

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1003574A5

NUMERO DE DEPOT : 8900962

Classif. Internat.: A61K C07D

Date de délivrance : 28 Avril 1992

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 11 Septembre 1989 à 15h15
à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : L'OREAL S.A.
rue Royale 14, PARIS(FRANCE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue Colonel Bourg 108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES AVEC UN MONOHYDROXYINDOLE ASSOCIE A UN IODURE ET COMPOSITIONS MISES EN OEUVRE.

INVENTEUR(S) : Junino Alex, rue Docteur Bergonié 16, Livry-Gargan (FR); Lang Gérard, avenue Lacour 44, Saint-Gratien (FR); Vandenbossche Jean-Jacques, rue Léon Richet 6, Aulnay-sous-Bois (FR)

Priorité(s) 12.09.88 LU LUA 87336

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 28 Avril 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

Procédé de teinture des fibres kératiniques avec un monohydroxyindole associé à un iodure et compositions mises en oeuvre.

5 L'invention est relative à un nouveau procédé de coloration des fibres kératiniques et plus particulièrement des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, avec un monohydroxyindole associé à des ions iodure et aux compositions mises en oeuvre dans ce procédé.

10 La teinture des cheveux par des dérivés hydroxylés de l'indole a déjà été proposée dans le passé, en particulier dans le brevet US-A-4.013.404, ainsi que dans le brevet FR-A-2.252.841 et dans la demande allemande DE-A-3.031.709.

15 On utilise généralement dans ces procédés antérieurs, lorsque les colorants sont utilisés à titre de colorants d'oxydation, des agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène ou différents persels pour développer la coloration.

Ces procédés de l'état de la technique comportent cependant un certain nombre d'inconvénients dans la mesure où ils conduisent à des nuances peu puissantes malgré de longs temps de pose ou à des teintures en surface très peu résistantes aux agents extérieurs tels que les intempéries ou le soleil, ou encore aux shampooings et à la transpiration.

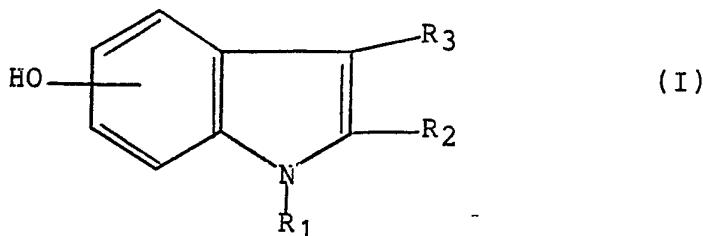
La demanderesse vient de découvrir, ce qui fait l'objet de la présente invention, qu'en associant des ions iodure avec un monohydroxyindole défini ci-après, il était possible d'obtenir de façon surprenante des teintures particulièrement puissantes et résistantes. L'association permet, par ailleurs, d'obtenir une bonne couverture des cheveux blancs, un unisson amélioré et une teinture moins sélective.

L'invention a donc pour objet un procédé de teinture mettant en oeuvre un monohydroxyindole et des ions iodure en présence de peroxyde d'hydrogène.

Un autre objet de l'invention est constitué par des compositions mises en oeuvre dans ce procédé, ainsi que les kits ou nécessaires de teinture à plusieurs compartiments, contenant les différents composants destinés à être utilisés dans le procédé conforme à l'invention.

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

Le procédé de teinture des fibres kératiniques, de préférence les fibres kératiniques humaines conformes à l'invention, est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) :



5

dans laquelle :

R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄;

10 R₂ et R₃, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur en C₁-C₄, un radical carboxyle, un radical alcoxy(C₁-C₄) carbonyle;

le radical OH occupe une des positions 4, 5, 6 ou 7 du cycle aromatique,

15 ou au moins un de ses sels ou de ses précurseurs, à condition que lorsque OH occupe la position 5, au moins un des radicaux R₁, R₂ ou R₃ soit différent d'un atome d'hydrogène,

associé

20 - soit à des ions iodure,

- soit à du peroxyde d'hydrogène;

l'application de cette composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient, dans un milieu approprié pour la

25 teinture :

- soit du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12, lorsque la composition (A) contient des ions iodure;

30 - soit des ions iodure à un pH compris entre 2 et 11, lorsque la composition (A) contient du peroxyde d'hydrogène.

Le dérivé hydroxylé (I) peut se présenter sous sa forme protégée OZ (Z étant un groupement acyle en C₂-C₆ et de préférence Z est acétyle), mais dans ce cas le pH de la composition (A) doit être tel qu'il y ait

35

libération de la fonction hydroxyle.

Parmi les composés de formule (I), les composés particulièrement préférés sont des composés dans lesquels le radical alkyle désigne méthyle, éthyle; 5 le radical alcoxycarbonyle désigne méthoxycarbonyle ou éthoxycarbonyle.

Parmi les composés de formule (I), on peut citer l'hydroxy-6 indole, l'hydroxy-6 méthyl-1 indole, 10 l'hydroxy-6 méthoxycarbonyl-3 indole, l'hydroxy-6 méthyl-1 méthoxycarbonyl-3 indole, l'acétoxy-6 méthyl-1 méthoxycarbonyl-3 indole, l'acétoxy-6 diméthyl-1,2 indole, l'hydroxy-6 diméthyl-1,2 indole, l'hydroxy-6 méthyl-2 indole, l'hydroxy-6 carboxy-2 indole, 15 l'hydroxy-6 diméthyl-2,3 indole, l'hydroxy-6 carboxy-3 indole, l'hydroxy-6 éthoxycarbonyl-3 indole, l'hydroxy-6 éthoxycarbonyl-2 indole, l'acétoxy-6 indole, l'hydroxy-6 méthyl-3 indole, l'hydroxy-7 indole, l'hydroxy-4 indole, 20 l'hydroxy-5 méthyl-3 indole, l'hydroxy-7 méthyl-3 indole, l'hydroxy-5 carboxy-2 indole, l'hydroxy-5 éthoxycarbonyl-2 indole.

Parmi ceux-ci, l'hydroxy-6 méthyl-1 indole, l'hydroxy-5 méthyl-3 indole et l'hydroxy-7 méthyl-3 indole sont des composés nouveaux dont il sera donné 25 ci-après les synthèses. Ces nouveaux composés constituent un autre objet de l'invention.

Les composés préférés sont l'hydroxy-6 indole, l'hydroxy-4 indole, l'hydroxy-7 indole, l'hydroxy-6 méthyl-1 indole, l'hydroxy-5 méthyl-3 indole et 30 l'hydroxy-5 carboxy-2 indole, l'hydroxy-7 méthyl-3 indole et l'hydroxy-6 diméthyl-2,3 indole.

L'ion iodure utilisé conformément à l'invention est de préférence un iodure de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium et plus 35 particulièrement l'iodure de potassium.

Le procédé conforme à l'invention est mis en oeuvre de façon préférentielle en appliquant dans la première étape la composition (A) contenant les ions iodure sous la forme d'iodure de métal alcalin, 5 alcalino-terreux ou d'ammonium et les dérivés d'indole répondant à la formule (I), définis ci-dessus, puis dans une deuxième étape, après éventuellement un rinçage intermédiaire, la composition (B) contenant le peroxyde d'hydrogène.

10 Le procédé conforme à l'invention est de préférence appliqué à la teinture des cheveux et en particulier celle des cheveux humains vivants, auquel cas, le milieu utilisé doit être cosmétiquement acceptable.

15 Selon une forme de réalisation préférée, on rince les fibres kératiniques entre les deux étapes, ce qui permet, entre autre, d'éviter le tachage du cuir chevelu lorsque la composition est utilisée pour la teinture des cheveux humains.

20 L'invention peut également être mise en oeuvre sans rinçage intermédiaire, ce qui permet notamment de diminuer les temps de pose.

25 La composition (A) utilisée dans cette variante du procédé conforme à l'invention et qui constitue un autre objet de celle-ci, est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle ~~contient~~ dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé d'indole répondant à la formule (I) définie ci-dessus et au moins des ions iodure.

30 Dans les compositions utilisées conformément à l'invention, les indoles de formule (I) sont généralement présents dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids, de préférence entre 0,03 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition 35 (A).

La proportion en ions iodure est de préférence comprise entre 0,007 et 4% en poids exprimée en ions I⁻ et plus particulièrement comprise entre 0,08 et 1,5% en poids exprimée en ions I⁻ par rapport au poids total de 5 la composition (A) ou (B).

La teneur en peroxyde d'hydrogène dans les solutions d'eau oxygénée utilisées, est généralement comprise entre 1 et 40 volumes et de préférence entre 2 et 20 volumes et plus particulièrement entre 3 et 10 10 volumes.

Selon une variante du procédé, le pH de la solution d'eau oxygénée est de préférence compris entre 2 et 9.

Le rapport en poids des dérivés d'indole de 15 formule (I) aux ions iodure est compris de préférence entre 0,05 et 10 et plus particulièrement entre 0,5 et 2.

Le procédé de teinture conforme à l'invention 20 est mis en oeuvre en prévoyant des temps de pose pour les différentes compositions appliquées dans chacune des étapes du procédé compris entre 10 secondes et 45 minutes, et de préférence de l'ordre de 2 à 25 minutes et plus particulièrement de l'ordre de 2 à 10 minutes.

La demanderesse a pu constater que la teinture 25 réalisée grâce au procédé conforme à l'invention permettait d'obtenir des colorations rapides, pénétrant bien dans les fibres, notamment les fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, sans les dégrader. Ces colorations présentent, par ailleurs, une résistance 30 améliorée aux agents extérieurs, aux shampoings et à la transpiration ou aux traitements d'ondulation permanente.

On a également pu noter que les cheveux teints plusieurs fois à la suite de la repousse étaient plus 35 doux, plus brillants et avaient de meilleures propriétés

mécaniques que les cheveux teints en mettant en oeuvre les procédés de l'état antérieur de la technique.

Les compositions mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que des liquides plus ou moins épaissis ou gélifiés, des crèmes, des émulsions, des mousses, et éventuellement être conditionnées dans des dispositifs aérosols ou bien sous d'autres formes appropriées pour réaliser des teintures.

Le milieu approprié pour la teinture est préférentiellement un milieu aqueux constitué par de l'eau ou un mélange eau-solvant(s).

Le ou les solvant(s) est (sont) choisi(s) de préférence parmi les solvants organiques, cosmétiquement acceptables lorsqu'ils sont destinés à être utilisés pour la teinture des cheveux humains. Ces solvants sont choisis en particulier parmi l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tertiobutylique, l'éthylèneglycol, les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol ou du diéthylèneglycol, l'acétate du monométhyléther ou du monoéthyléther de l'éthylène glycol, le propylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, le lactate de méthyle.

Les solvants particulièrement préférés sont l'alcool éthylique, le propylèneglycol, les monoéthyl et monobutyléthers de l'éthylèneglycol.

Selon une forme de réalisation de l'invention, le milieu approprié pour la teinture peut être constitué par des solvants anhydre, tels que ceux définis ci-dessus, la composition étant dans ce cas, soit mélangée au moment de l'emploi avec un milieu aqueux, soit appliquée sur les fibres kératiniques mouillées au préalable, par une composition aqueuse.

On appelle, conformément à l'invention, un milieu ou solvant anhydre, un milieu ou un solvant contenant moins de 1% d'eau.

5 Lorsque le milieu approprié pour la teinture est constitué par un mélange eau-solvant(s), les solvants sont utilisés de préférence à des concentrations comprises entre 0,5 et 75% en poids par rapport au poids total de la composition et en particulier entre 2 et 50%.

10 Les compositions utilisées conformément à l'invention peuvent également contenir tous autres adjuvants habituellement utilisés pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des adjuvants cosmétiquement acceptables, lorsque ces compositions 15 sont appliquées pour teindre les cheveux humains vivants.

Dans ces derniers cas, les compositions peuvent contenir, notamment, des amides gras en des quantités préférentielles de 0,05 à 10% en poids, des 20 agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges, présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 50% en poids, des épaississants présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 à 5% en poids, 25 des parfums, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des agents de traitement, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des agents de gonflement des fibres kératiniques.

30 Les épaississants peuvent être choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de guar, les biopolymères, la gomme de xanthane ou les scléroglucanes, les dérivés de cellulose, notamment les éthers de cellulose, tels que la méthylcellulose, 35 l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose,

les sels de sodium de la carboxyméthylcellulose et les polymères d'acide acrylique éventuellement réticulés. On peut également utiliser des agents épaisseurs minéraux tels que la bentonite.

- 5 Les agents alcalinisants, utilisables dans ces compositions, peuvent être en particulier des amines telles que les alcanolamines, les alkylamines, les hydroxydes ou les carbonates alcalins ou d'ammonium.

10 Les agents d'acidification, utilisables dans ces compositions, peuvent être choisis parmi l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide citrique.

15 Lorsque la composition est utilisée sous forme de mousse, elle peut être conditionnée sous pression dans un dispositif aérosol, en présence d'un agent propulseur et d'au moins un générateur de mousse. Les agents générateurs de mousse peuvent être des polymères moussants, anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges ou des agents tensio-actifs 20 du type défini ci-dessus.

25 Ces compositions peuvent également contenir d'autres colorants utilisables pour la teinture des fibres kératiniques et connus en eux-mêmes, et plus particulièrement le dihydroxy-5,6 indole ou ses dérivés décrits plus particulièrement dans le FR-A-2.595.245.

Il est également possible d'introduire dans ces compositions des colorants d'oxydation choisis en particulier parmi les précurseurs de colorants d'oxydation du type para ou ortho, constitués par des 30 paraphénylènediamines, des paraaminophénols, des orthoaminophénols, des orthophénylènediamines, des bases hétérocycliques ou bien les coupleurs ou nuanceurs choisis en particulier parmi les phénols, les métadiphénols, les métaaminophénols, les 35 métaphénylènediamines, les dérivés mono- ou

polyhydroxylés du naphtalène et de l'aminonaphtalène, les pyrazolones, les benzomorpholines. On peut également utiliser des colorants d'oxydation dits "rapides", tels que les dérivés trihydroxylés du benzène, les diamino hydroxybenzènes, les aminodihydroxybenzènes ou les triaminobenzènes.

Ces compositions peuvent également contenir des colorants directs choisis parmi les dérivés nitrés de la série benzénique, les colorants anthraquinoniques, les colorants naphtoquinoniques et benzoquinoniques.

En vue de la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention, les différentes compositions peuvent être conditionnées dans un dispositif à plusieurs compartiments encore appelé "kit" ou nécessaire de teinture, comportant tous les composants destinés à être appliqués pour une même teinture sur les fibres kératiniques, en applications successives avec ou sans prémélange.

De tels dispositifs sont connus en eux-mêmes et peuvent comporter un premier compartiment contenant la composition (A) contenant les dérivés d'indole de formule (I), en présence des ions iodure dans un milieu approprié pour la teinture et dans un second compartiment, la composition (B) à base de peroxyde d'hydrogène.

Une autre forme de réalisation peut consister à prévoir un premier compartiment renfermant une composition (A₁) contenant le monohydroxyindole de formule (I) et un second compartiment renfermant une composition (A₂) à base de peroxyde d'hydrogène et un troisième compartiment contenant les ions iodure, respectivement dans des milieux appropriés pour la teinture, la composition (A₁) et la composition (A₂) étant destinées à être mélangées tout juste avant application.

Un dispositif particulièrement bien adapté pour la mise en oeuvre de l'invention est constitué par un ensemble distributeur du type de ceux décrits par la demanderesse dans FR-A-2.586.913, comportant deux poches séparées réunies dans un étui souple, les deux poches renfermant les compositions telles que définies ci-dessus.

Les dispositifs à plusieurs compartiments, utilisés selon l'invention, peuvent être équipés de 10 compartiments supplémentaires, notamment lorsque les milieux utilisés pour la composition (A) à base du dérivé d'indole de formule (I) sont anhydres. On procède dans ce cas, avant emploi, au mélange avec un support aqueux approprié pour la teinture, présent dans un autre 15 compartiment.

Ces dispositifs à plusieurs compartiments ou kits, utilisés conformément à l'invention, peuvent être équipés de moyens de mélange au moment de l'emploi, connus en eux-mêmes et leur contenu peut être 20 conditionné sous atmosphère inerte.

Le procédé et les compositions utilisés conformément à l'invention peuvent être mis en oeuvre pour teindre les cheveux naturels ou déjà teints, permanentés ou non ou défrisés ou les cheveux fortement 25 ou légèrement décolorés, éventuellement permanentés. Il est également possible de les utiliser pour la teinture des fourrures ou de la laine.

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

EXEMPLE DE PREPARATION 1Préparation de l'hydroxy-6 méthyl-1 indole.5 1ère étape :Préparation du benzyloxy-6 méthyl-1 indole.

A 125 g de soude en pastilles dans 125 ml d'eau, on ajoute 300 ml de toluène, 50 ml de sulfate de méthyle et 7,36 g d'hydrogénosulfate de tétrabutyl-ammonium, puis, sous agitation, 0,33 mole (73,6 g) de benzyloxy-6 indole. Après la fin de l'exothermicité, on maintient l'agitation 15 minutes. Le milieu réactionnel est dilué par deux volumes d'eau. Après séparation de la phase organique, la phase aqueuse est extraite au toluène. Par évaporation, après lavage à l'eau et séchage des phases organiques, on obtient le produit attendu. Il fond à 79°C.

20 L'analyse du produit obtenu, après recristallisation du méthanol, donne les résultats suivants :

	Analyse	Calculé pour C ₁₆ H ₁₅ NO	Trouvé
25	C	81,01	80,92
	H	6,33	6,36
	N	5,91	5,80
	O	6,75	6,99

2ème étape :Préparation de l'hydroxy-6 méthyl-1 indole.

5 On chauffe 30 minutes au reflux le mélange constitué de 0,24 mole (57 g) de benzyloxy-6 méthyl-1 indole, 5,7 g de palladium à 10% sur charbon, 114 ml de cyclohexène et 170 ml d'éthanol à 96°. On filtre chaud afin d'éliminer le catalyseur. Après évaporation sous vide du filtrat, on obtient une huile qui, solubilisée dans l'éther isopropylique, conduit après évaporation à sec, au produit attendu. Il fond à 74°C.
10
15

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

	Analyse	Calculé pour C ₉ H ₉ NO	Trouvé
20	C	73,47	73,57
	H	6,12	6,12
	N	9,52	9,39
	O	10,88	11,07

EXEMPLE DE PREPARATION 2Préparation de l'hydroxy-5 méthyl-3 indole.5 1ère étape :Préparation du $\sqrt{(\text{benzyloxy}-5'\text{nitro}-2')\text{phényle}}\text{-1 cyano-2 propane}$.

10 On porte au reflux pendant 6 heures le mélange réactionnel constitué de 0,3 mole (80,4 g) de benzyloxy-5 nitro-2 phénylacetonitrile, 63,9 g d'iodure de méthyle et de 186,3 g de carbonate de potassium dans 300 ml d'acétone. Le mélange réactionnel est dilué par 15 2 kg d'eau glacée contenant 400 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le produit attendu cristallise. Après recristallisation de l'alcool, il fond à 79 °C.

20 L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

20

Analyse	Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	Trouvé
C	68,08	68,23
H	4,96	4,92
N	9,93	9,93
O	17,02	16,88

2ème étape :Préparation de l'hydroxy-5 méthyl-3 indole.

5 On chauffe à 75°C sous 8 bars d'hydrogène 80 g
 de Δ (benzyloxy-5'nitro-2')phényl-1 cyano-2 propane en
 présence de 16 g de palladium à 10% sur charbon dans 1 l
 d'éthanol additionné de 100 ml d'acide acétique, pendant
 1 heure. Après refroidissement, le catalyseur est
 10 filtré. Le filtrat est concentré, dilué par 500 ml
 d'acétate d'éthyle. La phase acétate d'éthyle est lavée
 à l'eau. Par évaporation de l'acétate d'éthyle, on
 obtient le produit attendu. Après recristallisation de
 l'alcool, il fond à 116°C.

15

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour C ₉ H ₉ NO	Trouvé
C	73,45	73,45
H	6,16	6,12
N	9,52	9,48
O	10,87	11,08

EXEMPLE DE PREPARATION 3Préparation de l'hydroxy-7 méthyl-3 indole.5 1ère étape :Préparation du β (benzyloxy-3'chloro-5'nitro-2')phényl-1 cyano-2 propane.

10 On porte au reflux pendant 8 heures le mélange réactionnel constitué de 0,5 mole (151,2 g) de benzyloxy-3 chloro-5 nitro-2 phénylacetonitrile, de 152,6 g d'iodure de méthyle et de 207 g de carbonate de potassium dans 500 ml d'acétone. Le milieu réactionnel
 15 est dilué par 4 kg d'eau glacée additionnée de 500 ml d'acide acétique. Le produit attendu précipite. Après recristallisation de l'acide acétique, il fond à 180°C.

20 L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

	Analyse	Calculé pour	Trouvé
		C ₁₆ H ₁₃ N ₂ O ₃ Cl	
	C	60,67	60,72
25	H	4,14	4,12
	N	8,84	8,64
	O	15,15	15,01
	Cl	11,19	11,34

2ème étape :Préparation de l'hydroxy-7 méthyl-3 indole.

5 On chauffe au reflux pendant 4 heures le mélange réactionnel constitué de 20 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2$ (benzyloxy-3' chloro-5' nitro-2')phényle-1 cyano-2 propane, de 10 g de palladium à 10% sur charbon dans 100 ml d'éthanol additionné de 40 ml de cyclohexène. A la fin de la
10 réaction, le catalyseur est séparé du milieu réactionnel par filtration. Après addition au filtrat du noir de carbone, filtration puis évaporation, on obtient le produit attendu qui cristallise d'un mélange éther isopropylique-chloroforme. Il fond à 190°C.

15 L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

	Analyse	Calculé pour	Trouvé
		$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$	
20	C	73,45	73,53
	H	6,16	6,23
	N	9,52	9,45
	O	10,87	10,76

EXEMPLES D'APPLICATIONEXAMPLE 1

5	- Hydroxy-6 indole	2,0 g
	- Iodure de potassium	1,0 g
	- Alcool éthylique	15,0 g
	- Acide citrique qs pH=1,8	
	- Eau	qsp 100,0 g

10

Cette composition est appliquée pendant 5 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs.

On applique alors, sans rinçage intermédiaire, sur ces cheveux, pendant 10 minutes, une solution d'eau oxygénée à pH 3 titrant 12,5 volumes. On rince et on séche. Les cheveux sont teints dans une nuance châtain.

EXAMPLE 2

20	- Hydroxy-6 indole	2,0 g
	- Iodure de potassium	1,0 g
	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	1,0 g
25	- Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,0 g MA
	- Soude qs pH=9	
30	- Eau	qsp 100,0 g

5 Cette composition est appliquée 5 minutes sur des cheveux gris à 90% blancs. Après rinçage, on applique, sur les cheveux, une solution d'eau oxygénée à pH 3 titrant 12,5 volumes et ceci pendant 10 minutes. Après rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une nuance blond nacré.

EXEMPLE 3

10	- Hydroxy-6 indole	1,0 g
	- Iodure de potassium	1,0 g
	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination de	
15	JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	1,0 g
	- Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,0 g MA
20	- pH spontané = 6,7	
	- Eau	qsp 100,0 g

25 On applique cette composition sur des cheveux gris 90% blancs pendant 15 minutes. On rince les cheveux puis on applique en massant pendant 5 minutes une solution d'eau oxygénée titrant 12,5 volumes et à pH 3.

Après rinçage à l'eau et séchage, on obtient une coloration blond naturel légèrement cendré.

EXEMPLE 4

	- Hydroxy-6 indole	0,8 g
	- Dihydroxy-5,6 indole	0,3 g
5	- Iodure de potassium	1,0 g
	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	1,0 g
10	- Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,0 g MA
	- Acide chlorhydrique qs pH=4,4	
15	- Eau	qsp 100,0 g

On applique cette composition 15 minutes sur des cheveux gris à 90% blancs puis on rince. On applique alors 5 minutes une solution d'eau oxygénée à pH 3 titrant 12,5 volumes. On rince à nouveau. Les cheveux sont alors colorés dans une nuance châtain clair.

EXEMPLE 5

	- Hydroxy-4 indole	1,0 g
	- Iodure de potassium	1,0 g
5	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	1,0 g
10	- Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,0 g MA
15	- Conservateur vendu sous la dénomination de GERMAL 115 par la Société SUTTON	0,1 g
	- Conservateur vendu sous la dénomination de NIPA ESTER 82121 par la Société NIPA LAB	0,3 g
20	- pH spontané = 6,5	
	- Eau	qsp 100,0 g

On applique cette composition sur des cheveux gris à 90% blancs. Après 15 minutes de pause, on rince les cheveux. On applique alors un lait oxydant à pH 3 titrant 12,5 volumes d'eau oxygénée et ceci pendant 5 minutes. On rince à nouveau et on sèche. Les cheveux sont alors colorés dans une nuance brune.

EXEMPLE 6

	- Dihydroxy-5,6 indole	0,5 g
	- Hydroxy-4 indole	0,5 g
5	- Iodure de potassium	0,8 g
	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	1,0 g
10	- Alkylether de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,0 g MA
	- Conservateur vendu sous la dénomination de GERMAL 115 par la Société SUTTON	0,1 g
15	- Conservateur vendu sous la dénomination de NIPA ESTER 82121 par la Société NIPA LAB	0,3 g
	- pH spontané = 6,5	
20	- Eau	qsp 100,0 g

On applique cette composition sur des cheveux gris à 90% blancs. Après 15 minutes de pause, on rince les cheveux. On applique alors un lait oxydant à pH 3 titrant 12,5 volumes d'eau oxygénée et ceci pendant 5 minutes. On rince à nouveau et on sèche. Les cheveux sont alors colorés dans une nuance châtain.

EXEMPLE 7

- Hydroxy-4 indole	0,5 g
- Iodure de potassium	0,5 g
5 - Alcool éthylique	10,0 g
- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL	1,0 g
10 - Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,0 g MA
15 - Conservateur vendu sous la dénomination de GERMAL 115 par la Société SUTTON	0,1 g
- Conservateur vendu sous la dénomination de NIPA ESTER 82121 par la Société NIPA LAB	0,3 g
20 - pH = 6,5	
- Eau	qsp 100,0 g

On applique cette composition sur des cheveux gris à 90% blancs. Après 15 minutes de pause, on rince les cheveux. On applique alors un lait oxydant à pH 3 titrant 12,5 volumes d'eau oxygénée et ceci pendant 5 minutes. On rince à nouveau et on sèche. Les cheveux sont alors colorés dans une nuance cendré moyen.

EXEMPLE 8

- Hydroxy-7 indole	2,0 g
- Iodure de potassium	2,0 g
5 - Alcool éthylique	10,0 g
- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société CELANESE	1,0 g
10 - Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,0 g MA
15 - Conservateur qs	
- pH spontané = 6,5	
- Eau	qsp 100,0 g

On applique cette composition pendant 15 minutes sur des cheveux gris à 90% blancs. On rince puis on applique pendant 5 minutes une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à pH 3 titrant 12,5 volumes en eau oxygénée. On rince à nouveau et on sèche.

On obtient alors des cheveux teints dans une nuance blond foncé acajou.

25

EXEMPLE 9

La composition de l'exemple 8 est appliquée 15 minutes sur des cheveux gris à 90% blancs. Après rinçage, on applique pendant 15 minutes une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à pH 3 titrant 12,5 volumes en eau oxygénée puis on rince et on sèche.

Les cheveux sont alors teints dans une nuance blond foncé violine.

EXEMPLE 10

- Hydroxy-7 indole	1,0 g
- Iodure de potassium	1,0 g
5 - Alcool éthylique	10,0 g
- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société CELANESE	1,0 g
10 - Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,0 g MA
- Conservateurs qs	
- Triéthanolamine qs pH=8,5	
15 - Eau	qsp 100,0 g

Cette composition est appliquée pendant 15 minutes sur des cheveux gris à 90% blancs. Après rinçage, on applique alors une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène dont le pH est réglé à 8,5 à la triéthanolamine et titrant 12,5 volumes en eau oxygénée. Après 5 minutes de pose, on rince les cheveux à nouveau, puis on effectue un léger shampooing et on sèche.

25 On obtient alors sur cheveux une nuance blond nacré.

¶

EXEMPLE 11

- Hydroxy-6 méthyl-1 indole	2,0 g
- Monobutyléther de l'éthylèneglycol	25,0 g
5 - Iodure de potassium	0,8 g
- Lauryléthersulfate de sodium à 2,5 moles d'oxyde d'éthylène à 25% MA, vendu sous la dénomination de SACTIPON 8533 par la Société LEVER	1,0 g MA
10 - Triéthanolamine qs pH=4	
- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

On applique cette composition pendant 30 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs. Après rinçage, on applique sur ces mêmes cheveux un lait oxydant à pH 3 titrant 12,5 volumes d'eau oxygénée et ceci pendant 12 minutes. Après un nouveau rinçage et un séchage, on obtient des cheveux colorés dans une nuance blond doré.

EXEMPLE 12

	- Hydroxy-6 méthyl-l indole	1,0 g
	- Iodure de potassium	0,8 g
5	- Alcool éthylique	10,0 g
	- Gomme de guar hydroxypropylée, vendue sous la dénomination de JAGUAR HP60 par la Société MEYHALL	1,0 g
10	- Alkyléther de glycoside, vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC	5,0 g MA
15	- Conservateur vendu sous la dénomination de GERMALL 115 par la Société SUTTON	0,1 g
	- Conservateur vendu sous la dénomination de NIPA ESTER 82121 par la Société NIPA LAB.	0,3 g
20	- pH spontané = 6,5	
	- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

25 Cette composition est appliquée 15 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs. Après rinçage, les cheveux sont traités par un lait oxydant à pH 3 titrant 12,5 volumes d'eau oxygénée et ceci pendant 5 minutes. Après un nouveau rinçage et un séchage, les cheveux sont colorés dans une nuance blond foncé à reflet mat.

EXEMPLE 13

- Méthyl-3 hydroxy-5 indole 1,2 g
 - Alcool éthylique 10,0 g
 5 - Iodure de potassium 0,8 g
 - Dérivé de gomme de guar vendu
 sous la dénomination de JAGUAR
 HP 60 par la Société MEYHALL 1,0 g
 - Alkyléther de glycoside vendu
 10 sous la dénomination de TRITON
 CG 110 par la Société ROHM & HAAS 5,0 g MA
 - Conservateurs qs
 - Triéthanolamine qs pH 8
 - Eau déminéralisée qsp 100,0 g
 15 Cette composition est appliquée pendant
 15 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs. Après
 rinçage, on applique pendant 5 minutes un lait oxydant à
 pH 3 titrant 12,5 volumes d'eau oxygénée. On rince à
 nouveau et on sèche. Les cheveux sont alors colorés dans
 20 une nuance blond cuivré nacré.

EXEMPLE 14

- Hydroxy-5 carboxy-2 indole 1,0 g
 25 - Alcool éthylique 10,0 g
 - Iodure de potassium 0,5 g
 - Butyléther du diéthylèneglycol 5,0 g
 - Triéthanolamine qs pH 7
 - Eau déminéralisée qsp 100,0 g
 30 On applique cette composition pendant
 15 minutes sur des cheveux gris permanentés à 90% de
 blancs. On rince et on applique pendant 5 minutes un
 lait oxydant à pH 3 titrant 12,5 volumes d'eau
 oxygénée. Après rinçage et séchage, les cheveux sont
 35 colorés dans une nuance blond très clair beige.

EXEMPLE 15

- Hydroxy-6 diméthyl-2,3 indole	1,0 g
- Alcool éthylique	10,0 g
5 - Butyléther du diéthylèneglycol	6,0 g
- Iodure de potassium	0,8 g
- Alkyléther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de SACTIPON 8533	
10 par la Société LEVER	1,5 g MA
- Triéthanolamine qs pH 7	
- Eau déminéralisée qsp	100,0 g

On applique cette composition sur des cheveux
15 gris à 90% de blancs. Après 15 minutes de pose, on rince
puis on applique pendant 4 minutes un lait oxydant à
pH 3 titrant 20 volumes en eau oxygénée. On rince à
nouveau et on sèche les cheveux qui sont en final teints
dans une nuance blond clair doré beige.

EXEMPLE 16

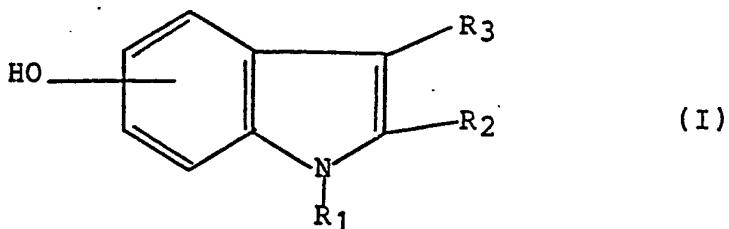
- Hydroxy-7 méthyl-3 indole	0,8 g
- Alcool éthylique	10,0 g
5 - Butyléther du diéthylèneglycol	7,0 g
- Iodure de potassium	0,6 g
- Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de SINNOPAL NP 9 par la Société	
10 HENKEL	1,5 g
- Acide citrique qs pH 7,5	
- Eau déminéralisée	qsp 100,0 g

15 Cette composition est appliquée 20 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs. On rince puis on applique 5 minutes un lait oxydant à pH 3 titrant 12,5 volumes en eau oxygénée. On rince à nouveau et on sèche. Les cheveux sont alors colorés dans une nuance blond foncé acajou.

REVENDICATIONS

1. Procédé de teinture des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant indolique répondant à la formule :

10



dans laquelle :

R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄;

15

R₂ et R₃, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur en C₁-C₄, un radical carboxyle, un radical alcoxy(C₁-C₄) carbonyle;

20

le radical OH occupe la position 4, 5, 6 ou 7; ou au moins un de ses sels ou de ses précurseurs, à condition que lorsque OH occupe la position 5, au moins un des radicaux R₁, R₂ ou R₃ soit différent d'un atome d'hydrogène,

associé

25

- soit à des ions iodure,

- soit à du peroxyde d'hydrogène;

l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient, dans un milieu approprié pour la teinture :

30

- soit du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12, lorsque la composition (A) contient des ions iodure;

- soit des ions iodure, à un pH compris entre 2 et 11, lorsque la composition (A) contient du peroxyde

d'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le précurseur du composé de formule (I) comporte l'hydroxyle protégé sous forme OZ, Z étant un groupement acyle en C₂-C₆, et de préférence acétyle.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que les colorants indoliques de formule (I) sont choisis parmi l'hydroxy-6 indole, l'hydroxy-6 méthyl-1 indole, l'hydroxy-6 méthoxy carbonyl-3 indole, l'hydroxy-6 méthyl-1 méthoxycarbonyl-3 indole, l'acétoxy-6 méthyl-1 diméthoxycarbonyl-2,3 indole, l'acétoxy-6 diméthyl-1,2 indole, l'hydroxy-6 diméthyl-1,2 indole, l'hydroxy-6 méthyl-2 indole, l'hydroxy-6 carboxy-2 indole, l'hydroxy-6 diméthyl-2,3 indole, l'hydroxy-6 carboxy-3 indole, l'hydroxy-6 éthoxycarbonyl-3 indole, l'hydroxy-6 éthoxycarbonyl-2 indole, l'acétoxy-6 indole, l'hydroxy-6 méthyl-3 indole, l'hydroxy-7 indole, l'hydroxy-4 indole, l'hydroxy-5 méthyl-3 indole, l'hydroxy-7 méthyl-3 indole, l'hydroxy-5 carboxy-2 indole, l'hydroxy-5 éthoxy-carbonyl-2 indole.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le composé de formule (I) est choisi parmi l'hydroxy-4 indole, l'hydroxy-6 indole, l'hydroxy-7 indole, l'hydroxy-6 méthyl-1 indole, l'hydroxy-5 méthyl-3 indole, l'hydroxy-5 carboxy-2 indole, l'hydroxy-7 méthyl-3 indole et l'hydroxy-6 diméthyl-2,3 indole.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la composition (A) contient les dérivés indoliques de formule (I) et les ions iodure dans un milieu approprié pour la teinture et que la composition (B) contient du

peroxyde d'hydrogène.

6. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la composition (B) a un pH compris entre 2 et 9.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les iodures sont des iodures de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on utilise des compositions aqueuses de peroxyde d'hydrogène de 1 à 40 volumes et de préférence de 2 à 20 volumes.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que les étapes du procédé sont séparées par une étape de rinçage.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on applique les différentes compositions (A) et (B) avec des temps de pose compris entre 10 secondes et 45 minutes et de préférence compris entre 2 et 25 minutes.

25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le milieu approprié pour la teinture des compositions (A) et (B) est un milieu aqueux constitué par de l'eau, un mélange eau-solvant(s) organique(s).

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par un ou plusieurs solvants anhydres.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé par le fait que les solvants sont choisis parmi l'alcool éthylique, l'alcool

propylique ou isopropylique, l'alcool tertiobutylique,
l'éthylèneglycol, les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol ou du
diéthylèneglycol, l'acétate de monométhyléther et
5 monoéthyléther de l'éthylèneglycol, le propylène
glycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du
dipropylèneglycol et le lactate de méthyle.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que les colorants indoliques de formule (I) sont présents dans la composition (A) dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids et de préférence entre 0,03 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que l'ion iodure est présent dans la composition (A) ou dans la composition (B) dans des proportions comprises entre 0,007 et 4% en poids exprimées en ions I^- et de préférence entre 0,08 et 1,5% en poids par rapport au 20 poids total de la composition (A) ou (B).

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le rapport en poids du colorant indolique de formule (I) aux ions iodure est compris entre 0,05 et 10 et de préférence entre 0,5 et 2.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que les compositions (A) ou (B) mises en oeuvre contiennent des adjuvants choisis parmi les amides gras, les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les agents épaisseurs, les parfums, les agents séquestrants, les agents filmogènes, les agents de traitement, les agents dispersants, les agents de conditionnement, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des agents de

gonflement des fibres kératiniques ou leurs mélanges.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que la composition (A) est préparée au moment de l'emploi par mélange d'une composition (A₁) contenant dans un milieu approprié pour la teinture un colorant indolique de formule (I) et d'une composition (A₂) contenant dans un milieu approprié pour la teinture du peroxyde d'hydrogène.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé par le fait que la composition (A) contient également du dihydroxy-5,6 indole ou l'un de ses dérivés.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé par le fait que l'une au moins des compositions (A) et (B) contient un colorant d'oxydation.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé par le fait que l'une au moins des compositions (A) ou (B) contient un colorant direct choisi parmi les dérivés nitrés benzéniques, les anthraquinones, les naphtoquinones et les benzoquinones.

22. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, pour la teinture des cheveux humains.

23. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant indolique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 et au moins des ions iodure.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait qu'elle contient également du dihydroxy-5,6 indole.

35 25. Dispositif à plusieurs compartiments ou

kit de teinture, caractérisé par le fait qu'il comprend un premier compartiment contenant une composition (A) à base du colorant indolique de formule (I) et les ions iodure dans un milieu approprié pour la teinture et un second compartiment contenant une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12.

5 26. Dispositif à plusieurs compartiments, caractérisé par le fait qu'il comporte :

10 (i) un premier compartiment contenant dans un milieu anhydre approprié pour la teinture, un colorant indolique de formule (I) et des ions iodure;

15 (ii) un deuxième compartiment contenant dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, du peroxyde d'hydrogène;

20 (iii) un troisième compartiment contenant un milieu aqueux destiné à être mélangé au moment de l'emploi avec le contenu du premier compartiment.

27. Composés nouveaux caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi l'hydroxy-6 méthyl-1 indole.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numéro de la demande
nationale

BE 8900962
BO 1976

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 271 186 (REPLIGEN CORP.) * Revendications * ---	1-26	A 61 K 7/13 C 07 D 209/08
Y	GB-A-2 185 498 (L'OREAL) * Revendications; exemples * ---	1-26	
A	GB-A-2 186 891 (L'OREAL) * Revendications; exemples * ---	1-26	
A	GB-A-2 197 885 (L'OREAL) * Revendications; exemples * ---	1-26	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, 1978, résumé no. 38872, Columbus, Ohio, US; A. MORI et al.: "Gas chromatography of 5-hydroxy-3-methylindole in human urine", & CLIN. CHIM. ACTA, (78), p 63-8, vol. 84, no. 1-2 * Résumé * -----	27	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			A 61 K
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
30-01-1990		WILLEKENS G.E.J.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900962
BO 1976

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12/02/90
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0271186	15-06-88	US-A- 4776857 JP-A- 63183521	11-10-88 28-07-88
GB-A- 2185498	22-07-87	LU-A- 86256 AU-A- 6781187 AU-A- 6781287 BE-A- 1000073 BE-A- 1000074 CH-A- 671512 DE-A- 3701026 FR-A, B 2593061 FR-A, B 2593062 GB-A- 2186891 JP-A- 62238877 JP-A- 62238878 NL-A- 8700115 NL-A- 8700116 US-A- 4804385 US-A- 4808190	20-01-88 23-07-87 23-07-87 02-02-88 02-02-88 15-09-89 23-07-87 24-07-87 24-07-87 26-08-87 19-10-87 19-10-87 17-08-87 17-08-87 14-02-89 28-02-89
GB-A- 2186891	26-08-87	LU-A- 86256 AU-A- 6781187 AU-A- 6781287 BE-A- 1000073 BE-A- 1000074 CH-A- 671512 DE-A- 3701026 FR-A, B 2593061 FR-A, B 2593062 GB-A- 2185498 JP-A- 62238877 JP-A- 62238878 NL-A- 8700115 NL-A- 8700116 US-A- 4804385 US-A- 4808190	20-01-88 23-07-87 23-07-87 02-02-88 02-02-88 15-09-89 23-07-87 24-07-87 24-07-87 22-07-87 19-10-87 19-10-87 17-08-87 17-08-87 14-02-89 28-02-89
GB-A- 2197885	02-06-88	LU-A- 86668 AU-A- 8129887	13-06-88 19-05-88

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900962

BO 1976

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12/02/90
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2197885		BE-A- 1000620	21-02-89
		DE-A- 3739028	19-05-88
		FR-A- 2606636	20-05-88
		JP-A- 63170309	14-07-88
		NL-A- 8702746	16-06-88