

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 01.08.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 05.02.93 Bulletin 93/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société Anonyme dite : L'OREAL — FR.

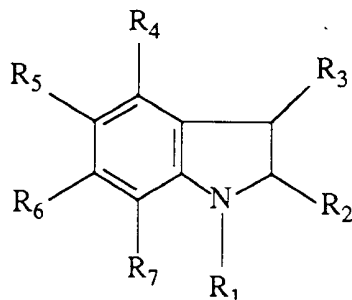
⑦2 Inventeur(s) : Andrean Hervé, Junino Alex, Lezoray Louis, Cotteret Jean, Audousset Marie Pascale et Maubru Mireille.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Bureau D.A. Casalonga-Josse.

⑤4 Utilisation pour la teinture temporaire des fibres kératiniques d'un pigment insoluble obtenu par polymérisation oxydante de dérivés indoliques.

⑤7 L'invention est relative à l'utilisation d'un pigment insoluble obtenu par la polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant à la formule



dans laquelle:

-R¹ et R² représentent hydrogène ou alkyle; -R³ représente hydrogène, alkyle, carboxyle ou alcoxy-carbonyle; -R⁴ et R⁷ représentent, hydrogène, hydroxy, alkyle, amino, alcoxy, acyloxy ou acylamino; R⁵ représente hydrogène, hydroxy, alcoxy, alkyle, halogène, amino, acyloxy, acylamino ou triméthylsilyloxy; R⁶ représente hydrogène, hydroxy, alcoxy, amino, acyloxy, acylamino, triméthylsilyloxy ou

hydroxyalkylamino; - R⁵ et R⁶ pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyl-dioxy; - au moins l'un des radicaux R⁴ à R⁷ représente un groupement OZ ou NHR⁸, le radical R⁸ du groupement NHR⁸ désignant hydrogène, acyle ou hydroxyalkyle et le radical Z du groupement OZ désignant hydrogène, acyle, alkyle ou un groupe triméthylsilyle, pour la coloration temporaire des fibres kératiniques.



Utilisation pour la teinture temporaire des fibres kératiniques d'un pigment insoluble obtenu par polymérisation oxydante de dérivés indoliques.

5 La présente invention est relative à un procédé de teinture temporaire des fibres kératiniques mettant en oeuvre une composition contenant au moins un pigment insoluble obtenu par polymérisation oxydante de dérivés indoliques.

10 On connaît essentiellement trois types de procédés de coloration des fibres kératiniques tels que les cheveux qui sont constitués par :

a) la coloration dite permanente qui a pour fonction d'apporter une modification sensible de la couleur naturelle et qui met en oeuvre des colorants d'oxydation qui pénètrent dans la fibre kératinique et forment le colorant par un processus de condensation oxydative ;

15 b) la coloration semi permanente ou directe, cette coloration ne met pas en oeuvre le processus de condensation oxydative et résiste à 4 à 5 shampooings.

20 c) la coloration temporaire ou fugace donne lieu à une modification légère de la couleur naturelle de la chevelure qui tient d'un shampooing à l'autre et qui sert à embellir ou corriger une nuance déjà obtenue.

25 L'invention est relative à un procédé de coloration du dernier type conduisant à une coloration éliminable au premier shampooing. On peut également l'assimiler à un procédé "de maquillage des fibres kératiniques".

30 Pour modifier et embellir de manière temporaire les cheveux, on a déjà proposé, une teinture avec des colorants directs, mais cette teinture peut être hétérogène sur les parties des cheveux qui ont été abîmées par les différentes dégradations dues aux traitements tels que par exemple les permanentes, la chaleur, ou aux agents atmosphériques (soleil, intempéries). Par ailleurs ces colorants ne permettent généralement pas d'obtenir une nuance grise naturelle et esthétique sauf en utilisant un mélange avec d'autres colorants, lesquels présentent cependant l'inconvénient d'avoir souvent des résistances à
35 la lumière ou aux shampooings différentes, ce qui peut donner lieu à

des colorations finales non satisfaisantes. Enfin ce type de colorants n'estompe pas suffisamment les cheveux blancs ; ce qui constitue un autre inconvénient.

5 On a également proposé d'utiliser des polymères colorés formés par greffage d'un ou plusieurs colorants de nature azoïque, triphénylméthanique, azinique, indoaminique ou anthraquinonique sur une chaîne polymère. Ces polymères colorés ne sont pas totalement satisfaisants notamment au niveau de l'homogénéité de la coloration obtenue, de sa résistance, sans compter les problèmes liés à la fabrication de ce type de polymères colorés, notamment en ce qui
10 concerne leur reproductibilité.

L'objectif de la demanderesse a été de trouver un moyen de colorer de façon temporaire les fibres kératiniques, en particulier les cheveux. Elle a recherché notamment des compositions permettant de
15 déjàunir les cheveux blancs pour leur donner une nuance grise naturelle et esthétique. La coloration doit en particulier estomper les cheveux blancs, l'agent colorant doit donc être suffisamment substantif pour masquer les cheveux blancs sans l'être de trop, en particulier sur les fibres sensibilisées, afin d'être facilement éliminable au premier
20 shampoing tout en résistant à des brossages multiples et aux frottements et ne pas tâcher les vêtements et les oreillers.

On connaît par ailleurs les colorants indoliques et notamment le 5, 6-dihydroxyindole qui ont déjà été préconisés pour teindre les fibres kératiniques notamment les cheveux, en mettant en oeuvre un
25 processus de développement par voie oxydative soit en présence de l'oxygène de l'air, soit en présence de différents agents ou catalyseurs d'oxydation. Il s'agit dans ce cas d'une coloration que l'on peut assimiler à la coloration dite permanente dans la mesure où le colorant se développe à l'intérieur de la fibre à la suite de l'action des agents
30 ou catalyseurs d'oxydation.

La présente invention a pour objet l'application sur les fibres kératiniques d'un pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante d'un dérivé indolique.

On appelle pigment insoluble un pigment insoluble dans les mi-
35 lieux cosmétiquement acceptables utilisés pour la coloration temporei-

re

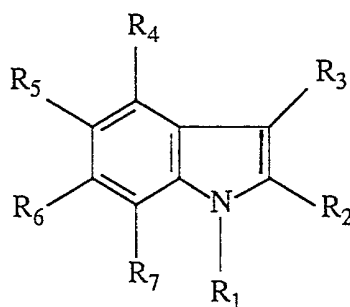
La demanderesse a découvert que les compositions contenant de tels pigments permettaient de conférer aux fibres kératiniques, et notamment aux cheveux, une coloration temporaire éliminable au premier shampoing mais résistant cependant à des brossages, coiffages multiples, aux frottements et ne tachant pas les vêtements. Le pigment utilisé conformément à l'invention présente vis-à-vis des fibres kératiniques, une substantivité suffisamment élevée pour masquer et estomper les cheveux blancs.

L'invention a pour objet l'utilisation d'un pigment insoluble issu de la polymérisation oxydante d'un composé indolique, pour la coloration temporaire des fibres kératiniques.

L'invention a également pour objet des compositions destinées à être utilisées dans un procédé de coloration temporaire des fibres kératiniques.

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

Le pigment utilisé conformément à l'invention, pour la coloration temporaire des fibres kératiniques, est caractérisé par le fait qu'il s'agit d'un pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

-R¹ et R³ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

-R² représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C₁-C₄)-carbonyle ;

- R^4 et R^7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe amino, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy ou un groupe acyl (C_2-C_4)-amino ;

5 - R^5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe alkyle en C_1-C_4 , un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_{14})-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy ;

10 - R^6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl (C_2-C_4)-amino ;

- R^5 et R^6 ne pouvant désigner simultanément un radical alcoxy en C_1-C_4 ;

15 - R^5 et R^6 pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyl-dioxy ;

20 - au moins l'un des radicaux R^4 à R^7 représente un groupement OZ ou NHR^8 , l'un au plus des radicaux R^4 à R^7 représentant NHR^8 , et deux au plus des radicaux R^4 à R^7 représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6 ; et au moins l'un des radicaux R^4 à R^7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux R^4 à R^7 représente un atome d'hydrogène, alors un seul radical parmi R^4 à R^7 représente alors NHR^8 ou OZ, les autres radicaux représentant un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

25 - le radical R^8 du groupement NHR^8 désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4 , et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14} , un groupe alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe triméthylsilyle,

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

30 Les composés indoliques de formule (I) ci-dessus sont choisis, parmi le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le

7-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxy, le 6-hydroxyindole, N-méthylindole, 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N, β -hydroxyéthylaminindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6- β -hydroxyéthylaminindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés.

Les composés indoliques particulièrement préférés sont : le 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le bromhydrate de 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 7-aminoindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, 2,3-diméthyl 5-méthoxy 6-hydroxyindole

La polymérisation oxydante des composés de formule (I) peut s'effectuer en milieu aqueux, eau/solvant (s), ou solvant (s) à l'air, en présence ou non d'un agent alcalin et/ ou d'un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène de préférence en présence d'un agent alcalin tel que l'ammoniaque ou en présence d'un ion iodure, l'iodure étant de préférence un iodure de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

L'oxydation du composé de formule (I) peut également être effectuée en utilisant l'acide periodique et ses sels hydrosolubles et dérivés, les permanganates et bichromates, tels que de sodium ou de potassium, l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium, le nitrite de sodium et des oxydants organiques choisis parmi les ortho- et parabenzoquinones, les ortho-et parabenzoquinones mono- ou diimines, les 1,2 et 1,4-naptoquinones, les 1,2-et 1,4-naphtoquinones mono-ou diimines telles que décrites dans la demande EP-A-O376 776. Le sel d'acide periodique préféré est le periodate de sodium.

Il est possible d'activer les agents oxydants par un modificateur de pH.

Conformément à l'invention, le procédé de polymérisation oxydante préféré met en oeuvre le peroxyde d'hydrogène en présence d'ammoniaque. Cette réaction d'oxydation s'effectue généralement à une température ambiante de l'ordre de 20°C à 100°C et de préférence 60°C à 90°C.

La réalisation de la polymérisation oxydante s'effectue de préférence en introduisant le composé indolique de formule (I) dans un milieu aqueux, ou dans un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants pouvant contenir jusqu'à 95 % de solvant ou encore dans un ou plusieurs solvant (s) anhydre (s), c'est-à-dire contenant moins de 1 % d'eau.

Parmi les solvants utilisables on peut citer les alcools inférieurs en C₁-C₄ tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tert.-butylique, les alkylèneglycols, tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol, les alkyléthers d'alkylèneglycols, tels que les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, et des esters tels que le lactate de méthyle. Le milieu solvant préféré est un milieu hydroalcoolique contenant de 1 à 10 % d'alcool éthylique.

Suivant les procédés on laisse l'oxydant et le composé indolique de formule (I) en contact pendant quelques minutes à quelques jours.

Les agents alcalinisants sont de préférence choisis parmi l'hydroxyde de sodium, les carbonates alcalins ou l'ammoniaque, dans

des proportions comprises entre $5 \times 10^{-4} \%$ à 10% en poids par rapport au poids de la composition soumise à l'oxydation.

Lorsqu'on utilise un iodure en présence de peroxyde d'hydrogène on utilise de préférence un iodure de sodium ou de potassium à une
5 concentration comprise entre 1 et 6 %.

Le pigment coloré résultant de la polymérisation oxydante est obtenu sous forme insoluble. Il est isolé par filtration ou centrifugation. Afin d'éliminer les traces de composé de formule (I) n'ayant pas réagi, on peut rincer le pigment à l'eau avant ou après filtration ou
10 centrifugation.

Dans le cas où l'on met en oeuvre un procédé de polymérisation oxydante à l'air, il est également possible d'isoler le pigment par lyophilisation.

Afin d'obtenir un pigment homogène et de granulométrie
15 suffisamment fine, il est possible de traiter le produit obtenu à la suite de la polymérisation oxydante par des systèmes de broyages classiques par voie sèche ou humide. On peut également utiliser un procédé de micronisation.

La granulométrie du pigment final est généralement telle que 90 %
20 des particules aient un diamètre inférieur à $100 \mu\text{m}$ et de préférence à $50 \mu\text{m}$. Le diamètre moyen des particules est de préférence inférieur à $50 \mu\text{m}$ et en particulier inférieur à $20 \mu\text{m}$.

Les pigments insolubles ainsi obtenus sont utilisés dans des compositions de coloration des fibres kératiniques à des
25 concentrations pondérales généralement comprises entre 0,05 et 10% et de préférence entre 0,2 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions de coloration temporaire sont généralement aqueuses. Elles peuvent cependant contenir un ou plusieurs solvants
30 choisis parmi les alcools inférieurs comme par exemple l'isopropanol ou l'éthanol, les polyols comme le propylèneglycol ou le glycérol, les éthers de glycols comme par exemple les monométhyl, monoéthyl ou monobutyléthers de l'éthylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol, ou du dipropylèneglycol ou du tripropylèneglycol ou des
35 esters comme le lactate de méthyle.

Ces solvants sont généralement présents dans des proportions en poids comprises entre 1 et 75 % et de préférence entre 2 et 50 % par rapport au poids total de la composition.

5 Selon une forme de réalisation préférée les compositions conformes à l'invention peuvent contenir un agent de suspension des pigments ou un agent épaississant afin de faciliter la répartition homogène du pigment insoluble dans la composition et sur les fibres kératiniques.

10 Ces agents de suspension ou épaississants peuvent être choisis parmi les dérivés de cellulose tels que par exemple la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthyl ou l'hydroxypropylcellulose, les biopolysaccharides tels que les gommes de xanthane ou les sclérogucanes, la gomme de guar ou des épaississants minéraux comme les dérivés d'argiles ou les silices.

15 On peut également utiliser les produits résultant de l'interaction ionique d'un polymère cationique constitué par un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et d'un polymère anionique carboxylique tels que décrits dans le brevet français FR - 2 598 611. On utilise de préférence le produit d'interaction ionique d'un
20 copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de dialkyldiméthylammonium tel que le polymère commercialisé sous la dénomination CELQUAT L 200 par la société National Starch avec, soit des copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique tels que les produits vendus sous la dénomination EMA 31
25 par la société MONSANTO, soit des copolymères 50/50 d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle.

Un autre produit de ce type utilisable est le produit résultant de l'interaction ionique du copolymère d'hydroxyéthyl cellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de dialkyldiméthylammonium
30 avec un polymère anionique carboxylique réticulé tel que les copolymères de l'acide méthacrylique et de l'acrylate d'éthyle réticulés vendus sous la dénomination VISCOATEX 538 ou 46 par la société COATEX.

35 On peut également utiliser dans ce but des dispersions aqueuses de copolymère d'acrylate d'ammonium / acrylamide réticulé par un agent

de réticulation à polyinsaturation oléfinique dispersé dans une émulsion eau-dans-huile comprenant la paraffine et un mélange de stéarate de sorbitan et de dérivé éthoxylé hydrophile et plus particulièrement l'émulsion commercialisée sous la dénomination de PAS 5161 par la société HOECHST, et comprenant le copolymère acrylate d'ammonium / acrylamide (95/5 en poids) . Cette composition commerciale contient 30 % en poids de ce copolymère, 25 % en poids de paraffine, 4 % de mélange sorbitan et de dérivé éthoxylé hydrophile et 41 % d'eau.

Un autre agent épaississant et/ou de mise en suspension des pigment insolubles utilisés conformément à l'invention est constitué par des copolymères de méthylvinyléther et d'anhydride maléique réticulés ou non, tel que le produit vendu sous la dénomination GANTREZ ACV neutralisé ou des acides polyacryliques réticulés tels que les produits vendus sous la dénomination CARBOPOL par la société GOODRICH ou des copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate ou acrylate d'alkyle à longue chaîne en (C10-C30) réticulés, vendus respectivement sous les dénominations CARBOPOL 1342 et PEMULEN TR-1 et TR-2 par la société GOODRICH. On utilise de préférence des copolymères réticulés.

Ces agents épaississants sont utilisés généralement dans les compositions de coloration temporaire conformes à l'invention, dans des proportions comprises entre 0,05 et 10 % en poids par rapport au poids total des compositions.

Dans une forme de réalisation préférée de l'invention on utilise dans les compositions contenant le pigment insoluble issu de la polymérisation oxydante des composés de formule (I) , un latex filmogène qui permet d'obtenir des compositions de coloration temporaire présentant une meilleure résistance au brossage et conférant aux fibres traitées une brillance supérieure. Ces latex peuvent être présents dans des proportions comprises entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

On appelle un latex filmogène un latex dont 100ml d'une solution à 8 g/100 ml déposés dans une matrice rigoureusement horizontale de 65 cm² de surface, laisse apparaître à l'oeil nu après 15 heures de séchage à la température ambiante, une fine pellicule homogène unifor-

me sur toute la surface de la matrice. Ce latex est choisi notamment parmi :

- les homopolymères et des copolymères d'acétate de vinyle, tels que : le polyacétate de vinyle comme les produits vendus sous les dénominations, "Emulsion RHODOPAS AO12P" "Emulsion RHODOPAS AO13P" par la société RHONE POULENC ; les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène, tels que les produits vendus sous les dénominations "APPRETAN MB", "APPRETAN EM", "APPRETAN TV" par la société HOECHST.
- les homopolymères ou les copolymères dérivés d'acide acrylique, tels que les produits vendus sous les dénominations "PRIMAL AC-33, "PRIMAL K-3", "PRIMAL TR-93, "PRIMAL HA-8", "PRIMAL E-358", commercialisés par la société RHOM & HAAS ;
- les polyuréthanes, tels que ceux vendus sous la dénomination "WITCOBOND 160", "WITCOBOND 170", par la société WITCO,
- les copolymères butadiène/styrène carboxylés ou non, tels que les produits vendus sous les dénominations "Emulsion RHODOPAS SB02, "Emulsion RHODOPAS ST246, "Emulsion RHODOPAS SB153", "Emulsion RHODOPAS GB012" par la société RHONE POULENC ;
- les copolymères butadiène/ acrylonitrile, carboxylés ou non, tels que les produits vendus sous les dénominations "HYCAR 1562" par la société GOODRICH et "CHEMIGUM L6271" par la société GOODYEAR ;
- les copolymères styrène/esters acryliques tels que le produit vendu sous la dénomination "APPRETAN V3749" par la société HOECHST ;
- les copolymères acétate de vinyle/ esters acryliques tel que le produit vendu sous la dénomination "Emulsion RHODOPAS AD 310" ;
- les terpolymères styrène / butadiène / vinylpyridine tel que le produit vendu sous la dénomination HYCAR 2508 par la société GOODRICH ;
- les copolymères du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinyldène tels que les produits vendus sous les dénominations GEON 351 ou 577 par la société GOODRICH.

Les compositions utilisées pour la coloration temporaire des fibres kératiniques conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses telles que de liquides plus ou moins épaissis, de crèmes, de gels, ou de sticks ; on préfère cependant utiliser les gels.

5 Les gels contiennent dans les milieux aqueux, eau/ solvant (s) ou solvant (s) définis ci-dessus au moins un agent de suspension ou épaississant décrit ci-dessus.

10 Les compositions destinées à être utilisées pour la coloration temporaire des fibres kératiniques selon l'invention peuvent contenir en outre divers adjuvants habituellement utilisés dans les compositions capillaires. Parmi ces adjuvants on peut citer les silicones insolubles ou solubles, volatiles ou non, sous forme d'huiles, de gommes, de résines ou de poudres, des polymères non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères ; des protéines quaternisées ou non ; des filtres
15 solaire ; des agents tensioactifs ; des agents antimousse ; des hydratants ; des humectants ; des émollients ; des huiles végétales ou synthétiques ; des agents conservateurs, des agents séquestrants ; des agents antioxydants ; des agents nacrants et des parfums ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; d'autres pigments tels que ceux décrits
20 dans l'ouvrage COLOUR INDEX ainsi que d'autres colorants directs généralement connus en coloration temporaire.

Les pigments insolubles résultant de la polymérisation oxydante des dérivés indoliques de formule (I) définis ci-dessus sont utilisés de préférence pour la teinture de cheveux. Ils sont utilisés en particulier
25 pour estomper et embellir les cheveux blancs. L'application est suivie d'un séchage des cheveux et d'un coiffage.

Ces pigments peuvent également être utilisés dans les compositions destinées à être appliquées sur les poils tels que les cils notamment dans les compositions de mascara.

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

EXEMPLE 1

On prépare un gel capillaire de composition suivante :

5

- Acide polyacrylique réticulé vendu sous la dénomination
de CARBOPOL 940 (PM 4.000.000) par la société
GOODRICH 0,3 g

10

- Copolymère (65/35) de polyvinylpyrrolidone et
d'acétate de vinyle vendu sous la dénomination PVP/VA
S 630 par la société GAF 4 g

15

Alcool éthylique 17 g

Pigment préparé selon l'exemple de préparation 1. 1 g

20

Triéthanolamine qs pH 7,5

Eau qsp 100 g

Le gel est utilisé pour la coloration temporaire des cheveux
blancs. Les cheveux sont alors colorés en gris naturel.

25

On peut remplacer le pigment obtenu selon l'exemple de
préparation 1 par la même quantité de pigment obtenu
selon l'exemple de préparation 2, 3 ou 4.

30

35

EXEMPLE 2

On prépare un gel capillaire de composition suivante :

5	- Emulsion de copolymère acrylate d'ammonium/ acrylamide réticulé vendue sous la dénomination PAS 5161 par la société HOECHST (à 30 % de MA en copolymère)	0,6 gMA
10	- Copolymère (65/35) de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle vendu sous la dénomination PVP/VA S 630 par la société GAF	4 g
	Pigment préparé selon l'exemple de préparation 1	1 g
15	Triéthanolamine	qs
		pH 7,5
	Eau	qsp
		100 g
20	Le gel est appliqué sur cheveux blancs et confère une coloration temporaire éliminable au premier shampoing.	
25		
30		
35		

EXEMPLE 3

On prépare un gel capillaire de composition suivante :

5

- Copolymère d'acide acrylique et d'acrylate d'alkyle
(C₁₀-C₃₀) réticulé vendu sous la dénomination
PEMULEN TR1 par la société GOODRICH
(totalement neutralisé par la triéthanolamine)

10

(avant neutralisation) 0,5 g

- Latex acrylique aqueux vendu à 40 % de MA sous
la dénomination PRIMAL K3 par la société RHOM &
HAAS 1,3 gMA

15

- Copolymère (65/35) de polyvinylpyrrolidone et
d'acétate de vinyle vendu sous la dénomination
PVP/VA S 630 par la société GAF 2 g

20

Pigment préparé selon l'exemple de préparation 1 1 g

Triéthanolamine qs pH 7,5

Conservateur qs

25

Eau qsp 100 g

Le gel est appliqué sur cheveux blancs et confère une coloration
temporaire éliminable au premier shampoing.

30

35

EXEMPLE 4

On prépare un gel capillaire de composition suivante :

5

- Copolymère d'acide acrylique et d'acrylate d'alkyle
(C₁₀-C₃₀) réticulé vendu sous la dénomination
PEMULEN TR1 par la société GOODRICH tota-
lement neutralisé par de la triéthanolamine

10

(avant neutralisation) 0,6 g

- Copolymère (65/35) de polyvinylpyrrolidone et
d'acétate de vinyle vendu sous la dénomination
PVP/VA S 630 par la société GAF 2 g

15

Pigment préparé selon l'exemple de préparation 1 1 g

Triéthanolamine qs pH 7,5

20

Conservateur qs

Eau qsp 100 g

25

Le gel est appliqué sur cheveux blancs et confère une coloration
temporaire éliminable au premier shampooing.

30

35

EXEMPLE 5

On prépare un gel capillaire de composition suivante :

5

- Copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate
d'éthyle réticulé vendu en dispersion aqueuse à
38 % de MA sous la dénomination VISCOATEX
538 par la société COATEX 2,28 gMA

10

- Copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par
voie radicalaire par du chlorure de diallyl diméthyl
ammonium, vendu par la société NATIONAL
STARCH sous la dénomination CELQUAT L 200 1 g

15

Silicone aminée vendue en émulsion cationique à
35 % de MA sous la dénomination Emulsion
DC 929 par la société DOW CORNING 0,3 gMA

20

Pigment préparé selon l'exemple de préparation 1 1 g

2-Amino- 2-méthyl-1-propanol qs pH 7,5

Conservateur, parfum qs

25

Eau qsp 100 g

Le gel est appliqué sur cheveux blancs et confère une coloration tem-
poraire éliminable au premier shampooing.

30

35

EXEMPLE 6

5 On prépare un mascara sous forme de gel ayant la composition suivante :

10	- Pigment micronisé issu de la polymérisation de 5,6-dihydroxyindole, selon le procédé décrit dans l'exemple 1.	10 g
	- Carbopol 934 vendu par la société GOODRICH	0,80 g
15	Triéthanolamine à 99 %	1,04 g MA
	Polyvinylpyrrolidone	0,45 g
	Propylène glycol	3,50 g
20	Copolymère d'alcool vinylique/ acétate de vinyle	2,09 g
	D- Panthénol	1 g
25	Conservateurs q.s	
	Eau q.s.p	100 g

30

35

EXEMPLE DE PREPARATION 1

5 On dissout, dans 5 litres d'eau, 500g (3,26 moles) de 5,6-dihydroxyindole. On ajoute 20 ml d'ammoniaque en solution à 20 % et on porte le tout à 80° C. On additionne goutte-à-goutte à cette température, le mélange constitué de 750 ml d'eau et 750 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 50 %, en deux heures. Le chauffage est maintenu deux heures supplémentaires après la fin de l'addition.

10 Le précipité noir est essoré, lavé à l'eau puis à l'alcool. Le produit est séché sous vide. On isole 508 g de pigment.

Ce pigment peut-être micronisé.

Dans une variante de ce procédé le précipité avant lavage à l'alcool et séchage, est passé en milieu humide dans un broyeur à billes.

15 Le pigment a une granulométrie moyenne inférieure à 20 µm

EXEMPLE DE PREPARATION 2

20 On dissout à 20° C, 90 g (0,6 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 6 litres d'eau.

Sous agitation mécanique on injecte de l'air comprimé pendant 168 heures.

On centrifuge le milieu réactionnel.

Le précipité est lavé à l'eau puis essoré.

25 On obtient 350 g de pigment noir, humide, titrant 27,5 % en matière sèche.

30

35

EXEMPLE DE PREPARATION 3

5 On dissous 50 g (0,32 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 500 ml d'eau et on porte à 80° C.

On additionne en 4 heures le mélange constitué par 49 g de solution de peroxyde d'hydrogène à 50 % et de 39 g d'eau.

L'addition terminée, on maintient l'agitation deux heures supplémentaires.

10 Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante et le précipité formé est essoré, lavé à l'eau puis séché sous vide.

On obtient 49,8 g de pigment.

15 EXEMPLE DE PREPARATION 4

On dissout 6 g (0,04 mole) de 5,6-dihydroxyindole dans 180 ml d'eau additionnée de 20 ml d'éthanol et 30 ml d'eau oxygénée à 20 volumes.

20 On ajoute à ce mélange à température ambiante une solution de 2,5 g ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mole) d'iodure de potassium dissous dans 25 ml d'eau en 30 minutes.

L'agitation est maintenue 3 heures supplémentaires en fin d'addition.

25 Le précipité est essoré, lavé à l'eau puis à l'alcool.

On sèche le produit sous vide.

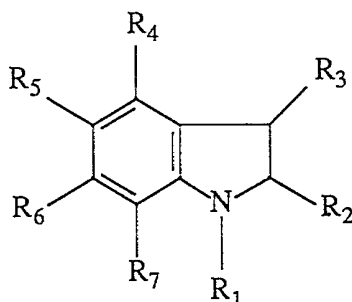
On obtient 6 g de pigment.

30

35

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un pigment insoluble pour la teinture temporaire
des fibres kératiniques caractérisée par le fait que ledit pigment est ob-
tenu par la polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant
à la formule (I)



dans laquelle :

-R¹ et R³ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome
d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

-R² représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄,

un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C₁-C₄)-carbonyle ;

- R⁴ et R⁷ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome
d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C₁-C₄, un groupe
amino, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe acyl (C₂-C₄)-oxy ou un
groupe acyl (C₂-C₄)-amino ;

- R⁵ représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un
groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe alkyle en C₁-C₄, un atome
d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C₂-C₁₄)-oxy, un groupe
acyl (C₂-C₄)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy ;

- R⁶ représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un
groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe amino, un groupe acyl (C₂-C₄)-oxy,
un groupe acyl (C₂-C₄)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un
groupe hydroxyalkyl (C₂-C₄)-amino ;

- R⁵ et R⁶ ne pouvant désigner simultanément un radical alcoxy en

C_1-C_4 ;

- R^5 et R^6 pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyl-dioxy ;

5 - au moins l'un des radicaux R^4 à R^7 représente un groupement OZ ou NHR^8 , l'un au plus des radicaux R^4 à R^7 représentant NHR^8 , et deux au plus des radicaux R^4 à R^7 représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6 ; et au moins l'un des radicaux R^4 à R^7 représente un
10 atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux R^4 à R^7 représente un atome d'hydrogène, alors un seul radical parmi R_4 à R_7 représente NHR^8 ou OZ, les autres radicaux représentant un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

 - le radical R^8 du groupement NHR^8 désignant un atome
15 d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4 , et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14} , un groupe alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe triméthylsilyle,

 et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou
20 d'amines.

2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le composé indolique de formule (I) est choisi parmi :

le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy-5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-
25 éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy
30 5,6-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-
35 hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-

hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N, β -hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6- β -hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés.

3. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé indolique est choisi parmi : le 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le bromhydrate de 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 7-aminoindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, 2,3-diméthyl 5-méthoxy 6-hydroxyindole.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la polymérisation oxydante pour former le pigment est effectuée en milieu aqueux, eau/solvant (s) ou solvant (s) à l'air en présence ou non d'un agent alcalin et/ ou d'un agent oxydant.

5. Utilisation selon la revendication 4 caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde hydrogène, le peroxyde d'hydrogène utilisé en présence d'un agent alcalin, le peroxyde d'hydrogène utilisé en présence d'un ion iodure, l'acide periodique et ses sels hydrosolubles et dérivés, les permanganates, les bichromates, l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium, le nitrite de sodium.

6. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi les ortho- et parabenzoquinones, les ortho-ou parabenzoquinones mono- ou diimines, les 1,2- et 1,4-naphtoquinone, les 1,2- et 1,4-naphtoquinone mono- ou diimines.

7. Utilisation selon l'une queconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le pigment résulte de la polymérisation oxydante effectuée en milieu aqueux et/ou eau/solvant (s) par du peroxyde d'hydrogène en présence d'ammoniaque.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ca-

ractérisée par le fait que la granulométrie des particules de pigment est telle que 90 % de particules aient un diamètre inférieur à 100 μm et de préférence inférieur à 50 μm .

5 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée par le fait que le pigment résultant de la polymérisation oxydante des composés indoliques de formule (I) a une granulométrie telle que le diamètre moyen des particules est inférieur à 50 μm et de préférence inférieur à 20 μm .

10 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée par le fait que le pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante de dérivés indolique de formule (I) est utilisé dans une composition, comprenant un milieu approprié pour l'application du pigment sur les fibres, en une proportion comprise entre 0,05 et 10 % de préférence 0,2 et 2 % en poids par rapport au poids total de la composition .

15 11. Utilisation selon la revendication 10 caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la coloration temporaire est un milieu aqueux pouvant contenir un ou plusieurs solvants choisis parmi les alcools inférieurs, les polyols, les éthers de glycols, les esters ou leurs mélanges.

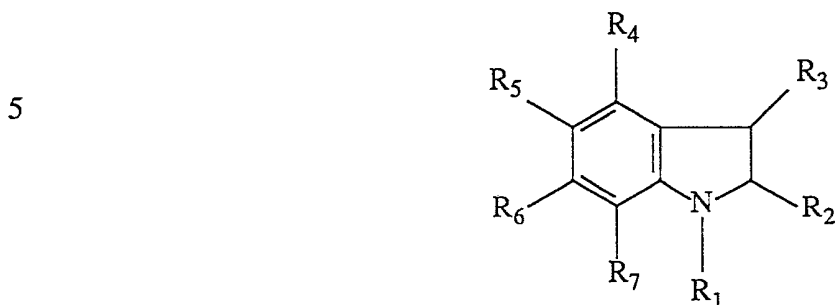
20 12. Utilisation selon les revendications 10 ou 11 caractérisée par le fait que la composition contient un agent de mise en suspension ou épaississant permettant de répartir de façon homogène les pigments insolubles dans la composition et sur les fibres traitées.

25 13. Utilisation selon la revendication 12 caractérisée par le fait que l'agent de suspension ou épaississant est choisi parmi les dérivés de cellulose, les biopolysaccharides, la gomme de guar ou des épaississants minéraux.

30 14. Utilisation selon l'une des revendications 10 à 13 caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la coloration temporaire contient un latex filmogène.

35 15. Composition destinée à être utilisée pour la coloration temporaire des fibres kératiniques caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la coloration temporaire au moins un pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante de dérivés

indoliques répondant à la formule (I)



dans laquelle :

- R^1 et R^3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

- R^2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C_1-C_4)-carbonyle ;

- R^4 et R^7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe amino, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy ou un groupe acyl (C_2-C_4)-amino ;

- R^5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe alkyle en C_1-C_4 , un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_{14})-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy ;

- R^6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl (C_2-C_4)-amino ;

- R^5 et R^6 ne pouvant désigner simultanément un radical alcoxy en C_1-C_4 ;

- R^5 et R^6 pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyl-dioxy ;

- au moins l'un des radicaux R^4 à R^7 représente un groupement OZ ou NHR^8 , l'un au plus des radicaux R^4 à R^7 représentant NHR^8 et deux au plus des radicaux R^4 à R^7 représentant OZ et, dans le cas où Z

représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6 ; et au moins l'un des radicaux R^4 à R^7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux R^4 et R^7 représente un atome d'hydrogène, alors un seul radical parmi R^4 à R^7 représente NHR^8 ou OZ, les autres radicaux représentent un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

- le radical R8 du groupement NHR^8 désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4 , et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14} , un groupe alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe triméthylsilyle,

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines

et au moins un agent de mise en suspension ou épaississant choisi parmi la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, l'hydroxypropylcellulose ; les gommes de xanthane ou les scéroglycanes, la gomme de guar ; les épaississants minéraux ; les produits réticulés ou non résultant de l'interaction ionique d'un polymère cationique constitué par un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et d'un polymère anionique carboxylique ; des dispersions aqueuses de copolymères d'acrylate d'ammonium /acrylamide réticulés par un agent de réticulation à polymérisation oléfinique dispersés dans une émulsion eau-dans-huile ; les copolymères de méthylvinyléther et d'anhydride maléique réticulés ou non ; des acides polyacryliques réticulés ; les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate ou d'acrylate d'alkyle à longue chaîne ($C_{10}-C_{30}$) réticulés .

16. Composition selon la revendication 15 caractérisée par le fait que l'agent de mise en suspension ou épaississant est utilisé dans des proportions comprises entre 0,05 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

17. Composition destinée à être utilisée pour la coloration temporaire des fibres kératiniques caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la coloration temporaire au moins un pigment insoluble issu de la polymérisation oxydante du composé de

formule (I) tel que défini dans la revendication 1, et un latex filmogène.

18. Composition selon la revendication 17 caractérisée par le fait que le latex filmogène est choisi parmi les homopolymères et les polymères d'acétate de vinyle; les homopolymères et les copolymères dérivés d'acide acrylique ; les polyuréthanes ; les copolymères butadiène/styrène carboxylés ou non ; les copolymères butadiène /acrylonitrile carboxylés ou non ; les copolymères styrène/esters acryliques ; les copolymères acétate de vinyle/ esters acryliques ; les terpolymères styrène / butadiène / vinylpyridine ; les copolymères du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène.

19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisée par le fait que le pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante des composés de formule (I) est mis en oeuvre sous forme d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 15 à 18.

20. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 et 19 caractérisée par le fait que la composition de coloration temporaire contient en outre des silicones insolubles ou solubles, volatiles ou non, sous forme d'huiles, de gommes, de résines ou de poudres ; des polymères non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères ; des protéines quaternisées ou non ; des filtres solaires ; des agents tensioactifs ; des agents antimousse ; des hydratants ; des humectants ; des émoullients ; des huiles végétales ou synthétiques ; des conservateurs ; des agents séquestrants ; des agents antioxydants ; des agents nacrants ; des parfums ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des pigments ; des colorants directs.

21. Procédé de coloration temporaire des fibres kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture de ces fibres, un pigment insoluble résultant de la polymérisation oxydante des composés indoliques tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9109823
FA 460771

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	GB-A-2 207 153 (L'OREAL)	1-5, 7-21
Y	* le document en entier *	1-21

X	EP-A-0 379 409 (L'OREAL)	1-5, 7-21
	* le document en entier *	

Y	WO-A-9 001 919 (THE GILLETTE CO.)	1-5, 7-21
	* revendications 1-34 *	

Y	EP-A-0 313 380 (ADVANCED POLYMER SYSTEMS INC.)	1-4, 8, 9, 21
	* page 6, ligne 9 - ligne 64 *	

D, Y	EP-A-0 376 776 (L'OREAL)	1, 4, 6
	* revendication 1 *	

E	EP-A-0 467 767 (L'OREAL)	1-21
	* le document en entier *	

		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche 06 AVRIL 1992		Examineur SITCH W. D. C.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		