



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/36035
			(43) Date de publication internationale: 22 juillet 1999 (22.07.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02794 (22) Date de dépôt international: 18 décembre 1998 (18.12.98) (30) Données relatives à la priorité: 98/00254 13 janvier 1998 (13.01.98) 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): LANG, Gérard [FR/FR]; 51 B, rue Robert Thomas, F-95390 Saint Prix (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 13, rue du Pré Rousselin, F-78480 Verneuil/Seine (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 6, rue B. Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: DYEING COMPOSITION CONTAINING A LACCASE AND KERATINOUS FIBRE DYEING METHODS USING SAME (54) Titre: COMPOSITION TINCTORIALE CONTENANT UNE LACCASE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN OEUVRE (57) Abstract The invention concerns a ready-to-use composition for dyeing human keratinous fibres and more particularly human hair, comprising in support suitable for dyeing keratinous fibres: (a) at least an enzyme such as laccase; (b) at least a cationic substantive or particular amphoteric polymer; (c) at least an oxidation colouring agent, as well as the dyeing methods using said composition. (57) Abrégé La présente demande concerne une composition prête à l'emploi destinée à la teinture des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques: (a) au moins une enzyme de type laccase; (b) au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier; (c) au moins un colorant d'oxydation, ainsi que les procédés de teinture des cheveux mettant en oeuvre cette composition.			

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.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION TINCTORIALE CONTENANT UNE LACCASE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN OEUVRE

5 La présente invention a trait à une composition tinctoriale des fibres kératiniques comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques au moins une enzyme de type laccase, au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier et au moins un colorant d'oxydation, ainsi que ses utilisations pour la teinture des fibres kératiniques en particulier des cheveux
10 humains.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
15 ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de coloration d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20

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 aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

25

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.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit
30 par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

15

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3251742, les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, 20 WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions comprenant au moins un colorant d'oxydation en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des 25 conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (« unisson »), sur le plan de la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

30

La présente invention a pour but de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus.

La Demanderesse a découvert de façon surprenante de nouvelles compositions tinctoriales contenant au moins comme système oxydant une enzyme du type laccase et au moins un polymère substantif cationique ou amphotère particulier que l'on définira plus en détail ci-dessous, pouvant constituer en présence de

5 colorant(s) d'oxydation (bases d'oxydation et/ou coupleurs), des formulations de teinture prêtes à l'emploi conduisant à des colorations plus homogènes, plus puissantes et plus chromatiques sans engendrer de dégradation significative, ni de décoloration des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

10

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi destinée à la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques

15 humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture,

- (a) au moins une enzyme de type laccase ;
- 20 (b) au moins un polymère substantif cationique ou amphotère choisi dans le groupe formé par :
- (i) le Polyquaternium-24 ;
 - (ii) les copolymères d'halogénure de diméthylallylammonium;
 - (iii) les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxy-

25 éthyltriméthylammonium ;

 - (iv) les polymères polyammonium quaternaire choisis parmi ceux de formules (I), (II), et (III) définies dans la suite du texte;
 - (v) les copolymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques ;
 - (vi) les polysiloxanes cationiques ;
- 30 (c) au moins un colorant d'oxydation.

La ou les laccases utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention 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
5 mono ou pluricellulaires. Elles peuvent être obtenues par biotechnologie.

Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles qu'indiquées dans la demande FR-A-2 694 018 comme celles que l'on retrouve
10 dans les extraits des Anacardiacees tels que par exemple les extraits de *Magnifera indica*, *Schinus molle* ou *Pleiogynium timoriense*, dans les extraits des Podocarpacees, de *Rosmarinus off.*, de *Solanum tuberosum*, d'*Iris sp.*, de *Coffea sp.*, de *Daucus carota*, de *Vinca minor*, *Persea americana*, *Catharethus roseus*, *Musa sp.*, *Malus pumila*, *Gingko biloba*, *Monotropa hypopithys* (sucepin),
15 *Aesculus sp.*, *Acer pseudoplatanus*, *Prunus persica*, *Pistacia palaestina*.

Parmi les laccases d'origine fongique éventuellement obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer la ou les laccases issues
20 de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola* et de *Rhus vernicifera* comme indiquées dans les demandes FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; celles 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 celles issues de *Scytalidium*, de
25 *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Pyricularia oryzae*, ou leurs variantes. On peut aussi citer celles issues de *Trametes versicolor*, de *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de *Neurospora crassa*, de *Coriolus versicol.*, de *Botrytis cinerea*, de *Rigidoporus lignosus*, de *Phellinus noxius*, de *Pleurotus ostreatus*, d'*Aspergillus nidulans*, de
30 *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*,

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.

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

L'activité enzymatique des laccases de l'invention ayant la syringaldazine parmi leurs substrats peut être définie à partir de l'oxydation de la syringaldazine en condition aérobie. L'unité lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1mmole de syringaldazine par minute à pH 5,5 à 30°C. L'unité u correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance à 530 nm de 0,001 par minute en utilisant la syringaldazine comme substrat, à 30°C et à pH 6,5.

- 15 L'activité enzymatique des laccases de 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 à 496,5nm de 0,001 par minute en utilisant la paraphénylènediamine comme substrat (64 mM) à 30°C et à pH 5.

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

- 20 Les quantités de laccase utilisées dans les compositions de l'invention varieront en fonction de la nature de la laccase choisie. De façon préférentielle, elles varieront de 0,5 à 2000 lacu, ou de 1000 à $4 \cdot 10^7$ unités u, ou de 20 à $2 \cdot 10^6$ unités ulac pour 100g de composition.

- 25 Le caractère substantif (c'est à dire l'aptitude au dépôt sur les cheveux) des polymères utilisés conformément à l'invention est classiquement déterminé au moyen du test décrit par Richard J. Crawford, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1980, 31 - (5) - pages 273 à 278 (révélation par colorant acide Red 80).

- 30 Ces polymères substantifs sont notamment décrits dans la littérature dans la demande de brevet EP-A-0557203.

Le "Polyquaternium-24" est une définition du dictionnaire C.T.F.A. (5^{ème} édition, 1993) qui désigne un polymère d'ammonium quaternaire d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement lauryldiméthylammonium. Ce polymère est décrit dans la demande de brevet EP-
5 A- 0 189 935 et commercialisé sous la dénomination "Quatrisoft LM 200" par la société Union Carbide.

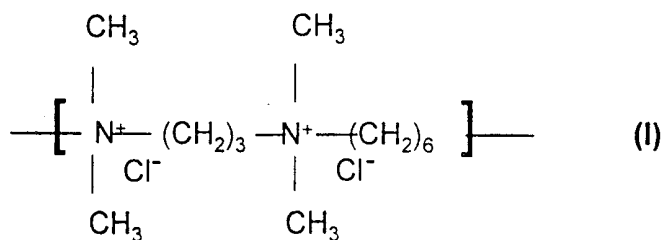
Parmi les polymères substantifs du type copolymère d'halogénure de diméthylallylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier :
10 - les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique comme celui de proportions (80/20 en poids) vendu sous la dénomination Merquat 280 par la société Calgon;
- les copolymères du chlorure de diméthylallylammonium et de l'acrylamide vendus sous les dénominations Merquat 550 et Merquat S par la société Merck.

15 Parmi les polymères substantifs du type polymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier les produits qui sont dénommés dans le dictionnaire CTFA (5^{ème} édition, 1993) "Polyquaternium 37" , "Polyquaternium 32" et "Polyquaternium 35" ,
20 qui correspondent respectivement, en ce qui concerne le "Polyquaternium 37", au poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium) réticulé, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC95 par la société Allied Colloids, en ce qui concerne le "Polyquaternium 32", au copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de
25 méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC92 par la société Allied Colloids, et en ce qui concerne le "Polyquaternium 35", au méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyltriméthylacétylammonium, vendu sous la dénomination Plex
30 7525L par la société Rohm GmbH.

Les polymères substantifs du type polyammonium quaternaire utilisables selon l'invention sont les suivants :

- les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (I) suivante :

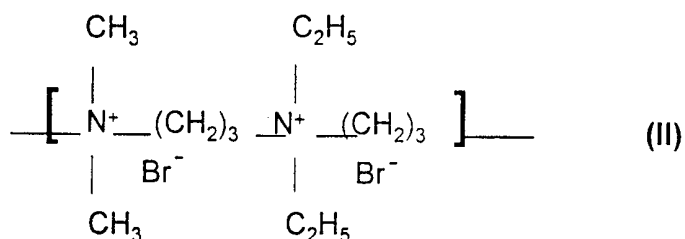
5



notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 ;

10

- les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (II) suivante :

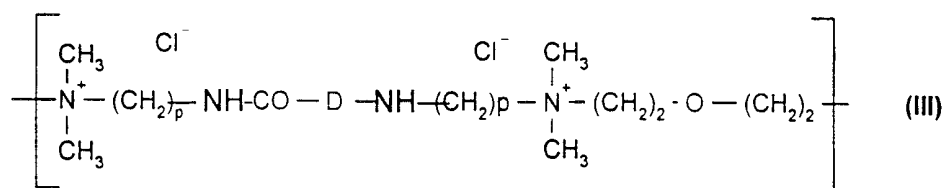


15

notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 ;

-les polymères décrits et préparés dans les brevets US 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282, et constitués de motifs récurrents répondant à la formule (III) suivante :

20



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r\text{CO}-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7,

et notamment ceux dont la masse moléculaire est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000 ; de tels polymères sont notamment vendus par la société Miranol sous les dénominations "Mirapol A15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" ;

Parmi les polymères de Vinylpyrrolidone (PVP) à motifs cationiques utilisables conformément à l'invention, on peut citer en particulier :

a) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylate de diméthylaminoéthyle ; on peut citer parmi ceux-ci :

- le copolymère Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (20/80 en poids) vendu sous la dénomination commerciale COPOLYMER 845 par la société I.S.P.

- les copolymères Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés par du sulfate de diéthyle, vendus sous les dénominations GAFQUAT 734, 755, 755 S et 755 L par la société I.S.P.

- les PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Polyuréthane hydrophile, vendus sous la dénomination commerciale PECOGEL GC-310 par la société U.C.I.B. ou encore sous les dénominations AQUAMERE C 1031 et C 1511 par la société BLAGDEN CHEMICALS,

- les PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Oléfine en C8 à C16, quaternisés ou non quaternisés, vendus sous les dénominations GANEX ACP 1050 à 1057, 1062 à 1069, 1079 à 1086, par la société I.S.P.

- le PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Vinylcaprolactame, vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société I.S.P.

b) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs
5 Méthacrylamidopropyltriméthylammonium (M.A.P.T.A.C.), parmi lesquels on peut citer notamment :

- les copolymères Vinylpyrrolidone / M.A.P.T.A.C., vendus sous les dénominations commerciales GAFQUAT ACP 1011 et GAFQUAT HS 100 par la société I.S.P.

10

c) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthylvinylimidazolium, et parmi lesquels on peut citer plus particulièrement :

- les PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium, vendus sous les dénominations LUVIQUAT FC 370, FC 550, FC 905, HM 552 par la société
15 B.A.S.F.

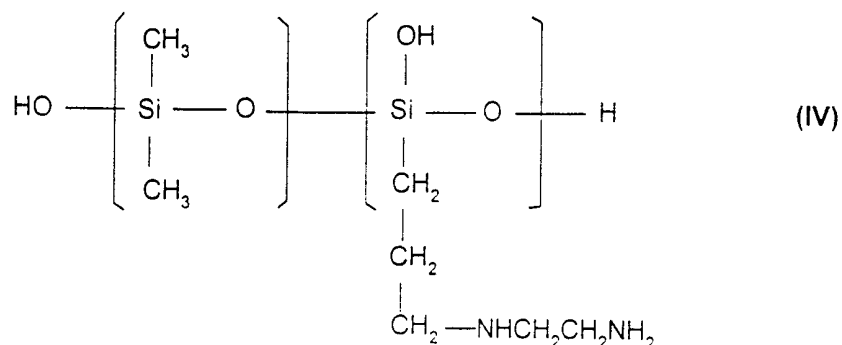
- le PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium / Vinylimidazole, vendu sous la dénomination LUVIQUAT 8155 par la société B.A.S.F.

- le PVP / Méthosulfate de méthylvinylimidazolium, vendu sous la dénomination LUVIQUAT MS 370 par la société B.A.S.F.

20

Parmi les polysiloxanes cationiques on peut notamment citer ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0557203, de la page 8 ligne 48 à la page 11 ligne 9, et plus particulièrement encore les produits comprenant l'Amodiméthicone" (dénomination C.T.F.A.) de formule (IV) suivante :

25



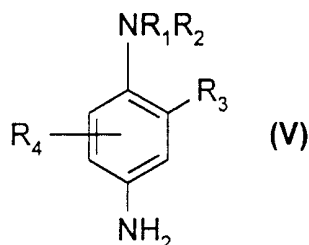
La concentration en polymère substantif cationique ou amphotère peut varier entre 0,01 et 10 % environ par rapport au poids total de la composition de teinture appliquée sur les cheveux, et de préférence entre 0,1 et 5 %.

- 5 La nature du ou des colorant(s) d'oxydation (bases d'oxydation et/ou coupleurs) utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique.

Les bases d'oxydation peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho
10 aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (V) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

15



dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-
20 C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-
C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- 25 - R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,

- R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 .

Parmi les groupements azotés de la formule (V) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1 - C_4)amino, dialkyl(C_1 - C_4)amino, 5 trialkyl(C_1 - C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1 - C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, 10 la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl 15 aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) 20 paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

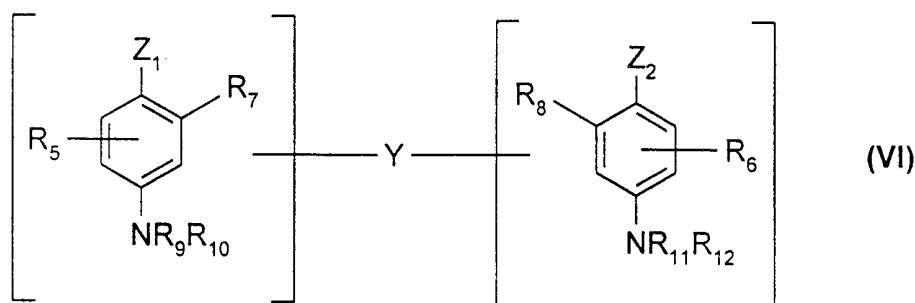
25

Parmi les paraphénylènediamines de formule (V) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl 30 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la

2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (VI) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

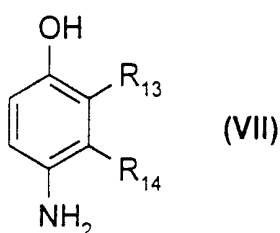
étant entendu que les composés de formule (VI) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

- 5 Parmi les groupements azotés de la formule (VI) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

- Parmi les bases doubles de formules (VI) ci-dessus, on peut plus particulièrement
 10 citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino,
 15 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi ces bases doubles de formule (VI), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-
 20 3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les
 25 composés répondant à la formule (VII) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_{13} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), aminoalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 ,
- 5 - R_{14} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),
étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.

10

Parmi les para-aminophénols de formule (VII) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol,
15 le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement
20 citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement
25 citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la
30 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

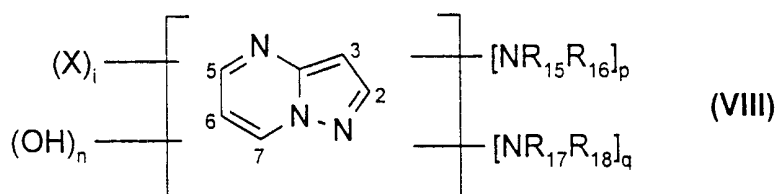
Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme
5 la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés
10 décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino
15 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl
20 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (VIII) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :

30



dans laquelle :

- R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical (C₁-C₄)alcoxy alkyle en C₁-C₄, un radical aminoalkyle en C₁-C₄ (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyle), un radical (C₁-C₄)alkylamino alkyle en C₁-C₄, un radical di-[(C₁-C₄)alkyl] amino alkyle en C₁-C₄ (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl- ou di-[hydroxy(C₁-C₄) alkyl]-amino alkyle en C₁-C₄ ;

- les radicaux X désignent , identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical amino alkyle en C₁-C₄, un radical (C₁-C₄)alkyl amino alkyle en C₁-C₄, un radical di-[(C₁-C₄)alkyl] amino alkyle en C₁-C₄ (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl ou di-[hydroxy(C₁-C₄)alkyl]amino alkyle en C₁-C₄, un radical amino, un radical (C₁-C₄)alkyl- ou di-[(C₁-C₄)alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

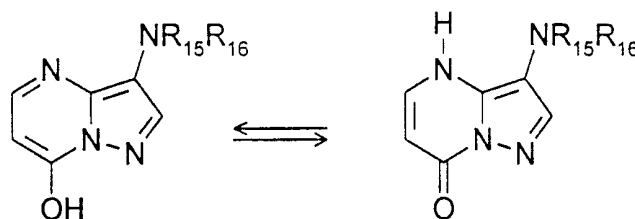
- la somme p + q est différente de 0 ;

- lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes $NR_{15}R_{16}$ et $NR_{17}R_{18}$ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe $NR_{15}R_{16}$ (ou $NR_{17}R_{18}$) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

5

Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (VIII) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :

10



Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (VIII) ci-dessus on peut notamment citer :

15

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;

20

- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
- le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
- le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol

25

- le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

5 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (VIII) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- 10 - N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

15

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (VIII) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- 20 - A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

25

La ou les bases d'oxydation conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

30

Les coupleurs utilisables sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des métaphénylènediamines, des

métaaminophénols et des métadiphénols, les dérivés mono- ou poly-hydroxylés du naphthalène, le sésamol et ses dérivés et des composés hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les
5 dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-
15 méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl-
20 pyrazolo-[1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

30

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale de l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les

nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques.

5 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

10 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

15 Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

20 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 teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase et au moins au moins un polymère substantif cationique ou amphotère puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi
25 avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le polymère substantif cationique ou amphotère peut être incorporé dans la composition (A).

30 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus

et 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 souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

5

Le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes 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
10 titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises
15 entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase ne soit pas
20 altérée. Il varie généralement de 4 à 11 environ, et plus préférentiellement de 6 à 9 environ.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les
25 compositions pour la teinture, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de
30 pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, 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 aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou
5 substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, peuvent 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
10 réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Dans le cas d'une composition tinctoriale prête à l'emploi, le ou les colorants d'oxydation et la ou les laccases sont présents au sein de ladite composition qui doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation
15 prématurée du ou des colorants d'oxydation.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

Dans ce qui suit ou ce qui précède, sauf mention contraire, les pourcentages sont
20 exprimés en poids.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES 1 à 3 de TEINTURE

25

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivante (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2	3
Laccase issue de Rhus vernicifera à 180 unités/mg vendue par la société SIGMA.....	1,8	1,8	1,8
Paraphénylènediamine.....	0,254	0,254	0,254

2,4-diaminophénoxyéthanol, 2HCl.....	0,260	0,260	0,260
Ethanol.....	20	20	20
Alkylpolyglucoside en solution aqueuse à 60% de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC.....	4,800	4,800	4,800
Polymère substantif.....	1 (M.A.)	1 (M.A.)	1 (M.A.)
Agent de pHqs ... pH	6,5	6,5	6,5
Eau déminéralisée.....qsp.....	100	100	100

Polymère substantif de la composition (1) :

mélange polydiméthylsiloxane à groupements aminométhylaminoisobutyle /
polydiméthylsiloxane, vendu sous la dénomination Q2 8220 par la société
5 DOW CORNING.

Polymère substantif de la composition (2) :

copolymère chlorure de diméthylallylammonium / acide acrylique en
solution aqueuse à 40,5% vendu sous la dénomination MERQUAT 280 par
la société CALGON.

10 Polymère substantif de la composition (3) :

polymère de formule (I) [polycondensat tétraméthylhexaméthylènediamine /
1,3-dichloro-propylènediamine en solution aqueuse à 60%].

15 Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus ont été
appliquées à la température de 30°C sur des mèches de cheveux gris naturels à
90% de blancs pendant 40 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés
avec un shampoing standard, puis séchés. Les cheveux ont été teints dans les
trois cas en gris bleuté.

20 Dans les exemples décrits ci-dessus, 1,8% de *Rhus vernicifera* laccase à 180
unités/mg peut être remplacé par 1% de *Pyricularia Orizae* laccase à 100
unités/mg vendue par la société I.C.N.

REVENDICATIONS

5

1. Composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour les fibres kératiniques :

10 (a) au moins une enzyme du type laccase;

(b) au moins un polymère substantif cationique ou amphotère choisi dans le groupe formé par :

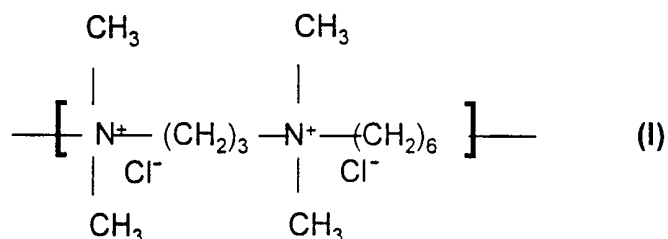
(i) le Polyquaternium-24 ;

15 (ii) les copolymères d'halogénure de diméthylallylammonium;

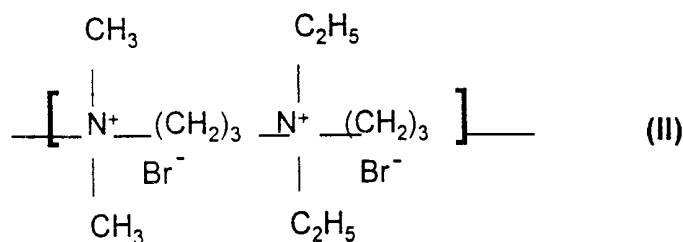
(iii) les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxy-éthyltriméthylammonium ;

(iv) les polymères polyammonium quaternaire choisis parmi ceux de formules (I), (II), et (III) suivantes :

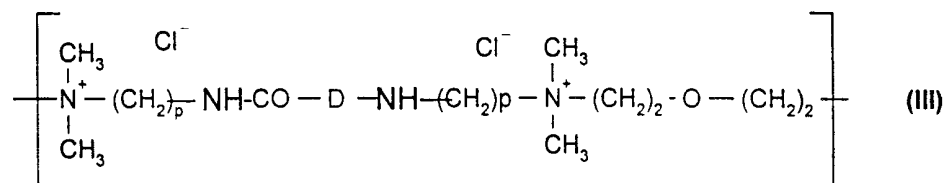
20 - les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (I) suivante :



25 - les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (II) suivante :



- les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (III) suivante :



5

dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r\text{-CO-}$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7.

10

(v) les copolymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques ;

(vi) les polysiloxanes cationiques ;

(c) au moins un colorant d'oxydation.

15

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique, d'origine bactérienne, ou obtenues par biotechnologie.

20

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, où les laccases sont choisies parmi celles produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne.

4. Composition selon la revendication 3, où les laccases sont choisies parmi celles extraites des Anacardiacees ou des Podocarpacees, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, Persea americana, Catharethus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepin), Aesculus sp., Acer pseudoplatanus, Prunus persica, Pistacia palaestina.
5. Composition selon la revendication 2, où les laccases sont choisies parmi celles issues de Pyricularia orizae, de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola, de Rhus vernicifera, de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophthora thermophila, de Rhizoctonia solani, de Trametes versicolor, de Fomes fomentarius, de Chaetomium thermophile, de Neurospora crassa, de Coriolus 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, de Coriolus hirsutus, de Ceriporiopsis subvermispora, de Coprinus cinereus, de Panaeolus papilionaceus, de Panaeolus sphinctrinus, de Schizophyllum commune, de Dichomitius squalens, ainsi que leurs variantes.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont présentes dans des quantités allant de 0,5 à 2000 lacu, ou de 1000 à $4 \cdot 10^7$, ou de 20 à $2 \cdot 10^6$ unités ulac, pour 100g de composition.
7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type copolymère d'halogénure de diméthyldiallylammonium sont choisis parmi :
- le copolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique.
 - les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide.

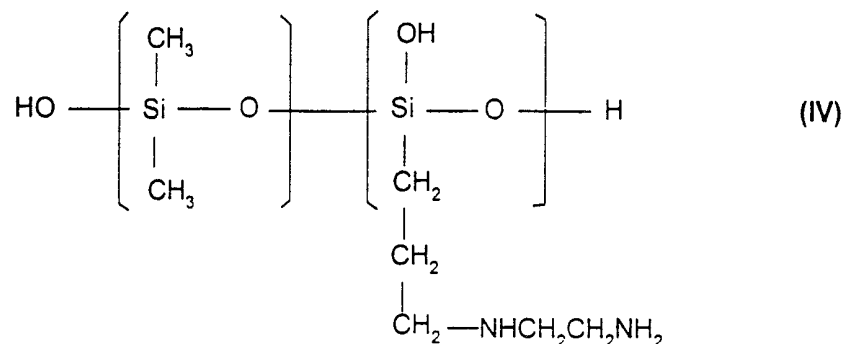
8. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type homopolymère ou copolymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium sont choisis parmi :

- les homopolymères poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium) réticulés, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale,
- le copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale,
- le méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polymère de Vinylpyrrolidone à motifs cationiques sont choisis parmi :

- a) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylate de diméthylaminoéthyle ;
- b) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylamidopropyltriméthylammonium ;
- c) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthylvinylimidazolium ;

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polysiloxane cationique sont choisis parmi les produits comprenant l'Amodiméthicone de formule (IV) suivante :



11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la concentration en polymère substantif peut varier entre 0,01 et 10 % environ par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 0,1 et 5 %.

5

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants d'oxydation sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

10 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisis parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

15 14. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 6%.

20 15. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

25 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-
30 benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-

méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 **17.** Composition selon l'une quelconque des revendications 12, 15 et 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale, et de préférence de 0,005 à 5%.
- 10 **18.** Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 15 **19.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.
- 20 **20.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 25 **21.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les solvants organiques peuvent être présents dans des proportions de préférence allant 1 à 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition, et encore plus préférentiellement allant de 5 à 30 % en poids environ.
- 30 **22.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le pH varie de 4 à 11 environ, et de préférence de 6 à 9 environ.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un adjuvant cosmétique utilisé classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, choisi dans le groupe constitué par des agents tensio-actifs, des polymères, des agents
5 épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des
10 agents opacifiants.

24. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi
15 telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une
20 composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini dans l'une quelconque des revendications 12 à 18 et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour les fibres kératiniques, au moins une enzyme du type laccase telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 puis à procéder à leur
25 mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques ; la composition (A) ou la composition (B) contenant le polymère substantif cationique ou amphotère tel que défini dans les revendications 1 et 7 à 11.

30 26. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que

définie dans la revendication 25 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 25.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

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 6 A61K

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.
Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 September 1992 cited in the application see the whole document ---	1-26
A	EP 0 557 203 A (OREAL) 25 August 1993 cited in the application see the whole document ---	1-26
Y	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 September 1995 see the whole document ---	1-26
A	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 January 1994 cited in the application see the whole document -----	1-26

☐ 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

19 March 1999

Date of mailing of the international search report

26/03/1999

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

Sierra Gonzalez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02794

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0504005 A	16-09-1992	FR 2673534 A	11-09-1992
		AT 121931 T	15-05-1995
		CA 2061826 A	09-09-1992
		DE 69202290 D	08-06-1995
		DE 69202290 T	09-11-1995
		ES 2072720 T	16-07-1995
		JP 6172145 A	21-06-1994
EP 0557203 A	25-08-1993	FR 2687570 A	27-08-1993
		AT 140151 T	15-07-1996
		AU 666703 B	22-02-1996
		AU 3372093 A	26-08-1993
		CA 2089988 A	22-08-1993
		DE 69303513 D	14-08-1996
		DE 69303513 T	31-10-1996
		DK 557203 T	18-11-1996
		ES 2089741 T	01-10-1996
		GR 3020931 T	31-12-1996
		JP 2685708 B	03-12-1997
		JP 7267836 A	17-10-1995
		ZA 9301142 A	18-08-1994
EP 0673641 A	27-09-1995	FR 2717383 A	22-09-1995
		CA 2145024 A	22-09-1995
		DE 69500058 D	14-11-1996
		DE 69500058 T	13-02-1997
		ES 2095780 T	16-02-1997
		JP 2582233 B	19-02-1997
		JP 7316029 A	05-12-1995
FR 2694018 A	28-01-1994	US 5735908 A	07-04-1998
		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 98/02794

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 A61K7/13				
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 6 A61K				
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 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		
Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 cité dans la demande voir le document en entier ----	1-26		
A	EP 0 557 203 A (OREAL) 25 août 1993 cité dans la demande voir le document en entier ----	1-26		
Y	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 septembre 1995 voir le document en entier ----	1-26		
A	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 cité dans la demande voir le document en entier -----	1-26		
☐ 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:				
<table border="0"> <tr> <td> "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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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 19 mars 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/03/1999		
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 Sierra Gonzalez, M		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den Internationale No

PCT/FR 98/02794

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0504005	A	16-09-1992	FR 2673534 A	11-09-1992
			AT 121931 T	15-05-1995
			CA 2061826 A	09-09-1992
			DE 69202290 D	08-06-1995
			DE 69202290 T	09-11-1995
			ES 2072720 T	16-07-1995
			JP 6172145 A	21-06-1994

EP 0557203	A	25-08-1993	FR 2687570 A	27-08-1993
			AT 140151 T	15-07-1996
			AU 666703 B	22-02-1996
			AU 3372093 A	26-08-1993
			CA 2089988 A	22-08-1993
			DE 69303513 D	14-08-1996
			DE 69303513 T	31-10-1996
			DK 557203 T	18-11-1996
			ES 2089741 T	01-10-1996
			GR 3020931 T	31-12-1996
			JP 2685708 B	03-12-1997
			JP 7267836 A	17-10-1995
			ZA 9301142 A	18-08-1994

EP 0673641	A	27-09-1995	FR 2717383 A	22-09-1995
			CA 2145024 A	22-09-1995
			DE 69500058 D	14-11-1996
			DE 69500058 T	13-02-1997
			ES 2095780 T	16-02-1997
			JP 2582233 B	19-02-1997
			JP 7316029 A	05-12-1995
US 5735908 A	07-04-1998			

FR 2694018	A	28-01-1994	AUCUN	
