



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/13, D06P 1/673, 1/651</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 94/15576 (43) Date de publication internationale: 21 juillet 1994 (21.07.94)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00026 (22) Date de dépôt international: 10 janvier 1994 (10.01.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/00172 11 janvier 1993 (11.01.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Eprémesnil, F-78400 Chatou (FR). AUDOUSSET, Marie-Pascale [FR/FR]; 106, rue Baudin, F-92300 Levallois-Perret (FR). GIACOMONI, Paolo [FR/FR]; 18, boulevard Sadi-Carnot, F-95880 Enghien-les-Bains (FR). MARROT, Laurent [FR/FR]; 2, rue Jean-Monnet, F-93190 Livry-Gargan (FR). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: USE OF MAGNESIUM SALT IN A KERATIN FIBRE DYEING METHOD USING 5,6-DIHYDROXYINDOLE OR A DERIVATIVE THEREOF, AND METHODS AND COMPOSITIONS THEREFOR</p>		
<p>(54) Titre: UTILISATION DE SEL DE MAGNESIUM DANS UN PROCÉDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES METTANT EN ŒUVRE LE 5,6-DIHYDROXYINDOLE OU L'UN DE SES DERIVES, PROCÉDES ET COMPOSITIONS LES METTANT EN ŒUVRE</p>		
<div style="text-align: center;"> <p style="text-align: right;">(I)</p> </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The use of a simple or polymeric mineral or organic magnesium salt in a method for dyeing keratin fibres, particularly human hair, in which the dyeing agent is 5,6-dihydroxyindole and/or a derivative thereof having formula (I), wherein R₁, R₂, R₃ and R₄, which are the same or different, are hydrogen or C₁₋₄ lower alkyl, R₁, R₂ and R₃ being hydrogen when R₄ is C₁₋₄ alkyl.</p>		
<p>(57) Abrégé</p> <p>Utilisation d'un sel minéral ou organique simple ou polymérique, de magnésium, dans un procédé de coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, mettant en œuvre à titre d'agent colorant le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés répondant à la formule (I), dans laquelle R₁, R₂, R₃, R₄, identiques ou différents, désignent hydrogène ou alkyle inférieur en C₁₋₄, R₁, R₂, R₃ désignant hydrogène lorsque R₄ désigne alkyle en C₁₋₄.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brsil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Utilisation de sel de magnésium dans un procédé de teinture des fibres kératiniques mettant en oeuvre le 5,6-dihydroxyindole ou l'un de ses dérivés, procédés et compositions les mettant en oeuvre.

La présente invention est relative à l'utilisation d'un sel de magnésium dans un procédé de teinture des fibres kératiniques mettant en oeuvre le 5,6-dihydroxyindole ou l'un de ses dérivés, au procédé de teinture des fibres kératiniques et plus particulièrement des cheveux humains, consistant à utiliser un sel de magnésium et un colorant de la famille des 5,6-dihydroxyindole et aux compositions tinctoriales mises en oeuvre.

La coloration des cheveux, de la peau et des poils, en particulier d'origine humaine, provient principalement des pigments mélaniques sécrétés par les mélanocytes. Ces pigments, d'origine naturelle, comprennent en particulier des eumélanines. Leur biosynthèse naturelle s'effectue en plusieurs étapes par polymérisation des produits d'oxydation d'un acide aminé : la tyrosine et l'un de ses produits d'oxydation est le 5,6-dihydroxyindole qui polymérise à son tour en eumélanines.

On a déjà proposé dans le passé de repigmenter les cheveux humains avec du 5,6-dihydroxyindole. Le 5,6-dihydroxyindole est généralement utilisé dans les compositions aqueuses avec lesquelles il est possible de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux, cette teinture pouvant être effectuée en plusieurs fois ou de façon progressive sans autre agent oxydant que l'oxygène de l'air. Il est possible de cette façon de repigmenter les cheveux en partant de nuances relativement claires par une application du produit, jusque dans des nuances de plus en plus soutenues par superposition des applications.

On recherche, lors de la coloration des fibres kératiniques et plus particulièrement des cheveux, avec le 5,6-dihydroxyindole ou ses dérivés, l'obtention de nuances sombres et neutres qui n'évoluent pas au cours du temps, notamment lors de l'exposition à la lumière, à la transpiration ou à des lavages répétés.

Les "couleurs neutres" dans le système de notation L, a, b, se traduisent par de faibles valeurs des paramètres a et b.

La demanderesse a découvert, ce qui fait l'objet de l'invention, que l'utilisation d'un sel de magnésium dans un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux mettant en oeuvre du 5,6-dihydroxyindole ou ses dérivés, permettait d'obtenir une coloration présentant une ténacité améliorée vis-à-vis de la lumière. Ces teintures présentent également de bonnes résistances aux lavages répétés et à la transpiration.

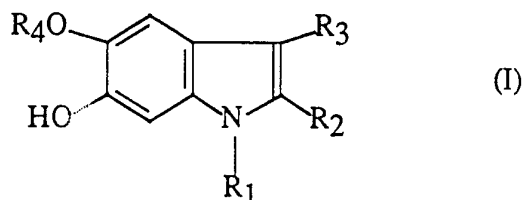
L'invention a donc pour objet l'utilisation de sel de magnésium dans un procédé de coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux, mettant en oeuvre le 5,6-dihydroxyindole ou ses dérivés.

Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de teinture mettant en oeuvre le 5,6-dihydroxyindole ou ses dérivés et un sel de magnésium.

L'invention a également pour objet une composition tinctoriale à base de 5,6-dihydroxyindole ou d'un de ses dérivés et d'un sel de magnésium.

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

Selon l'invention, on utilise dans un procédé de coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, à l'aide d'une composition contenant dans un milieu approprié pour la teinture, du 5,6-dihydroxyindole et/ou un de ses dérivés répondant à la formule :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , identiques ou différents, désignent hydrogène ou alkyle inférieur en C_1 - C_4 , R_1 , R_2 , R_3 désignant hydrogène lorsque R_4 désigne alkyle inférieur, un sel minéral ou organique simple ou polymérique du magnésium ou leurs mélanges soluble(s) dans le milieu utilisé pour son application sur les fibres kératiniques.

Dans la formule (I), le radical alkyle inférieur désigne de préférence méthyle ou éthyle et R_1 , R_2 et R_3 ne désignent pas simultanément alkyle inférieur.

Les composés de formule (I) préférés sont choisis parmi le 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole. Un composé particulièrement préféré est le 5,6-dihydroxyindole.

Les composés de formule (I) sont généralement mis en oeuvre dans des proportions suffisantes pour repigmenter les fibres et en particulier les cheveux. Ces proportions sont comprises entre 0,01 et 5% et de préférence entre 0,2 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les sels de magnésium utilisables conformément à l'invention ne sont de préférence ni des nitrites, ni des périodates.

Ce sont plus particulièrement des sels de magnésium d'un acide choisi parmi :

- les hydracides halogénés,
- les oxyacides dérivés du soufre,
- les acides mono-, di- ou tricarboxyliques contenant moins de 8 atomes de carbone et éventuellement hydroxylés,
- les acides sulfoniques organiques contenant moins de 8 atomes de carbone.

Les sels de magnésium préférés sont plus particulièrement le chlorure, l'acétate et le sulfate de magnésium.

Le sel de magnésium peut être utilisé et être appliqué sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, soit avant l'application de la composition contenant le 5,6-dihydroxyindole et/ou l'un de ses dérivés, soit simultanément ou dans la composition

contenant le 5,6-dihydroxyindole ou l'un de ses dérivés ou postérieurement à l'application de la composition contenant le 5,6-dihydroxyindole ou l'un de ses dérivés.

5 Les compositions contenant le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I) et/ou le sel de magnésium, sont des compositions aqueuses ou des compositions dont le milieu est un mélange d'eau et d'un solvant, cosmétiquement acceptable lorsque la composition est appliquée sur les cheveux humains.

10 Le sel de magnésium est généralement mis en oeuvre dans des proportions comprises entre 0,05 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 0,2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Les compositions contenant le sel de magnésium et/ou le 5,6-dihydroxyindole et/ou l'un de ses dérivés, peuvent avoir un pH de 3 à 10 et de préférence de 6 à 9. Le pH est ajusté par des agents acidifiants et/ou alcalinisants connus en eux-mêmes.

20 Lorsque les compositions contenant le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I) ainsi que les compositions contenant le sel de magnésium, contiennent un mélange d'eau et de solvant, celui-ci est choisi parmi les alcools inférieurs en C₁-C₄ tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique, l'alcool isopropylique, l'alcool tertibutylique; les glycols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol; les éthers de glycols tels que les éthers monométhylque, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, les esters inférieurs comme le lactate de méthyle et l'acétate de monoéthyléther de l'éthylèneglycol.

25 Les solvants particulièrement préférés sont choisis parmi l'alcool éthylique et le propylèneglycol.

30 Les solvants sont généralement présents dans des proportions comprises entre 0,5 et 50% en poids et de préférence 2 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

35 Les compositions utilisées selon l'invention peuvent se présenter sous la forme de lotions épaissies ou non, de gels, de shampooings, d'émulsions telles que les laits et les crèmes ou elles peuvent être

propulsées sous forme de mousses aérosols.

Ces compositions contenant le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I) peuvent contenir des agents alcalinisants ou acidifiants cosmétiquement acceptables, permettant d'ajuster la valeur du pH entre 3 et 10 et de préférence entre 5 et 7.

Une forme de réalisation particulièrement préférée consiste à utiliser un agent régulateur de pH à deux composants tels que par exemple les couples suivants : phosphate acide dipotassique/phosphate diacide de potassium ou bien triéthanolamine/acide tartrique.

Les compositions contenant le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I) et/ou le sel de magnésium, peuvent être épaissies avec des agents épaississants utilisés de préférence dans des proportions en poids comprises entre 0,1 et 5% et en particulier entre 0,5 et 3% par rapport au poids total de la composition.

Les épaississants sont plus particulièrement choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de guar, les hétérobiopolysaccharides comme la gomme de xanthane, les scléroglycannes, les dérivés de cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, les sels de sodium de la carboxyméthylcellulose, les polymères d'acide acrylique, les cires telles que par exemple un mélange d'alcool cétylstéarylique C₁₆/C₁₈/alcool cétylstéarylique C₁₆/C₁₈ polyoxyéthyléné, ou encore des agents épaississants minéraux tels que la bentonite.

Les compositions conformes à l'invention peuvent également renfermer des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges.

Parmi ces agents tensio-actifs, on peut plus particulièrement citer les alkylbenzènesulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les sulfates, les éthersulfates et les sulfonates d'alcools gras, les sels d'ammonium quaternaires tels que le bromure de triméthylcétylammonium, le bromure de cétylpyridinium, les éthanolamides d'acides gras éventuellement oxyéthylénés, les acides, les alcools ou les amines polyoxyéthylénés, les alcools polyglycérolisés, les alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolisés, les alkylsulfates polyoxyéthylénés,

les alkylpolyglycosides.

Les compositions contenant le sel de magnésium et/ou le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés, peuvent également contenir des polymères anioniques, cationiques, non ioniques et/ou amphotères.

5 Une forme de réalisation consiste à utiliser la composition contenant le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I), en présence éventuellement du sel de magnésium sous forme de mousse. Dans cette forme de réalisation, la composition tinctoriale peut être stockée dans un dispositif aérosol en présence d'un agent propulseur
10 classique.

Ces compositions contiennent des générateurs de mousse tels qu'un agent tensio-actif ou un polymère moussant ou un mélange de ceux-ci.

15 Les compositions conformes à l'invention peuvent également renfermer tout autre additif habituellement utilisé dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques cosmétiquement acceptables lorsqu'ils sont appliqués sur les cheveux, tel que des agents de pénétration, des agents gonflants, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des agents anti-oxydants, des électrolytes, des
20 parfums, des agents nacrants.

Lorsque la composition est utilisée sous forme de mousse, il est évident que ces adjuvants ne doivent pas empêcher la formation de mousse après distribution du produit sous pression à partir du dispositif aérosol.

25 Le procédé conforme à l'invention consiste à appliquer sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, au moins un sel de magnésium et au moins du 5,6-dihydroxyindole et/ou un de ses dérivés répondant à la formule (I) sur les fibres, le sel de magnésium étant appliqué soit préalablement à l'application du 5,6-
30 dihydroxyindole et/ou de ses dérivés de formule (I) sur les fibres, soit simultanément, soit postérieurement à l'application de la composition contenant le 5,6-dihydroxyindole et/ou l'un de ses dérivés de formule (I), le sel de magnésium et le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I) étant appliqués à l'aide de compositions les contenant dans
35 un milieu approprié pour la teinture tels que définis ci-dessus.

Les compositions mises en oeuvre au cours du procédé sont telles que définies ci-dessus.

Un autre objet de l'invention est constitué par une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un sel de magnésium tel que défini ci-dessus et au moins le 5,6-dihydroxyindole et/ou un de ses dérivés répondant à la formule (I) définie ci-dessus.

Cette composition contient de préférence le sel de magnésium dans des proportions comprises entre 0,05 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 0,2 et 10% en poids et le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I) dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids et de préférence entre 0,2 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Le procédé de teinture conforme à l'invention est mis en oeuvre de préférence sans utilisation d'un autre agent oxydant que l'oxygène de l'air.

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

20

EXEMPLE 1

PRE-TRAITEMENT

25	- MgCl ₂ , 6H ₂ O		4,3	g
	- Triéthanolamine	qs	pH = 7	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

GEL COLORANT

30	- 5,6-dihydroxyindole		0,5	g
	- Alcool éthylique à 96°		10	g
	- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "KLUCEL G" par la Société AQUALON		2	g

	- Nonylphénol oxyéthyléné (9 moles d'oxyde d'éthylène), vendu sous la dénomination "RHODIASURF NP 90 R" par la Société RHONE POULENC		0,1	g
5	- Acide tartrique		0,3	g
	- Triéthanolamine	qs	pH = 8,5	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

POST-TRAITEMENT

10	- MgCl ₂ , 6H ₂ O		4,3	g
	- Ethanol à 96°		17	g
	- Poly-β-alanine en solution aqueuse à 20% de MA		2,5	g
15	- Triéthanolamine	qs	pH = 7	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

La composition colorante est appliquée sur des cheveux naturels gris à 90% de blancs, à raison de 5 g pour 1,5 g de cheveux.

Après 10 minutes de pose, les cheveux sont rincés et essorés.

20 1 g de lotion de post-traitement est alors réparti sur la mèche. Les cheveux sont séchés après 5 minutes de pose et sans rinçage terminal.

Après deux applications, les cheveux sont teints uniformément en gris et présentent une bonne résistance à la lumière.

25 EXEMPLE 3

GEL COLORANT

	- 5,6-dihydroxyindole		0,5	g
30	- MgCl ₂ , 6H ₂ O		0,86	g
	- Alcool éthylique à 96°		10	g
	- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "KLUCEL G" par la Société AQUALON		2	g

- | | | | |
|----|---|-----|-------|
| | - Alkyl(C ₈ -C ₁₀)polyglycoside en solution aqueuse à 60% de MA, vendu sous la dénomination "TRITON CG 110" par la Société ROHM & HAAS | 3,5 | g |
| 5 | - Nonylphénol oxyéthyléné (9 moles d'oxyde d'éthylène), vendu sous la dénomination "RHODIASURF NP 90 R" par la Société RHONE POULENC | 0,1 | g |
| | - Acide tartrique | 0,3 | g |
| 10 | - Triéthanolamine qs pH = 8,5 | | |
| | - Eau déminéralisée | qsp | 100 g |

La composition colorante est appliquée sur des cheveux gris à 90% de blancs naturels, à raison de 10 g pour 3 g de cheveux.

Après 10 minutes de pose, les cheveux sont rincés et séchés.

Après deux applications, les cheveux sont teints uniformément en gris et présentent une bonne résistance à la lumière.

EXEMPLE 4

20 **PRE-TRAITEMENT**

- | | | | |
|----|--|-----|-------|
| | - MgSO ₄ .7H ₂ O | 2,4 | g |
| | - Ethanol | 10 | g |
| | - Triéthanolamine qs pH = 7 | | |
| 25 | - Eau déminéralisée | qsp | 100 g |

GEL COLORANT

- | | | | |
|----|---|-----|---|
| | - 5,6-dihydroxyindole | 0,5 | g |
| 30 | - Alcool éthylique à 96° | 10 | g |
| | - Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "KLUCEL G" par la Société AQUALON | 2 | g |

	- Alkyl(C ₈ -C ₁₀)polyglycoside en solution aqueuse à 60% de MA, vendu sous la dénomination "TRITON CG 110" par la Société ROHM & HAAS		3,5	g
5	- Nonylphénol oxyéthyléné (9 moles d'oxyde d'éthylène), vendu sous la dénomination "RHODIASURF NP 90 R" par la Société RHONE POULENC		0,1	g
	- Acide tartrique		0,3	g
10	- Triéthanolamine	qs	pH = 8,5	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

La lotion de pré-traitement est appliquée sur des cheveux gris naturels à 90% de blancs à raison de 2 g pour 3 g de cheveux.

Après imprégnation des cheveux et sans rinçage intermédiaire, 10 g de gel colorant sont appliqués sur les cheveux.

Après 10 minutes de pose, les cheveux sont rincés et séchés.

Après deux applications, les cheveux sont teints uniformément en gris et présentent une bonne résistance à la lumière.

20

EXEMPLE 5

PRE-TRAITEMENT

	- Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O		4,3	g
25	- Ethanol		10	g
	- Acide lactique	qs	pH = 7	
	- Eau déminéralisée		qsp	100 g

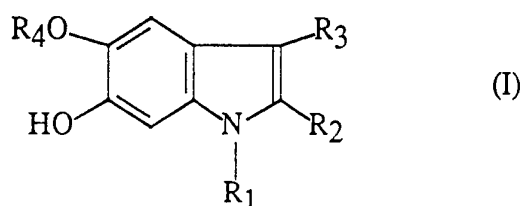
GEL COLORANT

30	- 5,6-dihydroxyindole		0,5	g
	- Alcool éthylique à 96°		10	g
	- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "KLUCEL G" par la Société AQUALON		2	g

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un sel minéral ou organique simple ou polymérique de magnésium soluble dans le milieu utilisé pour son application, dans un procédé de coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, mettant en oeuvre à titre d'agent colorant le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés répondant à la formule (I) :

10



15

dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , identiques ou différents, désignent hydrogène ou alkyle inférieur en C_1-C_4 , R_1 , R_2 , R_3 désignant hydrogène lorsque R_4 désigne alkyle en C_1-C_4 .

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le sel de magnésium n'est pas un nitrite ou un périodate.

20

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le sel de magnésium est un sel d'un acide choisi parmi les hydracides halogénés, les oxyacides dérivés du soufre, les acides mono-, di- ou tricarboxyliques contenant moins de 8 atomes de carbone et éventuellement hydroxylés, les acides sulfoniques organiques contenant moins de 8 atomes de carbone.

25

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le sel de magnésium est un chlorure, un acétate ou un sulfate de magnésium.

30

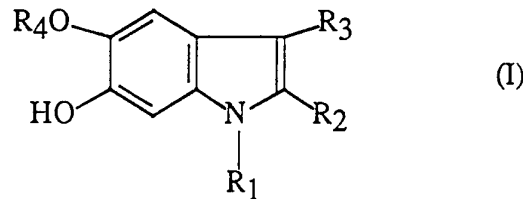
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le 5,6-dihydroxyindole de formule (I) est choisi parmi le 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole.

35

6. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces

fibres (A) au moins un sel minéral ou organique, simple ou polymérique de magnésium, soluble dans le milieu utilisé pour son application; (B) au moins le 5,6-dihydroxyindole et/ou l'un de ses dérivés, répondant à la formule (I) :

5



10

dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , identiques ou différents, désignent hydrogène ou alkyle inférieur en C_1-C_4 , R_1 , R_2 , R_3 désignant hydrogène lorsque R_4 désigne alkyle en C_1-C_4 , le sel de magnésium étant appliqué soit préalablement à l'application du 5,6-dihydroxyindole et/ou de ses dérivés de formule (I), soit simultanément, soit postérieurement, le sel de magnésium et le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I) étant appliqués à l'aide de compositions les contenant dans un milieu approprié pour la coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains.

15

20

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le sel de magnésium est un sel d'un acide choisi parmi les hydracides halogénés, les oxyacides dérivés du soufre, les acides mono-, di- ou tricarboxyliques contenant moins de 8 atomes de carbone et éventuellement hydroxylés, les acides sulfoniques organiques contenant moins de 8 atomes de carbone.

25

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé par le fait que le sel de magnésium et le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I), sont appliqués simultanément sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, à l'aide d'une même composition les contenant dans un milieu approprié pour la teinture.

30

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé par le fait que le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I) sont présents dans la composition les contenant, dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids et de préférence entre

35

0,2 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé par le fait que la composition contenant le 5,6-dihydroxy-indole et/ou ses dérivés de formule (I) a un pH compris entre 3 et 10 et de préférence entre 6 et 9, ajusté à l'aide d'un agent alcalinisant et/ou acidifiant.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le pH est ajusté à l'aide d'un agent régulateur de pH à deux composants.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que l'agent régulateur de pH à deux composants est constitué par les couples acide tartrique/triéthanolamine ou bien phosphate acide dipotassique/ phosphate diacide de potassium.

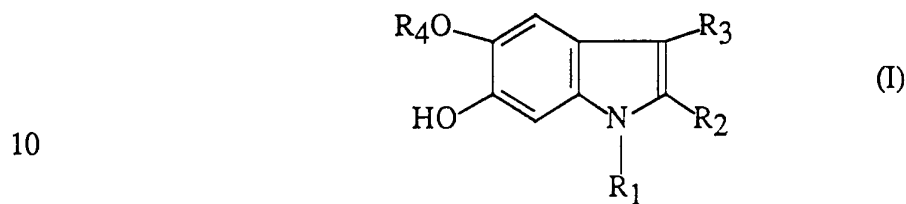
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé par le fait que le sel de magnésium est présent dans les compositions le contenant dans des proportions comprises entre 0,05 et 20% en poids et de préférence entre 0,2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le pH de la composition contenant le sel de magnésium est compris entre 3 et 10 et de préférence entre 6 et 9.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé par le fait que la composition contenant le 5,6-dihydroxy-indole et/ou ses dérivés de formule (I), est appliquée sous forme d'une lotion épaissie ou non, d'un gel, d'une émulsion ou d'une mousse dispensée à partir d'un dispositif aérosol contenant la composition en présence d'un agent propulseur.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, caractérisé par le fait que les compositions contenant le sel de magnésium et/ou le 5,6-dihydroxyindole et/ou ses dérivés de formule (I), contiennent un adjuvant cosmétiquement acceptable choisi parmi les agents épaississants et/ou les polymères et/ou les agents tensio-actifs, les agents de pénétration, les agents gonflants, les agents séquestrants, les agents filmogènes, les agents antioxydants, les électrolytes, les parfums, les agents nacrants.

17. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un sel minéral ou organique simple ou polymérique de magnésium soluble dans le milieu approprié pour la teinture, et au moins un dérivé de 5,6-dihydroxyindole répondant à la formule (I) :



15 dans laquelle R₁, R₂, R₃, R₄, identiques ou différents, désignent hydrogène ou alkyle inférieur en C₁-C₄, R₁, R₂, R₃ désignant hydrogène lorsque R₄ désigne alkyle inférieur dans un milieu approprié pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier pour les cheveux humains.

20 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le sel de magnésium est un sel d'un acide choisi parmi les hydracides halogénés, les oxyacides dérivés du soufre, les acides mono-, di- ou tricarboxyliques contenant moins de 8 atomes de carbone et éventuellement hydroxylés, les acides sulfoniques organiques contenant moins de 8 atomes de carbone.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 94/00026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 A61K7/13 D06P1/673 D06P1/651

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 A61K D06P

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 415 802 (L'OREAL) 6 March 1991 see the whole document ----	1-18
A	EP,A,0 350 385 (L'OREAL) 10 January 1990 see the whole document ----	1-18
A	GB,A,2 132 642 (BRISTOL MYERS COMPANY) 11 July 1984 see the whole document ----	1-18
A	EP,A,0 446 132 (L'OREAL) 11 September 1991 see the whole document ----	1-18
A	EP,A,0 462 883 (L'OREAL) 27 December 1991 see the whole document -----	1-18

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

30 March 1994

Date of mailing of the international search report

14. 04. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/FR 94/00026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0415802	06-03-91	FR-A- 2649009	04-01-91
		AU-B- 638465	01-07-93
		AU-A- 5801590	03-01-91
		CA-A- 2020192	04-01-91
		JP-A- 3044315	26-02-91
		US-A- 5135544	04-08-92
EP-A-0350385	10-01-90	LU-A- 87270	07-02-90
		JP-A- 2053973	22-02-90
GB-A-2132642	11-07-84	AU-B- 552316	29-05-86
		AU-A- 2142683	14-06-84
		BE-A- 898397	06-06-84
		CA-A- 1201067	25-02-86
		CH-B- 655654	15-05-86
		DE-A, C 3341053	07-06-84
		FR-A, B 2536993	08-06-84
		JP-A- 2237505	20-09-90
		JP-B- 3005363	25-01-91
		JP-A- 59144712	18-08-84
		NL-A- 8304157	02-07-84
		SE-B- 461702	19-03-90
		SE-A- 8306730	08-06-84
US-A- 5173085	22-12-92		
EP-A-0446132	11-09-91	FR-A- 2659228	13-09-91
		AU-A- 7269291	12-09-91
		US-A- 5207798	04-05-93
EP-A-0462883	27-12-91	FR-A- 2663651	27-12-91
		AU-A- 7917691	02-01-92
		CA-A- 2045255	22-12-91
		DE-D- 69100788	27-01-94
		JP-A- 4230208	19-08-92

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. e Internationale No

PCT/FR 94/00026

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 5 A61K7/13 D06P1/673 D06P1/651

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

 Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 CIB 5 A61K D06P

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 415 802 (L'OREAL) 6 Mars 1991 voir le document en entier ----	1-18
A	EP,A,0 350 385 (L'OREAL) 10 Janvier 1990 voir le document en entier ----	1-18
A	GB,A,2 132 642 (BRISTOL MYERS COMPANY) 11 Juillet 1984 voir le document en entier ----	1-18
A	EP,A,0 446 132 (L'OREAL) 11 Septembre 1991 voir le document en entier ----	1-18
A	EP,A,0 462 883 (L'OREAL) 27 Décembre 1991 voir le document en entier -----	1-18

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

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 Mars 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14. 04. 94

 Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema. Internationale No

PCT/FR 94/00026

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0415802	06-03-91	FR-A- 2649009	04-01-91
		AU-B- 638465	01-07-93
		AU-A- 5801590	03-01-91
		CA-A- 2020192	04-01-91
		JP-A- 3044315	26-02-91
		US-A- 5135544	04-08-92

EP-A-0350385	10-01-90	LU-A- 87270	07-02-90
		JP-A- 2053973	22-02-90

GB-A-2132642	11-07-84	AU-B- 552316	29-05-86
		AU-A- 2142683	14-06-84
		BE-A- 898397	06-06-84
		CA-A- 1201067	25-02-86
		CH-B- 655654	15-05-86
		DE-A, C 3341053	07-06-84
		FR-A, B 2536993	08-06-84
		JP-A- 2237505	20-09-90
		JP-B- 3005363	25-01-91
		JP-A- 59144712	18-08-84
		NL-A- 8304157	02-07-84
		SE-B- 461702	19-03-90
		SE-A- 8306730	08-06-84
US-A- 5173085	22-12-92		

EP-A-0446132	11-09-91	FR-A- 2659228	13-09-91
		AU-A- 7269291	12-09-91
		US-A- 5207798	04-05-93

EP-A-0462883	27-12-91	FR-A- 2663651	27-12-91
		AU-A- 7917691	02-01-92
		CA-A- 2045255	22-12-91
		DE-D- 69100788	27-01-94
		JP-A- 4230208	19-08-92
