le fer) qui pourraient catalyser la formation d'hydrogène sulfuré (via formation et décomposition de l'acide dithioglycolique).

Autres progrès technologiques

Les progrès très variés, que les formulateurs se sont ingéniés à apporter dans ce domaine, s'orientent approximativement dans deux directions principales.

Le gain de temps

La rentabilité étant de plus en plus à l'ordre du jour, il a semblé judicieux de s'orienter vers un processus écourté, où la réduction et l'oxydation se feraient en une seule étape (« one-step »). Deux approches récentes font l'objet de brevets.

- l'autoneutralisation (37, 39, 40)

L'oxydation des résidus cystéine est assurée par l'oxygène de l'air grâce à un accélérateur d'oxydation, qui se trouve dans le liquide réducteur.

- L'encapsulation de l'oxydant (35, 36)

Des microcapsules, constituées d'un copolymère acrylique-alcool vinylique et contenant l'oxydant, sont dispersées dans le liquide réducteur. Suivant cet ingénieux système, après le temps de

pose nécessaire à la réduction des ponts disulfure, la rupture thermique ou mécanique des microcapsules libèrerait l'oxydant *in situ*.

L'une et l'autre de ces approches ne semblent pas encore avoir reçu d'applications commerciales.

Une technique plus agréable

Le principal désagrément, rencontré au cours d'une permanente, est certainement l'odeur irritante apportée par le liquide réducteur. Une approche intéressante consiste à formuler le liquide à permanente sous forme de mousse.

- formulation en aérosols (10)

Plusieurs brevets font état de ce procédé. Le fait de délivrer le

réducteur, par simple pression du doigt sur une valve, sous la forme d'une mousse qui en un instant recouvre la chevelure, est à priori séduisant.

Cependant ce procédé se révèle onéreux. En outre, il pose des problèmes de corrosion (intérieure au récipient métallique) d'altération du produit ainsi conditionné et de pollution (voir législation des pays face aux gaz propulseurs).

- Couverture de la chevelure (34)

Alors que traditionnellement, les cheveux sont couverts par des « bonnets à permanente » pendant le temps de pose, un brevet allemand donne le moyen de s'affranchir de ce désagrément par l'adjonction dans le liquide réducteur de fines particules (0,1-0,3 mm) de cellulose et de nylon qui seront retenues à la surface de la chevelure, couvrant ainsi cette dernière de manière suffisamment efficace.

Conclusion et perspectives

Le but de cette étude a été de présenter suffisamment d'informations sur les progrès réalisés dans le domaine de la permanente afin qu'il soit perçu comme un sujet en perpétuelle évolution, auquel il devient illusoire de mettre un point final.

D'autant que ce domaine très précis de la chimie possède de profondes racines qui se développent vers d'autres disciplines. La chimie des textiles, par exemple, (la laine, surtout, à cause de sa grande analogie avec le cheveu) fonctionne en étroite corrélation avec la chimie du cheveu.

De surcroît, les statistiques sont formelles : Dans une époque de crise économique, le marché français de la permanente ne cesse de progresser, depuis déjà plusieurs années (25) (121 546 000 F du chiffre d'affaires en 1980, 163 292 000 F en 1981, soit en première approximation onze millions environ de doses individuelles de permanente vendues).

C'est dire toute l'importance qu'il convient d'accorder à l'innocuité des formulations. La déontologie de l'industrie cosmétique retient 5 critères fondamentaux, sur lesquels s'appuie la conception d'un produit (27) :

- avoir une parfaite innocuité,
- être agréable à utiliser,
- correspondre aux besoins et aux goûts du consommateur,
- remplir sa fonction et répondre aux propriétés que revendique sa publicité,
- avoir une bonne stabilité dans le temps.

Alors, faut-il s'engager coûte que coûte dans la voie de l'innovation, avec tous les risques incombant à une technique non encore éprouvée ?

En 1966, Charles Zviak dégageait quelques axes de recherche, qui semblent toujours d'actualité (6) :

- découvrir des substances, réductrices ou non, aussi actives que l'acide thioglycolique et présentant une innocuité encore plus grande.

● affiner la technique et le matériel, afin de rendre l'acte capillaire plus agréable en lui-même,

- mettre véritablement au point l'autoneutralisation,

● combiner mise en plis et permanente en une seule opération. C'est-à-dire, prolonger la déformation temporaire du cheveu, en le gainant par voie physique, grâce à des polymères aussi peu hygroscopiques que possible (aspect mise en plis), qui, de surcroît, seraient étroitement liés à la fibre par voie chimique (aspect permanente).

En allant encore plus loin, à la limite de la science et de l'imagination, ne serait-il pas possible de concevoir une polymérisation *in situ* (radicalaire ou ionique), qui introduirait, au sein même de la fibre, une macromolécule plastique, greffée chimiquement sur la kératine. Le cheveu deviendrait alors, totalement malléable, au gré de la cliente, du coiffeur, et suivant les caprices de la mode (5).

Dès lors, en toute humilité et par un juste retour aux sources, il faudrait se souvenir de ce que faisaient les grecs, plusieurs siècles avant notre ère, lorsque, pour se parer de belles boucles pendantes, dignes d'Apollon, ils inséraient à l'intérieur des mèches, de fines et malléables tiges de bronze ! (9).

Quoiqu'il en soit, la limite à tout progrès futur est implicitement indiquée dans la judicieuse remarque de R. E. Dickerson. « La « permanente » n'est en fait permanente que pour la partie du cheveu qui a été effectivement traitée et ne dure qu'autant qu'elle n'a pas été remplacée par la kératine nouvelle qui se forme sans cesse à la base du cheveu ».

Bibliographie *

Ouvrages généraux

(1) « Introduction to molecular biology » (1964). G. H. Haggis, D. Michie, A. R. Muir, K. B. Roberts, P. M. B. Walker; Longmans-John Wiley and Sons, Inc. New-York.

(2) « Biochimie », seconde édition (1977).

Albert L. Lehninger, Flammarion Médecine-Sciences, Paris.

(3) « Structure et fonction des protéines » (1977).

Serge Weinman et Maryvonne Mailloux; Hems Publishing Corporation, Diffusion Librairie Armand Colin, Paris.

(4) « Structure et action des protéines » (1972).

Richard E. Dickerson et Irving Geis; Mc Graw-Hill; Interéditions-Bordas, Paris.

(5) « Chemical and physical behavior of human hair » (1979).

Clarence R. Robbins; Van Nostrand Reinhold Co., New-York.

(6) « Problèmes capillaires » (1966).

Edwin Sidi et Charles Zviak; Publié à compte d'auteur, Imprimerie Dermont, Paris.

Revues, journaux et communications

(7) « L'acide thioglycolique et son emploi dans les ondulations permanentes à froid » (1948); J. Frenkiel et A. Osnos; *La Parfumerie Moderne*, Déc. 1948, fascicule n° 11, p. 25.

* Bibliographie complète du texte original. Seules, certaines références de cette bibliographie sont citées dans le texte de cet article.

- (8) « Hypothèses nouvelles sur le permanentage à froid » (1948); J. Morelle, *La Parfumerie Moderne*, Déc. 1948, fascicule n° 11, p. 35.
- (9) « La Chimie au service de l'ondulation permanente » (1946); J. Morelle, *La Parfumerie Moderne*, Déc. 1946, fascicule n° 1, p. 13.
- (10) « Recent trends in the formulation of permanent waving products for hair » (1979); A. A. K. Puri, *International Journal of Cosmetic Science*, Fév. 1979, Vol. 1, p. 59.
- (11) « Current cold wave formulations » (1979); Walter W. Edman; *Soap, Cosmetics; Chemical Specialities*, Sep. 1979, p. 36, 38, 41, 42, 116.
- (12) « Permanent Waves. Patent review » (1979); Walter W. Edman et Ernest J. Klemm; *Cosmetics and Toiletries*, Avr. 1979, 94, 35.
- (13) « Hair relaxing » (1979); Ronald T. Harris; *Cosmetics and Toiletries*, Avr. 1979, 94, 51.
- (14) « Cold setting of keratin fibers with amino salts of thioglycolic acid » (1980); R. S. Asquith, *Cosmetics and Toiletries*, Jan. 1980, 95, 40.
- (15) « A new approach to the theory of adsorption and permeability of surfactants on keratinic proteins: the specific behaviour of certain hydrophobic chains »; J. Garcia Dominguez, J. L. Parra, Ma R. Infante, Carlos M. Pelejero, Francisco Balaguer, T. Sastre; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1977, 28, 165.
- (16) « The histology of keratin fibers » (1977); J. A. Swift; *Chemical Nature of Protein Fibers*, 1977, p. 81.
- (17) « The hair loop test » (1982); J. Szadurski et G. Erlemann; XX^e Congrès International de l'I.F.C.C., Paris (Sept. 1982), *Technologie et Science en Cosmétologie*, Vol. 2, p. 391.
- (18) « Permanent waving: Utilisation of the post yield slope as a formulation parameter »; David W. Cannell and Linn E. Carothers; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1978, 29, p. 685.
- (19) « New developments in cold waves and formulations »; Document interne G.A.F. (France).
- (20) « Allergic contact dermatitis from glyceryl monothioglycolate in hairdressers »; L. Warshawski, J. C. Mitchell, J. Frances Storrs; *Contact dermatitis*, 1981, 7, 351.
- (21) « Analysis of cold wave solutions + analysis of cold wave neutralizers » (1977); Harris H. Wisneski; *Newburger's Man. Cosmet.* Anal seconde édition 1977.
- (22) « Monoéthanolamine in permanent waves » (1979); Bernhard Bach; *Soaps, Detergents, Toiletries Review*, août 1979, 9, 21.
- (23) « Effectiveness of reduction and oxidation in acid and alkaline permanent waving »; Janet G. Gumprecht, Kanu Patel, Robert P. Bono; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1977, 28, 717.
- (24) « La permanente et sa technique »; Les Dossiers de l'Oréal.
 ● Salons aux U.S.A. : Tout est O.K. (1982); Enquête statistique de Camille Rubis; *La Coiffure de Paris*, Nov. 1982, 854.
- (25) « Statistiques » 1981; Fédération Française des Industries des Produits de Parfumerie, de Beauté et de Toilette. Paris.
- (26) « L'acide thioglycolique et ses sels »; Document interne Merck (France).
- (27) « L'industrie cosmétique et la recherche »; Triade (Cahiers d'information F.F.I.P.P.B.T.) 1980, n° 2.

Brevets

- (28) Brevet japonais 81 147 708; H. C. Entreprises Co. Ltd., 1981.
- (29) Brevet britannique 2 066 865; Harada, Morio; 1981.
- (30) Brevet américain 4 301 820; Redken Laboratories Inc., 1981.
- (31) Brevet américain 4 263 277; American Cyanamid Co., 1981.
- (32) Brevet allemand 2 943 521; Wella A.-G., 1981.
- (33) Brevet japonais 81 125 307; Hoya Co. Ltd., 1981.
- (34) Brevet allemand 2 822 125; Wella A.-G. 1979.
- (35) Brevet japonais 78 50 343; Matsushita Electric Works Ltd. 1978.
- (36) Brevet japonais 78 50 342; Matsushita Electric Works Ltd., 1978.
- (37) Brevet britannique 2 078 804; Grace W. R. K. K. 1982.
- (38) Brevet japonais 80 09 016; Kao Soap Co. Ltd. 1980.
- (39) Brevet allemand 3 022 049; Grace Kagaku K.K. 1980.
- (40) Brevet japonais 82 02 216; Grace W. R. K. K. 1982.
- (41) Brevet français 2 486 395; Grace Kagaku K. K. 1982.
- (42) Brevet français 2 465 478; Oréal S. A. 1981.
- (43) Brevet japonais 81 92 810; Kao Soap Co. Ltd. 1981.
- (44) Brevet roumain 64 547; Intreprinderea de Produse Cosmetice « Miraj » 1978.
- (45) Brevet allemand 2 920 163; Yamahatsu Sangyo Kaisha Ltd. 1979.
- (46) Brevet japonais 81 79 618; Tanabe Seiyaku Co. Ltd. 1981.
- (47) Brevet japonais 78 59 040; Shiseido Co. Ltd. 1978.
- (48) Brevet américain 4 038 995; Helene Curtis Industries Inc. 1977.
- (49) Brevet russe 571 265 B. I.; Bikhman, N. M. Dyatlova, T. A. Bogomolova... 1977.
- (50) Brevet français 2 472 383; Chesebrough - Pond's Inc. 1981.
- (51) Brevet allemand 2 749 013; Revlon Inc. 1978.
- (52) Brevet japonais 80 11 518; Mirubon K. K. 1980.
- (53) Brevet japonais 77 28 948; Tanabe Seiyaku Co. Ltd. 1977.
- (54) Brevet français 2 487 673; Yamahatsu Sangyo Kaisha Ltd. 1982.
- (55) Brevet américain 4 299 817; Union Carbide Corp. 1981.