

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :

2 811 889

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national :

00 09621

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/135

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.07.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.01.02 Bulletin 02/04.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : LANG GERARD et PLOS GREGORY.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION A BASE D'ENZYMES POUR LA DECOLORATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE DECOLORATION.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la décoloration des fibres kératiniques préalablement teintes avec des colorants d'oxydation, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 4 électrons, et au moins un médiateur enzymatique, ainsi que le procédé de décoloration mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 811 889 - A1



COMPOSITION A BASE D'ENZYMES POUR LA DECOLORATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE DECOLORATION

L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la décoloration
5 des fibres kératiniques préalablement teintées avec des colorants d'oxydation,
en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux,
comprenant au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 4 électrons, et au
moins un médiateur enzymatique ; ainsi que le procédé de décoloration mettant
en œuvre ladite composition.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
humains avec des compositions tinctoriales contenant des colorants d'oxydation
qui sont des précurseurs de colorant d'oxydation ou bases d'oxydation et des
coupleurs.

15 Les précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou
paraphénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des bases
hétérocycliques, sont généralement appelés bases d'oxydation. Ces
précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés
incolores ou faiblement colorés qui, lorsqu'ils sont associés à des produits
20 oxydants, peuvent donner naissance à des composés colorés et colorants, par
un processus de condensation oxydative.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines
25 aromatiques, les méta-aminophénols, les métadiphénols et certains composés
hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30

Cependant pour des raisons diverses, telles que le souhait de moduler
partiellement ou totalement la nuance ainsi conférée à la chevelure ou le

souhait d'éliminer cette coloration, on peut être amené à vouloir détruire partiellement ou totalement les pigments ainsi formés dans le cheveu.

Cette décoloration a été jusqu'ici effectuée via des procédés mettant en œuvre des systèmes oxydants ou réducteurs. Ces différents procédés ont cependant
5 le défaut d'altérer les fibres kératiniques en les rendant notamment plus fragiles.

Il existe donc un réel besoin d'effectuer un traitement décolorant dans des conditions plus douces.

10 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir de façon inattendue et tout à fait surprenante, qu'il est possible de décolorer partiellement ou totalement des fibres kératiniques préalablement teintées avec des colorants d'oxydation et en particulier des cheveux, en utilisant une composition comprenant au moins
15 une enzyme de type oxydo-réductase à 4 électrons, et au moins un médiateur enzymatique. La décoloration obtenue est régulière et homogène sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

20 L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi pour la décoloration des fibres kératiniques préalablement teintées avec des colorants d'oxydation, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 4 électrons, et au moins un médiateur enzymatique.

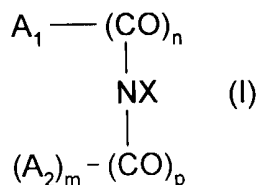
25 Ladite décoloration peut être partielle ou totale.

L'invention a également pour objet un procédé de décoloration des fibres kératiniques préalablement teintées avec des colorants d'oxydation, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en
30 œuvre une composition prête à l'emploi pour la décoloration telle que décrite ci dessus.

Par médiateur enzymatique, on entend tout composé capable d'augmenter l'activité enzymatique de ladite oxydo-réductase à 4 électrons.

Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de l'invention, une composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter de
5 mélange extemporané de deux ou plusieurs compositions, par exemple, une composition contenant au moins une oxydo-réductase à 4 électrons et une autre comprenant au moins un médiateur enzymatique.

10 Selon l'invention le médiateur enzymatique peut être choisi parmi les composés de formule (I) suivante et leurs possibles formes tautomères :



dans laquelle :

15

- A_1 et A_2 , identiques ou différents, représentent :

a) un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ledit radical aliphatique pouvant être ou non
20 substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, halogène, sulfo, carboxy, nitro ou phényle ;

b) un radical hétérocyclique comprenant de 1 à 4 hétéroatomes et de 5 à 10 chaînons, ledit radical hétérocyclique pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1 - C_4 , halogène, phényle, hydroxyle, ou
25 aralkyle en C_7 - C_{10} ;

c) un radical aromatique comprenant de 6 à 10 chaînons, ledit radical aromatique pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1 - C_4 , halogène, sulfo, carboxy, nitro, hydroxyle, ou nitroso ;

l'atome d'azote du groupement NX pouvant former avec les groupements $A_1-(CO)_n$ et $A_2-(CO)_p$ un hétérocycle comprenant de 5 à 18 chaînons, ledit hétérocycle pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 , hydroxyle, phényle, halogène, sulfo, carboxy ou nitro ;

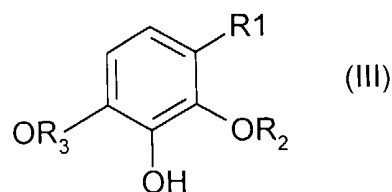
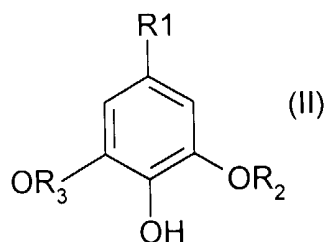
5 - X représente un groupement $-OH$, $=O$, $=S$, $\rightarrow O$ ou $\rightarrow S$;

- m, n et p, identiques ou différents, sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1.

Parmi les médiateurs enzymatiques de formule (I) ci-dessus, on peut
 10 notamment citer l'hydroxylamine, la N,N-dipropyl-hydroxylamine, la N,N-diisopropyl-hydroxylamine, la phényl-hydroxylamine, la N-acétyl hydroxylamine, le 1-phényl-1H-1,2,3-triazole-1-oxyde, le 2,4,5-triphényl-2H-1,2,3-triazol-1-oxyde, le 1-hydroxy-benzotriazole, l'acide 1-hydroxy benzotriazole sulfonique, le 1-hydroxy-benzimidazole, le N-hydroxy-phtalimide,
 15 le N-hydroxy-succinimide, la quinoline-N-oxyde, l'isoquinoline-N-oxyde, la 1-hydroxy-pipéridine, l'acide violurique, la 4-hydroxy-3-nitroso-coumarine, l'acide 1,3-diméthyl-5-nitroso-barbiturique, le 1-nitroso-2-naphtol, l'acide 2-nitroso-1-naphtol-4-sulfonique, le 2-nitroso-1-naphtol, l'acide 1-nitroso-2-naphtol 3,6-disulfonique, et le 2,4-dinitroso-1,3-dihydroxy-benzène.

20

Selon l'invention, le médiateur enzymatique peut être également choisi parmi les composés de formule (II) ou de formule (III) suivantes :



dans lesquelles :

25 R_1 représente un groupement COR_4 , $CH=CHR_4$, $CH=CH-CH=CHR_4$, $CH=CHCOR_4$, SO_2R_4 , POR_4R_5 ;

R₄, R₅ indépendamment l'un de l'autre, désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁C₅, un radical alcoxy en C₁C₅ ou un radical NR₆R₇ ;

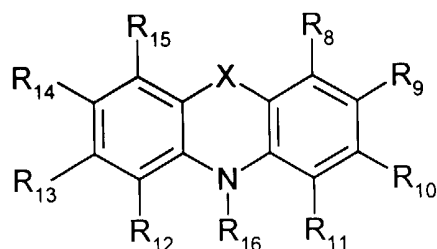
R₆, R₇ indépendamment l'un de l'autre, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁C₅ ;

R₂, R₃ indépendamment l'un de l'autre, désignent un radical alkyle en C₁C₅ .

Parmi les médiateurs enzymatiques de formules (II) et (III) ci-dessus, on peut notamment citer l'acétosyringone, le syringaldéhyde, le méthylsyringate, l'acide syringique, l'éthylsyringate, le butylsyringate, l'hexylsyringate, l'octylsyringate ou l'ester éthylique de l'acide 3-(4-hydroxy-3,5-diméthoxyphényl)-acrylique.

Selon l'invention le médiateur enzymatique peut également être choisi parmi les composés de formule (IV) suivante :

15



(IV)

dans laquelle :

X représente un atome de soufre ou d'oxygène ;

R₈ à R₁₆ indépendamment l'un de l'autre, désignent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxy, formyle, carboxy, carboxyalkyle, carbamoyle, sulfo, sulfoalkyle, sulfamoyle, nitro, amino, phényle, alkyle, alcoxy, carbonylalkyle, arylalkyle, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants R₁₇ ;

R₁₇ désigne un atome d'halogène ou un radical hydroxy, formyle, carboxy, carboxyalkyle, carbamoyle, sulfo, sulfoalkyle, sulfamoyle, nitro, amino, phényle, alkyle, aminoalkyle, pipéridino, pipérazinyle, pyrrolidino, alcoxy, ces

25

substituants pouvant, le cas échéant, être eux-mêmes substitués par un ou plusieurs substituants R₁₇ ;

deux des substituants R₈ à R₁₆ pouvant, ensemble, avec les atomes de carbone les portant, former un cycle saturé ou insaturé, contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes, substitués ou non par un ou plusieurs substituants R₈.

Parmi les médiateurs enzymatiques de formule (IV) ci-dessus, on peut notamment citer la 10-méthyl-phénothiazine, l'acide 10-phénothiazine-propionique, le N-hydroxysuccinimide-10-phénothiazine-propionate, l'acide 10-éthyl-4-phénothiazine-carboxylique, la 10-éthyl-phénothiazine, la 10-propyl-phénothiazine, la 10-isopropyl-phénothiazine, le méthyl-10-phénothiazinepropionate, la 10-phényl-phénothiazine, la 10-allyl-phénothiazine, la 10-[3-(4-méthyl-1-pipérazinyl)propyl]-phénothiazine, la 10-(2-pyrrolidinoéthyl)-phénothiazine, la chlorpromazine, la 2-chloro-10-méthyl-phénothiazine, la 2-acétyl-10-méthyl-phénothiazine, la 4-carboxy-10-phénothiazine, la 10-méthyl-phénoxazine, la 10-éthyl-phénoxazine, l'acide 10-phénoxazine-propionique, l'acide 4-carboxy-10-phénoxazine-propionique.

On peut aussi utiliser en tant que médiateur enzymatique les sels des acides 2,2'-azinobis(3-alkylbenzothiazoline-6-sulfonique) tels que le sel diammonium de l'acide 2,2'-azinobis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique).

Le ou les médiateurs enzymatiques utilisés dans la composition conforme à l'invention représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,005 à 0,5 % en poids environ de ce poids.

La ou les oxydo-réductases à 4 électrons utilisées dans la composition conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases, les tyrosinases, les catéchol oxydases et les polyphénols oxydases.

Selon une forme de réalisation particulière et préférée de l'invention la ou les oxydo-réductases à 4 électrons sont choisies parmi les laccases.

5 Ces laccases peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique (levures, moisissures, champignons) ou d'origine bactérienne, les organismes d'origine pouvant être mono- ou pluricellulaires. Les laccases peuvent également être obtenues par biotechnologie.

10 Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles que celles indiquées dans la demande de brevet FR-A-2 694 018.

On peut notamment citer les laccases présentes dans les extraits d'Anacardiacees tels que par exemple les extraits de *Magnifera indica*, de
15 *Schinus molle* ou de *Pleiogynium timoriense* ; dans les extraits de Podocarpacees ; de *Rosmarinus off.* ; de *Solanum tuberosum* ; d'*Iris sp.* ; de *Coffea sp.* ; de *Daucus carota* ; de *Vinca minor* ; de *Persea americana* ; de *Catharethus roseus* ; de *Musa sp.* ; de *Malus pumila* ; de *Gingko biloba* ; de *Monotropa hypopithys* (sucepin), d'*Aesculus sp.* ; d'*Acer pseudoplatanus* ; de
20 *Prunus persica* et de *Pistacia palaestina*.

Parmi les laccases d'origine fongique, éventuellement obtenues par biotechnologie, utilisables selon l'invention, on peut citer la ou les laccases issues de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola* et de *Rhus vernicifera*
25 telles que décrites par exemples dans les demandes de brevet FR-A-2 112 549 et EP-A-504005; les laccases décrites dans les demandes de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description, comme par exemple la ou les laccases issues de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Pyricularia orizae*, et leurs variantes. On peut également citer la ou les laccases issues de
30 *Trametes versicolor*, de *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de

Neurospora crassa, de Colorius versicol, de Botrytis cinerea, de Rigidoporus lignosus, de Phellinus noxius, de Pleurotus ostreatus, d'Aspergillus nidulans, de Podospora anserina, d'Agaricus bisporus, de Ganoderma lucidum, de Glomerella cingulata, de Lactarius piperatus, de Russula delica,
5 d'Heterobasidion annosum, de Thelephora terrestris, de Cladosporium cladosporioides, de Cerrena unicolor, de Coriolus hirsutus, de Ceriporiopsis subvermispora, de Coprinus cinereus, de Panaeolus papilionaceus, de Panaeolus sphinctrinus, de Schizophyllum commune, de Dichomitius squalens, et de leurs variantes.

10

On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine fongique, éventuellement obtenues par biotechnologie.

L'activité enzymatique des laccases utilisées conformément à l'invention et ayant la syringaldazine parmi leurs substrats peut être définie à partir de
15 l'oxydation de la syringaldazine en condition aérobie. L'unité Lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1 mmole de syringaldazine par minute à un pH de 5,5 et à une température de 30°C. L'unité U correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde de 530 nm, en utilisant la syringaldazine comme substrat, à
20 30°C et à un pH de 6,5. L'activité enzymatique des laccases utilisées selon l'invention peut aussi être définie à partir de l'oxydation de la paraphénylènediamine. L'unité ulac correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde de 496,5 nm, en utilisant la paraphénylènediamine comme substrat (64 mM), à
25 30°C et à un pH de 5.

Selon l'invention, on préfère déterminer l'activité enzymatique en unités ulac.

De manière générale, la ou les oxydo-réductases à 4 électrons conformes à
30 l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids environ de ce poids.

De manière particulière, et lorsqu'une ou plusieurs laccases sont utilisées, la quantité de laccase(s) présente dans la composition conforme à l'invention variera en fonction de la nature de la ou des laccases utilisées. De façon
5 préférentielle, la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200 Lacu environ (soit entre 10000 et $4 \cdot 10^6$ unités U environ ou soit entre 20 et $2 \cdot 10^6$ unités ulac) pour 100 g de composition.

Les fibres kératiniques qui peuvent être décolorées selon le procédé de
10 l'invention sont celles préalablement teintes par au moins un colorant d'oxydation et de préférence par au moins une base d'oxydation.

Préférentiellement, cette base d'oxydation est choisie parmi la paraphénylène diamine et ses dérivés substitués sur une des fonctions amines et/ou sur le noyau benzénique, le para-aminophénol et ses dérivés substitués sur la
15 fonctions amine et/ou sur le noyau benzénique, les bases doubles, les ortho-aminophénols, les orthophénylènediamines et les bases hétérocycliques.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de base d'oxydation selon l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques. Tous ces composés peuvent
20 être utilisés sous forme libre ou sous forme de leurs sels d'addition avec un acide.

Encore plus préférentiellement, les fibres kératiniques qui peuvent être décolorées selon le procédé de l'invention sont celles teintes par au moins une base d'oxydation et au moins un coupleur.

25 Parmi les coupleurs, on peut notamment citer les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés naphtaléniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et des coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

5 Le milieu approprié pour la décoloration (ou support) de la composition prête à l'emploi pour la décoloration, conforme à l'invention, est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄,
10 tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

15

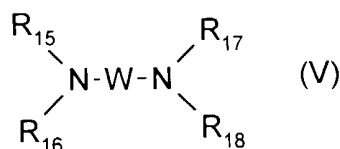
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition prête à l'emploi pour la décoloration, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

20

Le pH de la composition prête à l'emploi pour la décoloration, conforme à l'invention, est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de l'oxydo-réductase à 4 électrons soit suffisante. Il est généralement compris entre 3 et 11 environ, et de préférence entre 4 et 9 environ. Il peut être ajusté à la valeur
25 désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide
30 acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl-2-amino-1-propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition prête à l'emploi pour la décoloration, conforme à l'invention, peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la décoloration des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des enzymes différentes des oxydo-réductases à 4 électrons utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases et/ou des oxydoréductases à deux électrons avec leurs éventuels cofacteurs, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition prête à l'emploi pour la décoloration, conforme

à l'invention, ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

5 La composition prête à l'emploi pour la décoloration, conforme à l'invention, peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une décoloration des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans le cas où la composition est stockée telle quelle avant utilisation, elle doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter
10 toute dégradation prématurée du ou des médiateurs.

Selon le procédé de décoloration, on applique sur les fibres, à une température d'application comprise entre la température ambiante et 80°C, au moins une composition prête à l'emploi pour la décoloration telle que définie
15 précédemment, pendant un temps suffisant pour dégrader partiellement ou totalement la coloration née de la teinture d'oxydation des fibres kératiniques. De façon préférentielle, les fibres sont ensuite rincées, ou éventuellement lavées au shampoing, puis séchées.

20 La température d'application est de préférence comprise entre la température ambiante et 60°C et encore plus préférentiellement entre 35°C et 50°C.

Le temps suffisant au développement de la décoloration des fibres kératiniques est généralement compris entre 1 et 60 minutes et encore plus précisément
25 entre 5 et 30 minutes.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au
30 moins un médiateur que défini précédemment, et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins une

enzyme de type oxydo-réductase à 4 électrons, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

5 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" pour la décoloration selon l'invention ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont au moins un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et au moins un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange
10 souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

L'exemple qui suit est destiné à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

15

EXEMPLE :

On a préparé la composition prête à l'emploi pour la décoloration suivante (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	
1-hydroxy-benzotriazole [médiateur enzymatique de formule (III)]	0,1
Laccase issue de Rhus vernicifera à 180 unités / mg vendue par la société SIGMA.....	1,8
Support de décoloration (*).....	(*)
Eau déminéralisée..... q.s.p.....	100

20

(*) : Support de décoloration:

- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination commerciale

NATROSOL 250 HHR ® par la société AQUALON..... 1,0 g

- Ethanol à 96° 20,0 g

25 - 2-méthyl-2-amino-propanol-1q.s..... pH 9,5

La composition prête à l'emploi pour la décoloration décrite ci-dessus a été appliquée pendant 30 minutes à une température de 30°C sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs préalablement teints au moyen d'une

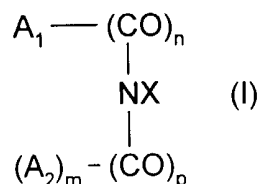
5 teinture d'oxydation MAJIREL nuance blond foncé. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

La nuance blond foncé s'est alors considérablement affaiblie.

REVENDECATIONS

1. Composition prête à l'emploi pour la décoloration des fibres kératiniques préalablement teintées avec des colorants d'oxydation, et en particulier des fibres
 5 kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 4 électrons, et au moins un médiateur enzymatique.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le
 10 médiateur enzymatique est choisi parmi les composés de formule (I) suivante et leurs formes tautomères :



dans laquelle :

15 A_1 et A_2 , identiques ou différents, représentent :

a) un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ledit radical aliphatique pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, halogène, sulfo, carboxy, nitro ou phényle ;

b) un radical hétérocyclique comprenant de 1 à 4 hétéroatomes et de 5 à 10
 20 chaînons, ledit radical hétérocyclique pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1 - C_4 , halogène, phényle, hydroxyle, ou aralkyle en C_7 - C_{10} ;

c) un radical aromatique comprenant de 6 à 10 chaînons, ledit radical aromatique pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1 - C_4 ,
 25 halogène, sulfo, carboxy, nitro, hydroxyle, ou nitroso ;

l'atome d'azote du groupement NX pouvant former avec les groupements A_1 - $(CO)_n$ et A_2 - $(CO)_p$ un hétérocycle comprenant de 5 à 18 chaînons, ledit hétérocycle pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en

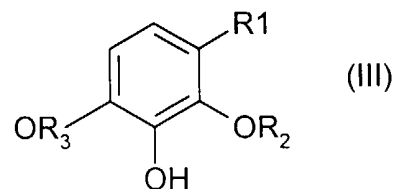
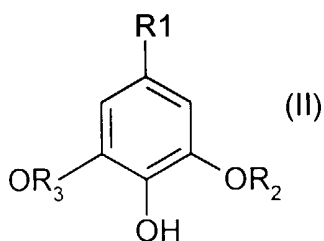
30 C_1 - C_4 , hydroxyle, phényle, halogène, sulfo, carboxy ou nitro ;

X représente un groupement $-OH$, $=O$, $=S$, $\rightarrow O$ ou $\rightarrow S$;

m, n et p, identique ou différents, sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le ou les médiateurs enzymatiques de formule (I) sont choisis parmi l'hydroxylamine, la N,N-dipropyl-hydroxylamine, la N,N-diisopropyl-hydroxylamine, la phényl-hydroxylamine, la N-acétyl hydroxylamine, le 1-phényl-1H-1,2,3-triazole-1-oxyde, le 2,4,5-triphényl-2H-1,2,3-triazol-1-oxyde, le 1-hydroxy-benzotriazole, l'acide 1-hydroxy benzotriazole sulfonique, le 1-hydroxy-benzimidazole, le N-hydroxy-phtalimide, le N-hydroxy-succinimide, la quinoline-N-oxyde, l'isoquinoline-N-oxyde, la 1-hydroxy-pipéridine, l'acide violurique, la 4-hydroxy-3-nitroso-coumarine, l'acide 1,3-diméthyl-5-nitroso-barbiturique, le 1-nitroso-2-naphtol, l'acide 2-nitroso-1-naphtol-4-sulfonique, le 2-nitroso-1-naphtol, l'acide 1-nitroso-2-naphtol 3,6-disulfonique, et le 2,4-dinitroso-1,3-dihydroxy-benzène.

15 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le médiateur enzymatique est choisi parmi les composés de formule (II) ou de formule (III) suivantes :



dans lesquelles :

20 R₁ représente un groupement COR₄, CH=CHR₄, CH=CH-CH=CHR₄, CH=CHCOR₄, SO₂R₄, POR₄R₅ ;

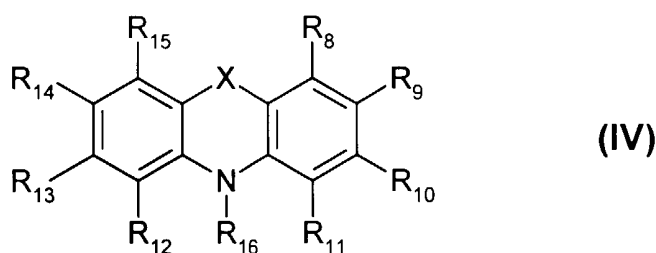
R₄, R₅ indépendamment l'un de l'autre, désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁C₅, un radical alcoxy en C₁C₅ ou un radical NR₆R₇ ;

25 R₆, R₇ indépendamment l'un de l'autre, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁C₅ ;

R₂, R₃ indépendamment l'un de l'autre, désignent un radical alkyle en C₁C₅.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les médiateurs enzymatiques de formules (II) et (III) sont choisis parmi l'acétosyringone, le syringaldéhyde, le méthylsyringate, l'acide syringique, l'éthylsyringate, le butylsyringate, l'hexylsyringate, l'octylsyringate ou l'ester éthylique de l'acide 3-(4-hydroxy-3,5-diméthoxyphényl)-acrylique.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le médiateur enzymatique est choisi parmi les composés de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

X représente un atome de soufre ou d'oxygène ;

R₈ à R₁₆ indépendamment l'un de l'autre, désignent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxy, formyle, carboxy, carboxyalkyle, carbamoyle, sulfo, sulfoalkyle, sulfamoyle, nitro, amino, phényle, alkyle, alcoxy, carbonylalkyle, arylalkyle, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants R₁₇ ;

R₁₇ désigne un atome d'halogène ou un radical hydroxy, formyle, carboxy, carboxyalkyle, carbamoyle, sulfo, sulfoalkyle, sulfamoyle, nitro, amino, phényle, alkyle, aminoalkyle, pipéridino, pipérazinyle, pyrrolidino, alcoxy, ces substituants pouvant, le cas échéant, être eux-mêmes substitués par un ou plusieurs substituants R₁₇ ;

deux des substituants R₈ à R₁₆ pouvant, ensemble, avec les atomes de carbone les portant, former un cycle saturé ou insaturé, contenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes, substitués ou non par un ou plusieurs substituants R₈.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les médiateurs enzymatiques de formule (IV) ci-dessus sont choisis parmi la 10-méthyl-phénothiazine, l'acide 10-phénothiazine-propionique, le N-hydroxysuccinimide-10-phénothiazine-propionate, l'acide 10-éthyl-4-phénothiazine-carboxylique, la 10-éthyl-phénothiazine, la 10-propyl-phénothiazine, la 10-isopropyl-phénothiazine, le méthyl-10-phénothiazinepropionate, la 10-phényl-phénothiazine, la 10-allyl-phénothiazine, la 10-[3-(4-méthyl-1-pipérazinyl)propyl]-phénothiazine, la 10-(2-pyrrolidinoéthyl)-phénothiazine, la chlorpromazine, la 2-chloro-10-méthyl-phénothiazine, la 2-acétyl-10-méthyl-phénothiazine, la 4-carboxy-10-phénothiazine, la 10-méthyl-phénoxazine, la 10-éthyl-phénoxazine, l'acide 10-phénoxazine-propionique, l'acide 4-carboxy-10-phénoxazine-propionique.
8. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les médiateurs enzymatiques sont choisis parmi les sels des acides 2,2'-azinobis(3-alkylbenzothiazoline-6-sulfonique).
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les médiateurs enzymatiques représentent 0,0001 à 5% en poids du poids total de la composition et de préférence 0,005 à 0,5 % de ce poids.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 4 électrons sont choisies parmi les laccases, les tyrosinases, les catéchol oxydases et les polyphénols oxydases.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique (levures, moisissures, champignons) ou d'origine bactérienne, ou obtenues par biotechnologie.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la laccase est d'origine végétale et choisie parmi les laccases présentes dans les extraits

d'Anacardiacées ; de Podocarpacees ; de Rosmarinus off. ; de Solanum tuberosum ; d'Iris sp. ; de Coffea sp. ; de Daucus carota ; de Vinca minor ; de Persea americana ; de Catharethus roseus ; de Musa sp. ; de Malus pumila ; de Gingko biloba ; de Monotropa hypopithys (sucepin), d'Aesculus sp. ; d'Acer
5 pseudoplatanus ; de Prunus persica et de Pistacia palaestina.

13. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la laccase est d'origine fongique ou obtenue par biotechnologie.

10 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la laccase est choisie parmi celles issues de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola, de Rhus vernicifera, de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophthora thermophila, de Rhizoctonia solani, de Pyricularia orizae, de Trametes versicolor, de Fomes fomentarius, de Chaetomium thermophile, de
15 Neurospora crassa, de Colorius versicol, de Botrytis cinerea, de Rigidoporus lignosus, de Phellinus noxius, de Pleurotus ostreatus, d'Aspergillus nidulans, de Podospora anserina, d'Agaricus bisporus, de Ganoderma lucidum, de Glomerella cingulata, de Lactarius piperatus, de Russula delica, d'Heterobasidion annosum, de Thelephora terrestris, de Cladosporium cladosporioides, de Cerrena unicolor,
20 de Coriolus hirsutus, de Ceriporiopsis subvermispora, de Coprinus cinereus, de Panaeolus papilionaceus, de Panaeolus sphinctrinus, de Schizophyllum commune, de Dichomitius squalens, et de leurs variantes.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 caractérisée par le fait que. les oxydo-réductases à 4 électrons représentent 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 4 électrons représentent 0,1 à 5 % en poids du poids total de
30 la composition.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200
Lacu pour 100 g de composition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 4 et 9.
- 5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un ou plusieurs adjuvants choisis parmi des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des enzymes différentes des oxydo-réductases à 4 électrons selon l'invention, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.
- 10 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins une peroxydase et/ou une oxydoréductase à deux électrons et leur cofacteur éventuel.
- 20 21. Procédé de décoloration des fibres kératiniques préalablement teintés par des colorants d'oxydation, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres, à une température d'application comprise entre la température ambiante et 80°C, au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20, pendant un temps suffisant pour dégrader partiellement ou totalement la coloration des fibres.
- 25 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que la température d'application est comprise entre 35°C et 50°C.
- 30 23. Procédé selon la revendication 21 ou 22, caractérisé par le fait que le temps suffisant au développement de la décoloration est compris entre 1 et 60 minutes.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que le temps suffisant au développement de la décoloration est compris entre 5 et 30 minutes.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un médiateur enzymatique tel que défini à l'une quelconque des revendications 2 à 8, et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 4 électrons, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

26. Dispositif à plusieurs compartiments destiné à la décoloration des fibres kératiniques teintes par des colorants d'oxydation et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 25 et au moins un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 25.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

2811889

N° d'enregistrement
national

FA 589527
FR 0009621

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 899 212 A (N.H. SORENSEN ET AL.) 4 mai 1999 (1999-05-04) * le document en entier * ----	1-26	A61K7/13
A	WO 98 40471 A (NOVO NORDISK) 17 septembre 1998 (1998-09-17) * le document en entier * ----	1-26	
A	WO 97 41215 A (NOVO NORDISK) 6 novembre 1997 (1997-11-06) * le document en entier * ----	1-26	
A	GB 2 304 107 A (CIBA) 12 mars 1997 (1997-03-12) * le document en entier * ----	1-26	
E	EP 1 062 938 A (L'OREAL) 27 décembre 2000 (2000-12-27) * le document en entier * -----	1-26	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 juin 2001		Willekens, G	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
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 I : 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			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)