

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 janvier 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/07687 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/135
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02091
- (22) Date de dépôt international : 29 juin 2001 (29.06.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
00/09620 21 juillet 2000 (21.07.2000) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : LANG,
Gérard [FR/FR]; 51B, rue R. Thomas, F-95390 Saint Prix
(FR). PLOS, Grégory [FR/FR]; 5 passage du Chemin
Vert, F-75011 Paris (FR).
- (74) Mandataire : MISZPUTEN, Laurent; L'OREAL / D.P.I,
6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).
- (81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, 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, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*



WO 02/07687 A1

(54) Title: ENZYME COMPOSITION FOR BLEACHING HUMAN KERATINOUS FIBRES AND BLEACHING METHOD

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'ENZYMES POUR LA DECOLORATION DES FIBRES KERATINIQUES HUMAINES ET PROCEDE DE DECOLORATION

(57) Abstract: The invention concerns a ready-to-use composition for bleaching human keratinous fibres previously dyed with direct dyes, in particular hair, comprising at least a 4-electron oxidoreductase enzyme, and at least an enzymatic mediator. The invention also concerns a bleaching method using said composition.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la décoloration des fibres kératiniques humaines préalablement teintées avec des colorants directs, en particulier des cheveux, comprenant au moins une enzyme de type oxydoréductase à 4 électrons, et au moins un médiateur enzymatique, ainsi que le procédé de décoloration mettant en oeuvre cette composition.

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

L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la décoloration
5 des fibres kératiniques humaines préalablement teintées avec des colorants directs, en particulier des 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 cette composition.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques humaines et en particulier les cheveux avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs tels que les colorants directs nitrés benzéniques, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, neutres, acides ou cationiques,
15 les colorants indigoïdes, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

La variété des molécules mises en jeu permet l'obtention d'une riche palette de
20 couleurs.

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
25 partiellement ou totalement les colorants directs fixés sur ou dans le cheveu.

Cette décoloration peut être effectuée via des procédés mettant en œuvre des systèmes oxydants ou réducteurs. Ces différents systèmes ont cependant le défaut d'altérer les fibres kératiniques en les rendant notamment plus fragiles.
30 Il existe donc un réel besoin d'effectuer un traitement décolorant dans des conditions plus douces.

Dans la demande de brevet EP- 1062 938, on a utilisé une enzyme de type oxydo-réductase à 4 électrons à titre d'agent oxydant des bases d'oxydation dans une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant au moins une base d'oxydation.

5

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir de façon tout à fait inattendue et surprenante, qu'il est possible de décolorer partiellement ou totalement des fibres kératiniques humaines préalablement teintées avec des colorants directs, et en particulier des cheveux, en utilisant une composition
10 comprenant au moins 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.

15

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

Ladite décoloration peut être partielle ou totale.

L'invention a également pour objet un procédé de décoloration pour la
25 décoloration des fibres kératiniques humaines préalablement teintées avec au moins un colorant direct, en particulier des cheveux, mettant en œuvre une composition prête à l'emploi pour la décoloration telle que décrite ci dessus.

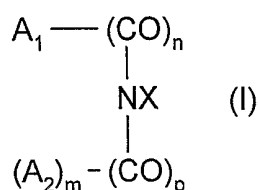
Par médiateur enzymatique, on entend tout composé capable d'augmenter
30 l'activité enzymatique de ladite oxydo-réductase à 4 électrons.

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 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.

5

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



10 dans laquelle :

- A_1 et A_2 , identiques ou différents, représentent :

- 15 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 ;
- 20 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 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 ;

25

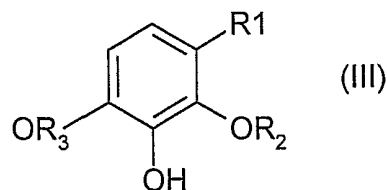
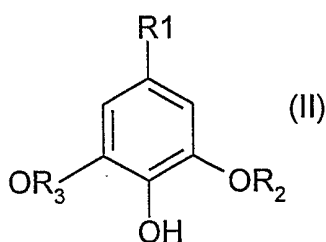
l'atome d'azote du groupement NX pouvant former avec les groupements A_1 -(CO) $_n$ et A_2 -(CO) $_p$ un hétérocycle comprenant de 5 à 18 chaînons, ledit hétérocycle pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1 - C_4 , hydroxyle, phényle, halogène, sulfo, carboxy ou nitro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

- 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.

5 Parmi les médiateurs enzymatiques de formule (I) ci-dessus, on peut 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
10 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
15 3,6-disulfonique, et le 2,4-dinitroso-1,3-dihydroxy-benzène.

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



20 dans lesquelles :

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

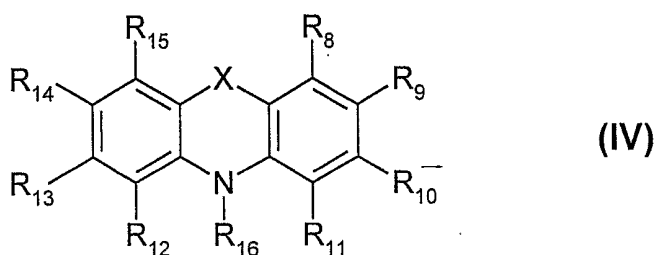
25 radical NR₆R₇ ;

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 .

5 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.

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



dans laquelle :

15 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 ;

20 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 ;

25

deux des substituants R_8 à R_{16} 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 R_8 .

5 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-
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,
15 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).

20

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.

25

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.

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

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.

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.

10 On peut notamment citer les laccases présentes dans les extraits d'Anacardiacees tels que par exemple les extraits de *Magnifera indica*, de *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

15 *Catharethus roseus* ; de *Musa sp.* ; de *Malus pumila* ; de *Gingko biloba* ; de *Monotropa hypopithys* (sucepin), d'*Aesculus sp.* ; d'*Acer pseudoplatanus* ; de *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

20 issues de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola* et de *Rhus vernicifera* 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

25 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 *Trametes versicolor*, de *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de

30 *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, de Coriolus hirsutus, de Ceriporiopsis subvermispora, de Coprinus cinereus, de Panaeolus papilionaceus, de
5 Panaeolus sphinctrinus, de Schizophyllum commune, de Dichomitus squalens, et de leurs variantes.

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

10 L'activité enzymatique des laccases utilisées conformément à l'invention et 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 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
15 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 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
20 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 30°C et à un pH de 5.

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

25

De manière générale, la ou les oxydo-réductases à 4 électrons conformes à 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.

30

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 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.

5

Les fibres kératiniques humaines qui peuvent être décolorées selon le procédé de l'invention sont celles teintes par au moins un colorant direct.

Les colorants directs utilisables sont choisis de préférence parmi les colorants directs nitrés benzéniques, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, neutres, acides ou cationiques, les colorants indigoïdes, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

15

Parmi les colorants directs benzéniques, on peut citer de manière non limitative les composés suivants:

- 1,4-diamino-2-nitrobenzène
- 1-amino-2-nitro-4-(β -hydroxyéthylamino)-benzène
- 20 -1-amino-2-nitro-4-bis(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1,4-bis(β -hydroxyéthylamino)-2-nitro-benzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-(β -hydroxyéthylamino)-benzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-amino-benzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 25 -1-amino-3-méthyl-4- β -hydroxyéthylamino-6-nitro-benzène
- 1-amino-2-nitro-4- β -hydroxyéthylamino-5-chloro-benzène
- 1,2-diamino-4-nitro-benzène
- 1-amino-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitro-benzène
- 1,2-bis-(β -hydroxyéthylamino)-4-nitro-benzène
- 30 -1-amino-2-[tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino]-5-nitro-benzène
- 1-hydroxy-2-amino-5-nitro-benzène
- 1-hydroxy-2-amino-4-nitro-benzène

- 1-hydroxy-3-nitro-4-amino-benzène
- 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitro-benzène
- 1- β -hydroxyéthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitro-benzène
- 1-méthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitro-benzène
- 5 -1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- β,γ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitro-benzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-4- β,γ -dihydroxypropyloxy-2-nitro-benzène
- 1- β,γ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitro-benzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitro-benzène
- 10 -1- β -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitro-benzène
- 1- β -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitro-benzène
- 1-hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitro-benzène
- 1-hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitro-benzène
- 1-hydroxy-6-[bis-(β -hydroxyéthyl)-amino]-3-nitro-benzène
- 15 -1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-benzène
- 1-hydroxy-4- β -hydroxyéthylamino-3-nitro-benzène

Parmi les colorants directs azoïques on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO-95/01772 et EP-714954 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

On peut également citer parmi les colorants directs azoïques, les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3^e édition :

-Disperse Red 17; Acid Yellow 9; Acid Black 1; Basic Red 22; Basic Red 76; Basic Yellow 57; Basic Brown 16; Acid Yellow 36; Acid Orange 7; Acid Red 33; 25 Acid Red 35; Basic Brown 17; Acid Yellow 23; Acid Orange 24; Disperse Black 9.

On peut aussi citer : le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4-[bis-(β -hydroxyéthyl) amino]-benzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

30

Parmi les colorants directs quinoniques on peut citer les colorants suivants :

-Disperse Red 15; Solvent Violet 13; Acid Violet 43; Disperse Violet 1; Disperse Violet 4; Disperse Blue 1; Disperse Violet 8; Disperse Blue 3; Disperse Red 11; Acid Blue 62; Disperse Blue 7; Basic Blue 22; Disperse Violet 15; Basic Blue 99,

5 ainsi que les composés suivants :

-1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxy-anthraquinone

-1-aminopropylamino-4-méthylamino-anthraquinone

-1-aminopropylaminoanthraquinone

-5-β-hydroxyéthyl-1,4-diamino-anthraquinone

10 -2-aminoéthylaminoanthraquinone

-1,4-bis-(β,γ-dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

Parmi les colorants aziniques on peut citer les composés suivants tels que le Basic Blue 17 et le Basic Red 2.

15

Parmi les colorants triarylméthaniques, on peut citer les composés suivants:

-Basic Green 1; Acid blue 9; Basic Violet 3; Basic Violet 14; Basic Blue 7; Acid Violet 49; Basic Blue 26; Acid Blue 7.

20 Parmi les colorants indoaminiques, on peut citer les composés suivants :

-2-β-hydroxyéthylamino-5-[bis-(-4'-hydroxyéthyl)-amino]-anilino-1,4-benzoquinone ;

-2-β-hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)-anilino-1,4-benzoquinone;

-3-N(2'-chloro-4'-hydroxy)-phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone

25 imine;

-3-N(3'-chloro-4'-méthylamino)-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine;

-3-[4'-N-(éthyl,carbamyilméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

30 Parmi les colorants directs naturels, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldehyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la

spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

- 5 Encore plus préférentiellement, on utilisera le procédé de décoloration selon l'invention pour décolorer totalement ou partiellement des cheveux teints par les colorants directs nitrés benzéniques, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques, neutres ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques cationiques et les colorants
10 directs indoaminiques.

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
15 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, 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,
20 ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

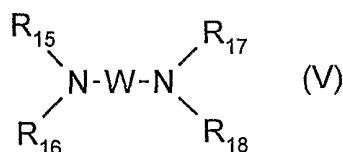
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la
25 composition prête à l'emploi pour la décoloration, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

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-
30 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

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 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.

5

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.

10

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 humaines, et notamment des cheveux. Dans le cas où la composition est stockée telle quelle avant utilisation, elle doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute dégradation prématurée du ou des médiateurs.

15

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 précédemment, pendant un temps suffisant pour dégrader partiellement ou totalement la teinture directe des fibres kératiniques humaines. De façon préférentielle, les fibres sont ensuite rincées, ou éventuellement lavées au shampooing, puis séchées.

20
25

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.

30

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

- 5 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 moins un médiateur que défini précédemment, et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins une
- 10 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.

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

15 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 souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de

20 la demanderesse.

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

25 **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	1,8

société SIGMA.....	
Support de décoloration (*).....	(*)
Eau déminéralisée..... q.s.p.....	100

(*) : Support de décoloration:

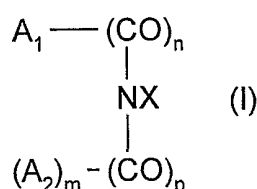
- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination commerciale
 NATROSOL 250 HHR ® par la société AQUALON..... 1,0 g
- 5 - Ethanol à 96° 20,0 g
- 2-méthyl-2-amino-propanol-1q.s..... pH 9,5

10 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 avec une solution à 0,5% de 2-nitro-paraphénylènediamine dans un mélange Eau (90) éthanol (10). Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

La nuance rouge initiale s'est alors considérablement affaiblie.

REVENDICATIONS

1. Composition prête à l'emploi pour la décoloration des fibres kératiniques humaines préalablement teintées par au moins un colorant direct, et en particulier des 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, ladite composition étant exempte de base d'oxydation.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le médiateur enzymatique est choisi parmi les composés de formule (I) suivante et leurs formes tautomères :



dans laquelle :

- A₁ et A₂, identiques ou différents, représentent :
- 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 ;
 - 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 C₁-C₄, halogène, phényle, hydroxyle, ou aralkyle en C₇-C₁₀ ;
 - un radical aromatique comprenant de 6 à 10 chaînons, ledit radical aromatique pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, halogène, sulfo, carboxy, nitro, hydroxyle, ou nitroso ;

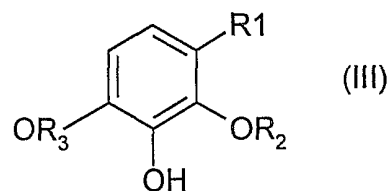
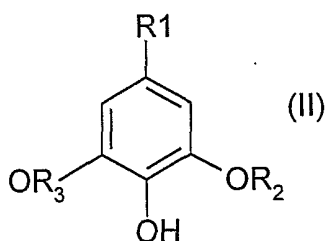
l'atome d'azote du groupement NX pouvant former avec les groupements A₁-(CO)_n et A₂-(CO)_p un hétérocycle comprenant de 5 à 18 chaînons, ledit hétérocycle pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, hydroxyle, phényle, halogène, sulfo, carboxy ou nitro ;

X représente un groupement -OH, =O, =S, →O ou →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.

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 ;

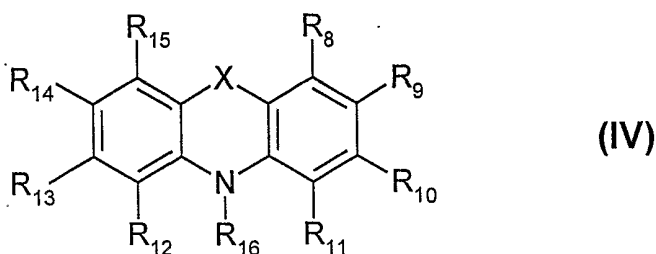
R₄, R₅ indépendamment l'un de l'autre, désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁C₅, un radical alcoxy en C₁C₅ ou un radical NR₆R₇ ;

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 éthylque 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'Anacardiacees ; 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, caracterisee par le fait que la laccase est d'origine fongique ou obtenue par biotechnologie.

10 14. Composition selon la revendication 13, caracterisee 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 Colarius 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 precedentes,
25 caracterisee par le fait que les oxydo-reductases a 4 electrons representent 0,01 a 20 % en poids du poids total de la composition.

16. Composition selon la revendication 15, caracterisee par le fait que la ou les oxydo-reductases a 4 electrons representent 0,1 a 5 % en poids du poids total de
30 la composition.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 a 14, caracterisee par le fait que la quantite 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 épaisissants 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 humaines préalablement teintes par au moins un colorant direct, et en particulier des 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 que le ou les colorants directs sont choisis parmi par les colorants directs nitrés benzéniques, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, neutres, acides ou cationiques, les indigoïdes, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait que le ou les colorants directs sont choisis parmi par les colorants directs nitrés benzéniques, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques, neutres ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques cationiques, et les colorants directs indoaminiques.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, 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.

28. Dispositif à plusieurs compartiments destiné à la décoloration des fibres kératiniques humaines teintes par au moins un colorant direct, et en particulier des cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 27 et au moins un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 27.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR 01/02091

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61K7/135

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 7 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)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 899 212 A (N.H. SORENSEN ET AL.) 4 May 1999 (1999-05-04) the whole document ---	1-28
A	WO 98 40471 A (NOVO NORDISK) 17 September 1998 (1998-09-17) the whole document ---	1-28
A	WO 97 41215 A (NOVO NORDISK) 6 November 1997 (1997-11-06) the whole document ---	1-28
A	GB 2 304 107 A (CIBA) 12 March 1997 (1997-03-12) the whole document ---	1-28
	-/--	



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

9 October 2001

Date of mailing of the international search report

17/10/2001

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

Willekens, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: 1al Application No
PCT/FR 01/02091

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 062 938 A (L'OREAL) 27 December 2000 (2000-12-27) cited in the application the whole document -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int nal Application No

PCT/FR 01/02091

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5899212	A	04-05-1999	AU 3595399	A 29-11-1999
			CN 1300195	T 20-06-2001
			WO 9958013	A1 18-11-1999
			EP 1076494	A1 21-02-2001
WO 9840471	A	17-09-1998	AU 737077	B2 09-08-2001
			AU 6291398	A 29-09-1998
			CN 1250475	T 12-04-2000
			WO 9840471	A1 17-09-1998
			EP 0973875	A1 26-01-2000
			US 6136578	A 24-10-2000
WO 9741215	A	06-11-1997	AU 2635097	A 19-11-1997
			WO 9741215	A1 06-11-1997
			EP 0896618	A1 17-02-1999
			US 2001006636	A1 05-07-2001
GB 2304107	A	12-03-1997	AU 6702296	A 05-03-1997
			WO 9706244	A1 20-02-1997
			EP 0843723	A1 27-05-1998
			JP 11508136	T 21-07-1999
EP 1062938	A	27-12-2000	FR 2794364	A1 08-12-2000
			EP 1062938	A1 27-12-2000
			JP 2001026527	A 30-01-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No
PCT/FR 01/02091

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/135

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 7 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)
WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 899 212 A (N.H. SORENSEN ET AL.) 4 mai 1999 (1999-05-04) le document en entier ---	1-28
A	WO 98 40471 A (NOVO NORDISK) 17 septembre 1998 (1998-09-17) le document en entier ---	1-28
A	WO 97 41215 A (NOVO NORDISK) 6 novembre 1997 (1997-11-06) le document en entier ---	1-28
A	GB 2 304 107 A (CIBA) 12 mars 1997 (1997-03-12) le document en entier ---	1-28
	-/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	*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
E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	*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
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)	*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
O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	*&* document qui fait partie de la même famille de brevets
P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 9 octobre 2001	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/10/2001
--	---

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 Willekens, G
---	---

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De	Internationale No
	PCT/FR 01/02091

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	EP 1 062 938 A (L'OREAL) 27 décembre 2000 (2000-12-27) cité dans la demande le document en entier -----	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De Internationale No
PCT/FR 01/02091

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5899212	A	04-05-1999	AU	3595399 A	29-11-1999
			CN	1300195 T	20-06-2001
			WO	9958013 A1	18-11-1999
			EP	1076494 A1	21-02-2001
WO 9840471	A	17-09-1998	AU	737077 B2	09-08-2001
			AU	6291398 A	29-09-1998
			CN	1250475 T	12-04-2000
			WO	9840471 A1	17-09-1998
			EP	0973875 A1	26-01-2000
			US	6136578 A	24-10-2000
WO 9741215	A	06-11-1997	AU	2635097 A	19-11-1997
			WO	9741215 A1	06-11-1997
			EP	0896618 A1	17-02-1999
			US	2001006636 A1	05-07-2001
GB 2304107	A	12-03-1997	AU	6702296 A	05-03-1997
			WO	9706244 A1	20-02-1997
			EP	0843723 A1	27-05-1998
			JP	11508136 T	21-07-1999
EP 1062938	A	27-12-2000	FR	2794364 A1	08-12-2000
			EP	1062938 A1	27-12-2000
			JP	2001026527 A	30-01-2001