

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504335

(P2004-504335A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl.⁷A 6 1 K 7/135
// C 1 2 N 9/00

F I

A 6 1 K 7/135
C 1 2 N 9/00

テーマコード (参考)

4 B 0 5 0
4 C 0 8 3

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2002-513427 (P2002-513427)	(71) 出願人	391023932 ロレアル LOREAL フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(86) (22) 出願日	平成13年6月29日 (2001.6.29)	(74) 代理人	100109726 弁理士 園田 吉隆
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月21日 (2003.1.21)	(74) 代理人	100101199 弁理士 小林 義教
(86) 国際出願番号	PCT/FR2001/002093	(72) 発明者	ラン, ジェラル フランス国 エフ-95390 サン プ リ, リュ エール, トマ 51ペー
(87) 国際公開番号	W02002/007689	(72) 発明者	ブロス, グレゴリー フランス国 エフ-75011 パリ, パ サージュ デュ シュマン ヴェール 5
(87) 国際公開日	平成14年1月31日 (2002.1.31)	Fターム(参考)	4B050 CC07 DD03 KK03 LL10
(31) 優先権主張番号	00/09621		最終頁に続く
(32) 優先日	平成12年7月21日 (2000.7.21)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

(54) 【発明の名称】 ヒトのケラチン繊維を脱色するための酵素組成物及び脱色方法

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1種の4電子オキシドレダクターゼ型酵素と少なくとも1種の酵素メディエータとを含有する、前もって酸化染料で染色されたヒトのケラチン繊維を脱色するための使用準備が整った組成物に関する。また本発明は前記組成物を使用する脱色方法にも関する。

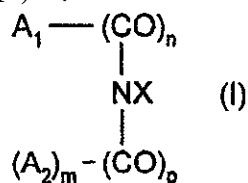
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の 4 電子オキシドレダクターゼ型酵素と少なくとも 1 種の酵素メディエータを含有し、酸化ベースを含有しないことを特徴とする、前もって酸化染料で染色された毛髪等のヒトのケラチン繊維を脱色するための使用準備が整った組成物。

【請求項 2】

酵素メディエータが次の式 (I) :



10

[上式中 :

A_1 及び A_2 は、同一でも異なってもよく :

a) 1 ~ 30 の炭素原子を含む飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状の脂肪族基であって、一又は複数のヒドロキシル、ハロ、スルホ、カルボキシル、ニトロ又はフェニル基で置換されることが可能な脂肪族基 ;

b) 1 ~ 4 のヘテロ原子を含んでなる 5 ~ 10 環員を含む複素環基であって、一又は複数の $C_1 - C_4$ アルキル、ハロ、フェニル、ヒドロキシル又は $C_7 - C_{10}$ アラルキル基で置換されることが可能な複素環基 ;

20

c) 6 ~ 10 環員を含む芳香族基であって、一又は複数の $C_1 - C_4$ アルキル、ハロ、スルホ、カルボキシル、ニトロ、ヒドロキシル又はニトロソ基で置換されることが可能な芳香族基 ;

を表し ;

NX 基の窒素原子が、基 $A_1 - (CO)_n$ 及び $A_2 - (CO)_p$ と共に 5 ~ 18 環員を含む複素環を形成可能で、該複素環は一又は複数の $C_1 - C_4$ アルキル、ヒドロキシル、フェニル、ハロ、スルホ、カルボキシル又はニトロ基で置換されることが可能であり ;

X は基 $-OH$ 、 $=O$ 、 $=S$ 、 $\rightarrow O$ 又は $\rightarrow S$ を表し ;

m 、 n 及び p は同一でも異なってもよく、0 又は 1 に等しい整数である] の化合物及びその互変異性型から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

30

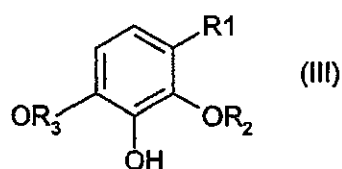
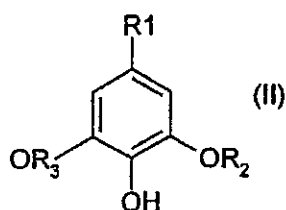
【請求項 3】

式 (I) の酵素メディエータが、ヒドロキシルアミン、 N 、 N -ジプロピルヒドロキシルアミン、 N 、 N -ジイソプロピルヒドロキシルアミン、フェニルヒドロキシルアミン、 N -アセチルヒドロキシルアミン、1-フェニル-1H-1, 2, 3-トリアゾール-1-オキシド、2, 4, 5-トリフェニル-2H-1, 2, 3-トリアゾール-1-オキシド、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールスルホン酸、1-ヒドロキシベンズイミダゾール、 N -ヒドロキシフタルイミド、 N -ヒドロキシスクシンイミド、キノリン- N -オキシド、イソキノリン- N -オキシド、1-ヒドロキシピペリジン、ピオール酸、4-ヒドロキシ-3-ニトロソクマリン、1, 3-ジメチル-5-ニトロソバルビツール酸、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸、2-ニトロソ-1-ナフトール、1-ニトロソ-2-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸及び 2, 4-ジニトロソ-1, 3-ジヒドロキシベンゼンから選択されることを特徴とする請求項 2 に記載の組成物。

40

【請求項 4】

酵素メディエータが、次の式 (II) 又は式 (III) :



[上式中：

R_1 は、基 $CO R_4$ 、 $CH=CHR_4$ 、 $CH=CH-CH=CHR_4$ 、 $CH=CHCOR_4$ 、 $SO_2 R_4$ 又は $PO R_4 R_5$ を表し；

R_4 及び R_5 は互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、 C_1-C_5 アルキル基、 C_1-C_5 アルコキシ基又は基 $NR_6 R_7$ を示し；

R_6 及び R_7 は互いに独立して、水素原子又は C_1-C_5 アルキル基を示し；

R_2 及び R_3 は互いに独立して C_1-C_5 アルキル基を示す]

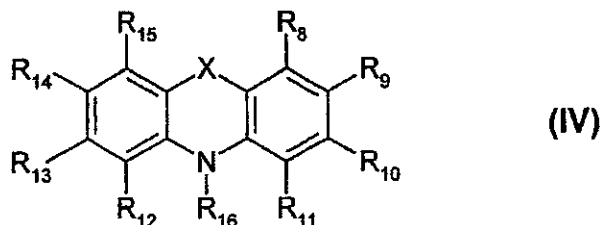
の化合物から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

式 (I I) 及び (I I I) の酵素メディエータが、アセトシリゴン、シリングアルデヒド、シリング酸メチル、シリング酸、シリング酸エチル、シリング酸ブチル、シリング酸ヘキシル、シリング酸オクチル又は 3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメトキシフェニル) アクリル酸エチルから選択されることを特徴とする請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

酵素メディエータが次の式 (I V)：



[上式中：

X は硫黄又は酸素原子を表し；

R_8 ないし R_{16} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル、ホルミル、カルボキシル、カルボキシアルキル、カルバモイル、スルホ、スルホアルキル、スルファモイル、ニトロ、アミノ、フェニル、アルキル、アルコキシ、カルボニルアルキル又はアリールアルキル基を示し、これらの基は一又は複数の置換基 R_{17} で置換可能であり；

R_{17} は、ハロゲン原子又はヒドロキシル、ホルミル、カルボキシル、カルボキシアルキル、カルバモイル、スルホ、スルホアルキル、スルファモイル、ニトロ、アミノ、フェニル、アルキル、アミノアルキル、ピペリジノ、ピペラジニル、ピロリジノ又はアルコキシ基を表し、これらの置換基自体は、必要に応じて、一又は複数の置換基 R_{17} により置換され得るものであり；

置換基 R_8 ないし R_{16} の 2 つは、それらを担持する炭素原子と共に、一又は複数のヘテロ原子を含有していてもよく、一又は複数の置換基 R_8 で置換されていてもよい飽和又は不飽和の環を形成可能である]

の化合物から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記式 (I V) の酵素メディエータが、10-メチルフェノチアジン、10-フェノチアジンプロピオン酸、N-ヒドロキシスクシンイミド-10-フェノチアジンプロピオナート、10-エチル-4-フェノチアジンカルボン酸、10-エチルフェノチアジン、10-プロピルフェノチアジン、10-イソプロピルフェノチアジン、メチル-10-フェノチアジンプロピオナート、10-フェニルフェノチアジン、10-アリルフェノチアジン、10-[3-(4-メチル-1-ピペラジニル)プロピル]フェノチアジン、10-(2-ピロリジノエチル)フェノチアジン、クロルプロマジン、2-クロロ-10-メチル

10

20

30

40

50

フェノチアジン、2-アセチル-10-メチルフェノチアジン、4-カルボキシ-10-フェノチアジン、10-メチルフェノキサジン、10-エチルフェノキサジン、10-フェノキサジンプロピオン酸及び4-カルボキシ-10-フェノキサジンプロピオン酸から選択されることを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項8】

酵素メディエータが、2, 2'-アジノビス(3-アルキルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸)塩から選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

酵素メディエータが、組成物の全重量に対して0.0001重量%～5重量%、好ましくは0.005重量%～0.5重量%であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。 10

【請求項10】

4電子オキシドレダクターゼが、ラッカーゼ類、チロシナーゼ類、カテコール・オキシダーゼ類及びポリフェノール・オキシダーゼ類から選択されることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】

ラッカーゼ類が、植物由来、動物由来、酵母、カビ及び真菌等の真菌由来又は細菌由来であるか、もしくは生物工学により得られたものであることを特徴とする請求項10に記載の組成物。

【請求項12】

ラッカーゼが植物由来で、アナカルジアセア植物；ポドカルパセア植物、ロスマリヌス *off.*；ソラナム・ツベロスム；イリス *sp.*；コフィア *sp.*；ダウクス・カロッタ；ピンカ・マイナー；ベルシア・アメリカーナ；キャサランサス・ロゼウス；ムサ *sp.*；マルス・プミラ；ギンコ・ピロバ；モノトロパ・ヒポピシス（インディアン・パイプ）；アエスキュルス *sp.*；アセル・シュードプラタヌス；プルヌス・ベルシカ及びピスタシア・パラエスティナの抽出物中に存在するラッカーゼから選択されることを特徴とする請求項11に記載の組成物。 20

【請求項13】

ラッカーゼが真菌由来のもの又は生物工学により得られたものであることを特徴とする請求項11に記載の組成物。 30

【請求項14】

ラッカーゼが、ポリポラス・ベルシカラー、リゾクトニア・プラティコラ、ラス・ベルニシフェラ、シタリディウム、ポリポラス・ピンシトゥス、ミセリオフトラ・サーモフィラ、リゾクトニア・ソラニ、ピリキュラリア・オリザエ、トラメテス・ベルシカラー、フォメス・フォメンタリウス、カエトミウム・サーモフィレ、ニューロスボラ・クラッサ、コロリウス・ベルシコル、ボトリティス・シネレア、リジドポルス・リグノサス、フェリヌス・ノキシウス、プリューロータス・オストリータス、アスペルギルス・ニデュランス、ボドスボラ・アンセリナ、アガリクス・ビスポルス、ガノデルマ・ルシドゥム、グロメレラ・シングラタ、ラクタリウス・ピペラトゥス、ルッスラ・デリカ、ヘテロバシディオン・アノサム、テレフォラ・テレストリス、クラドスポリウム・クラドスポリオイデス、セレナ・ユニカラー、コリオルス・ハースタス、セリポリオプシス・サブヴェルミスポラ、コプリヌス・シネレウス、パナエオルス・パピリオナセウス、パナエオルス・スフィンクトリヌス、シゾフィラム・コムネ、ディコミティウス・スクアレンス及びその変異体から得られるラッカーゼから選択されることを特徴とする請求項13に記載の組成物。 40

【請求項15】

4電子オキシドレダクターゼが、組成物の全重量に対して0.01重量%～20重量%であることを特徴とする請求項1ないし14のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項16】

4電子オキシドレダクターゼが、組成物の全重量に対して0.1重量%～5重量%であることを特徴とする請求項15に記載の組成物。 50

【請求項 17】

ラッカーゼの量が、組成物 100 g に対して 0.5～200 L a c u であることを特徴とする請求項 10 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 18】

4～9 の p H を有することを特徴とする請求項 1 ないし 17 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 19】

アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性イオン性の界面活性剤又はそれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性イオン性のポリマー類又はそれらの混合物、無機又は有機の増粘剤、酸化防止剤、本発明の 4 電子オキシドレダクターゼとは異なる酵素、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、揮発性又は非揮発性で変性又は未変性のシリコーン類、皮膜形成剤、セラミド類、防腐剤及び乳白剤から選択される一又は複数のアジュバントをさらに含有していることを特徴とする請求項 1 ないし 18 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

【請求項 20】

少なくとも 1 種のペルオキシダーゼ及び／又は 2 電子オキシドレダクターゼ及びその可能な補因子をさらに含有することを特徴とする請求項 19 に記載の組成物。

【請求項 21】

前もって酸化染料で染色された毛髪等のヒトのケラチン繊維を脱色する方法において、請求項 1 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の組成物を室温と 80℃の間の塗布温度で、繊維の色調を部分的又は全体的に劣化させるのに十分な時間、該繊維に適用することを特徴とする方法。

20

【請求項 22】

塗布温度が 35℃～50℃であることを特徴とする請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

脱色に必要な時間が 1 分～60 分であることを特徴とする請求項 21 又は 22 に記載の方法。

【請求項 24】

脱色に必要な時間が 5 分～30 分であることを特徴とする請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

一方では、請求項 2 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の酵素メディエータを脱色に適した媒体中に含有する組成物（A）と、他方では脱色に適した媒体中に少なくとも 1 種の 4 電子オキシドレダクターゼ型酵素を含有する組成物（B）を別個に保存し、ケラチン繊維に適用する前の使用時にこれら組成物を互いに混合することからなる第 1 工程を含むことを特徴とする請求項 21 ないし 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 26】

請求項 25 に記載の組成物（A）を収容する少なくとも 1 つの第 1 の区画と、請求項 25 に記載の組成物（B）を収容する少なくとも 1 つの第 2 の区画を含んでなることを特徴とする、酸化染料で染色された毛髪等のヒトのケラチン繊維を脱色するための多区画脱色具。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも 1 種の 4 電子オキシドレダクターゼ型酵素と少なくとも 1 種の酵素メディエータを含有し、前もって酸化染料で染色されたヒトのケラチン繊維、特に毛髪を脱色するための使用準備が整った組成物、並びにこの組成物を使用する脱色方法に関する。

【0002】

酸化染料先駆物質、すなわち酸化ベースとカップラーである酸化染料を含有する染色用組成物で、毛髪等のヒトのケラチン繊維を染色することが知られている。

50

酸化染料先駆物質、特にオルトー又はパラフェニレンジアミン類、オルトー又はパラアミノフェノール類、及び複素環ベース類が酸化ベースとして知られている。これらの酸化染料先駆物質、すなわち酸化ベースは酸化物質と組み合わせられて、酸化縮合プロセスにより、着色した化合物及び染料を生じうる無色か弱く着色した化合物である。

【0003】

欧州特許出願第1062938号では、酸化ベースと4電子オキシドレダクターゼ型の酵素酸化剤との混合物を使用する酸化染色方法により、ケラチン繊維を染色することが推奨されている。

また、これらの酸化ベースをカップラー又は調色剤と組み合わせることにより、酸化ベースにより得られる色調を変化させることができることも知られており、後者は特に、芳香族のメタージアミン類、メタージアミノフェノール類、メタージフェノール類及びある種の複素環化合物から特に選択される。

酸化ベース及びカップラーに使用される様々な分子により、広範囲の色調を得ることが可能になる。

【0004】

しかしながら、このようにして毛髪に付与された色調を部分的又は全体的に変化させたい、又はこの着色を取り除きたいといった種々の理由により、毛髪に形成された色素を部分的又は全体的に破壊することが望まれている。

この脱色は、酸化系又は還元系を使用するプロセスを介して実施される。しかしながら、これらの種々のプロセスには、ケラチン繊維に損傷を与え、特に脆弱化させるといった欠点がある。

よって、より穏和な条件下で脱色処理を実施することが、まさに必要とされている。

【0005】

本出願人は、全く驚くべきことに、また予想しないことに、少なくとも1種の4電子オキシドレダクターゼ型酵素と少なくとも1種の酵素メディエータを含有する組成物を使用することにより、前もって酸化染料で染色されたヒトのケラチン繊維、特に毛髪を部分的又は全体的に脱色可能であることを見出した。このようにして得られた脱色結果は、ケラチン繊維をあまり劣化させることなく、均一で均質なものであった。

この発見が本発明の基礎である。

【0006】

よって本発明の第1の主題は、少なくとも1種の4電子オキシドレダクターゼ型酵素と少なくとも1種の酵素メディエータを含有し、酸化ベースを含有しないことを特徴とする、前もって酸化染料で染色されたヒトのケラチン繊維、特に毛髪を脱色するための使用準備が整った組成物にある。

前記脱色は、部分的又は全体的になされ得る。

また本発明の主題は、上述した使用準備が整った脱色用組成物を使用する、前もって酸化染料で染色されたヒトのケラチン繊維、特に毛髪を脱色するための方法にある。

【0007】

「酵素メディエータ」なる用語は、前記4電子オキシドレダクターゼの酵素活性を増加可能な任意の化合物を意味する。

本発明の目的において、「使用準備が整った組成物」なる表現は、未変化の形態でケラチン繊維に適用することを意図した組成物、すなわち使用前に未変化の形態で保管可能であるか、又は2又はそれ以上の組成物、例えば少なくとも1種の4電子オキシドレダクターゼと他の少なくとも1種の酵素メディエータを含有する組成物を即座に混合することにより得られるものを意味する。

【0008】

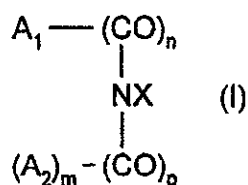
本発明において、酵素メディエータは次の式(I)：

10

20

30

40



[上式中：

— A_1 及び A_2 は、同一でも異なってもよく：

a) 1～30の炭素原子を含む飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状の脂肪族基であって、該脂肪族基が一又は複数のヒドロキシル、ハロ、スルホ、カルボキシル、ニトロ又はフェニル基で置換されることが可能なもの；

b) 1～4のヘテロ原子を含んでなる5～10環員を含む複素環基であって、該複素環基が一又は複数の $C_1 - C_4$ アルキル、ハロ、フェニル、ヒドロキシル又は $C_7 - C_{10}$ アラルキル基で置換されることが可能なもの；

c) 6～10環員を含む芳香族基であって、該芳香族基が一又は複数の $C_1 - C_4$ アルキル、ハロ、スルホ、カルボキシル、ニトロ、ヒドロキシル又はニトロソ基で置換されることが可能なもの；

を表し；

NX 基の窒素原子は基 $A_1 - (CO)_n$ 及び $A_2 - (CO)_p$ と共に5～18環員を含む複素環を形成可能で、該複素環は一又は複数の $C_1 - C_4$ アルキル、ヒドロキシル、フェニル、ハロ、スルホ、カルボキシル又はニトロ基で置換されることが可能であり；

— X は基 $-OH$ 、 $=O$ 、 $=S$ 、 $\rightarrow O$ 又は $\rightarrow S$ を表し；

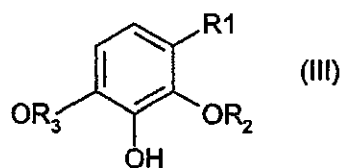
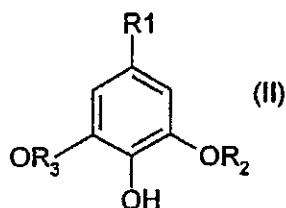
— m 、 n 及び p は同一でも異なってもよく、0又は1に等しい整数である] の化合物及びその可能な互変異性型から選択される。

【0009】

上述の式 (I) の酵素メディエータとしては、特に、ヒドロキシルアミン、 N 、 N -ジプロピルヒドロキシルアミン、 N 、 N -ジイソプロピルヒドロキシルアミン、フェニルヒドロキシルアミン、 N -アセチルヒドロキシルアミン、1-フェニル-1H-1, 2, 3-トリアゾール-1-オキシド、2, 4, 5-トリフェニル-2H-1, 2, 3-トリアゾール-1-オキシド、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールスルホン酸、1-ヒドロキシベンズイミダゾール、 N -ヒドロキシフタルイミド、 N -ヒドロキシスクシンイミド、キノリン- N -オキシド、イソキノリン- N -オキシド、1-ヒドロキシピペリジン、ピオール酸、4-ヒドロキシ-3-ニトロソクマリン、1, 3-ジメチル-5-ニトロソバルビツール酸、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール-4-スルホン酸、2-ニトロソ-1-ナフトール、1-ニトロソ-2-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸及び2, 4-ジニトロソ-1, 3-ジヒドロキシベンゼンを挙げるができる。

【0010】

本発明において、酵素メディエータは次の式 (II) 又は式 (III)：



[上式中：

R_1 は、基 $CO R_4$ 、 $CH=CHR_4$ 、 $CH=CH-CH=CHR_4$ 、 $CH=CHCOR_4$ 、 $SO_2 R_4$ 又は $PO R_4 R_5$ を表し；

R_4 及び R_5 は互いに独立して、水素原子、ヒドロキシル基、 $C_1 - C_5$ アルキル基、 $C_1 - C_5$ アルコキシ基又は基 $NR_6 R_7$ を示し；

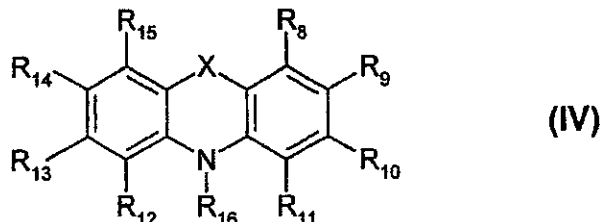
R_6 及び R_7 は互いに独立して、水素原子又は $C_1 - C_5$ アルキル基を示し；

R₂ 及び R₃ は互いに独立して C₁ - C₅ アルキル基を示す]
の化合物から選択してもよい。

上述した式 (I I) 及び (I I I) の酵素メディエータとしては、特にアセトシリングン (acetosyringone)、シリングアルデヒド、シリング酸メチル、シリング酸、シリング酸エチル、シリング酸ブチル、シリング酸ヘキシル、シリング酸オクチル又は 3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメトキシフェニル) アクリル酸エチルを挙げることができる。

【0011】

本発明において、酵素メディエータは次の式 (I V) :



10

[上式中:

Xは硫黄又は酸素原子を表し;

R₈ ないし R₁₆ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル、ホルミル、カルボキシル、カルボキシアルキル、カルバモイル、スルホ、スルホアルキル、スルファモイル、ニトロ、アミノ、フェニル、アルキル、アルコキシ、カルボニルアルキル又はアリールアルキル基を示し、これらの基は一又は複数の置換基 R₁₇ で置換可能であり; R₁₇ は、ハロゲン原子又はヒドロキシル、ホルミル、カルボキシル、カルボキシアルキル、カルバモイル、スルホ、スルホアルキル、スルファモイル、ニトロ、アミノ、フェニル、アルキル、アミノアルキル、ピペリジノ、ピペラジニル、ピロリジノ又はアルコキシ基を表し、これらの置換基自体は、必要に応じて、一又は複数の置換基 R₁₇ により置換され得るものであり;

20

置換基 R₈ ないし R₁₆ の2つは、それらを担持する炭素原子と共に、一又は複数のヘテロ原子を含有していてもよく、一又は複数の置換基 R₈ で置換されていてもよい飽和又は不飽和の環を形成可能である]

の化合物から選択してもよい。

30

【0012】

上述した式 (I V) の酵素メディエータとしては、10-メチルフェノチアジン、10-フェノチアジンプロピオン酸、N-ヒドロキシスクシンイミド-10-フェノチアジンプロピオナート、10-エチル-4-フェノチアジンカルボン酸、10-エチルフェノチアジン、10-プロピルフェノチアジン、10-イソプロピルフェノチアジン、メチル-10-フェノチアジンプロピオナート、10-フェニルフェノチアジン、10-アリルフェノチアジン、10-[3-(4-メチル-1-ピペラジニル)プロピル]フェノチアジン、10-(2-ピロリジノエチル)フェノチアジン、クロルプロマジン、2-クロロ-10-メチルフェノチアジン、2-アセチル-10-メチルフェノチアジン、4-カルボキシ-10-フェノチアジン、10-メチルフェノキサジン、10-エチルフェノキサジン、10-フェノキサジンプロピオン酸及び4-カルボキシ-10-フェノキサジンプロピオン酸を挙げることができる。

40

また、酵素メディエータとして、2, 2'-アジノビス(3-アルキルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸)塩、例えば2, 2'-アジノビス(3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸)の二アンモニウム塩を使用することもできる。

本発明の組成物に使用される酵素メディエータ(類)は、組成物の全重量に対して約0.0001重量%~5重量%、好ましくはこの重量に対して約0.005重量%~0.5重量%である。

【0013】

本発明の組成物において使用される4電子オキシドレダクターゼ(類)は、特に、ラッカ

50

ーゼ類、チロシナーゼ類、カテコール・オキシダーゼ類及びポリフェノール・オキシダーゼ類から選ぶことができる。

本発明の特定の好ましい一実施態様において、4電子オキシドレダクターゼ（類）はラッカーゼ類から選択される。

これらのラッカーゼ類は、特に植物由来、動物由来、真菌由来（酵母、カビ及び真菌）又は細菌由来のラッカーゼ類から選択され、由来する生物は単又は多細胞であってよい。ラッカーゼ類はまた生物工学により得ることができる。

【0014】

本発明において使用することができる植物由来のラッカーゼ類としては、仏国特許出願公開第2694018号に示されているような、クロロフィル合成を行う植物により産生されるラッカーゼ類を挙げることができる。 10

特に、アナカルジアセア (*Anacardiaceae*: ウルシ科) 植物の抽出物、例えばマグニフェラ・インディカ (*Magnifera indica*)、シュナス・モレ (*Schinus molle*) 又はプレイオジニウム・ティモリエンス (*Pleiogonium timoriense*) の抽出物；ポドカルパセア (*Podocarpaceae*: マキ科) 植物；ロスマリヌス *off.* (*Rosmarinus off.*: ローズマリー (マンネンロウ))；ソラヌム・ツベロスム (*Solanum tuberosum*: ジャガイモ)；イリス *sp.* (*Iris sp.*: アヤメ科の種)；コフィア *sp.* (*Coffea sp.*: コーヒーノキの種)；ダウクス・カロッタ (*Daucus carota*: ニンジン)；ビンカ・マイナー (*Vinca minor*: ヒメツルニチニチソウ)；ペルシア・アメリカーナ (*Persea americana*: アボカド)；キャサランサス・ロゼウス (*Catharanthus roseus*)；ムサ *sp.* (*Musa sp.*: バナナ)；マルス・プミラ (*Malus pumila*)；ギンコ・ビロバ (*Ginkgo biloba*: イチョウ)；モノトロパ・ヒポピシス (*Monotropa hypopithys* (インディアン・パイプ: *Indian pipe*)): イチャクソウ科シャクジョウソウ属)、アエスキュルス *sp.* (*Aesculus sp.*: トチノキ科の種)；アセア・シュードプラタヌス (*Acer pseudoplatanus*: 西洋カジカエデ)；プルヌス・ペルシカ (*Prunus persica*: モモ) 及びピスタシア・パラエスティナ (*Pistacia palaestina*) の抽出物を 20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370
380
390
400
410
420
430
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
640
650
660
670
680
690
700
710
720
730
740
750
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
1060
1070
1080
1090
1100
1110
1120
1130
1140
1150
1160
1170
1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550
1560
1570
1580
1590
1600
1610
1620
1630
1640
1650
1660
1670
1680
1690
1700
1710
1720
1730
1740
1750
1760
1770
1780
1790
1800
1810
1820
1830
1840
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
2030
2040
2050
2060
2070
2080
2090
2100
2110
2120
2130
2140
2150
2160
2170
2180
2190
2200
2210
2220
2230
2240
2250
2260
2270
2280
2290
2300
2310
2320
2330
2340
2350
2360
2370
2380
2390
2400
2410
2420
2430
2440
2450
2460
2470
2480
2490
2500
2510
2520
2530
2540
2550
2560
2570
2580
2590
2600
2610
2620
2630
2640
2650
2660
2670
2680
2690
2700
2710
2720
2730
2740
2750
2760
2770
2780
2790
2800
2810
2820
2830
2840
2850
2860
2870
2880
2890
2900
2910
2920
2930
2940
2950
2960
2970
2980
2990
3000
3010
3020
3030
3040
3050
3060
3070
3080
3090
3100
3110
3120
3130
3140
3150
3160
3170
3180
3190
3200
3210
3220
3230
3240
3250
3260
3270
3280
3290
3300
3310
3320
3330
3340
3350
3360
3370
3380
3390
3400
3410
3420
3430
3440
3450
3460
3470
3480
3490
3500
3510
3520
3530
3540
3550
3560
3570
3580
3590
3600
3610
3620
3630
3640
3650
3660
3670
3680
3690
3700
3710
3720
3730
3740
3750
3760
3770
3780
3790
3800
3810
3820
3830
3840
3850
3860
3870
3880
3890
3900
3910
3920
3930
3940
3950
3960
3970
3980
3990
4000
4010
4020
4030
4040
4050
4060
4070
4080
4090
4100
4110
4120
4130
4140
4150
4160
4170
4180
4190
4200
4210
4220
4230
4240
4250
4260
4270
4280
4290
4300
4310
4320
4330
4340
4350
4360
4370
4380
4390
4400
4410
4420
4430
4440
4450
4460
4470
4480
4490
4500
4510
4520
4530
4540
4550
4560
4570
4580
4590
4600
4610
4620
4630
4640
4650
4660
4670
4680
4690
4700
4710
4720
4730
4740
4750
4760
4770
4780
4790
4800
4810
4820
4830
4840
4850
4860
4870
4880
4890
4900
4910
4920
4930
4940
4950
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
5030
5040
5050
5060
5070
5080
5090
5100
5110
5120
5130
5140
5150
5160
5170
5180
5190
5200
5210
5220
5230
5240
5250
5260
5270
5280
5290
5300
5310
5320
5330
5340
5350
5360
5370
5380
5390
5400
5410
5420
5430
5440
5450
5460
5470
5480
5490
5500
5510
5520
5530
5540
5550
5560
5570
5580
5590
5600
5610
5620
5630
5640
5650
5660
5670
5680
5690
5700
5710
5720
5730
5740
5750
5760
5770
5780
5790
5800
5810
5820
5830
5840
5850
5860
5870
5880
5890
5900
5910
5920
5930
5940
5950
5960
5970
5980
5990
6000
6010
6020
6030
6040
6050
6060
6070
6080
6090
6100
6110
6120
6130
6140
6150
6160
6170
6180
6190
6200
6210
6220
6230
6240
6250
6260
6270
6280
6290
6300
6310
6320
6330
6340
6350
6360
6370
6380
6390
6400
6410
6420
6430
6440
6450
6460
6470
6480
6490
6500
6510
6520
6530
6540
6550
6560
6570
6580
6590
6600
6610
6620
6630
6640
6650
6660
6670
6680
6690
6700
6710
6720
6730
6740
6750
6760
6770
6780
6790
6800
6810
6820
6830
6840
6850
6860
6870
6880
6890
6900
6910
6920
6930
6940
6950
6960
6970
6980
6990
7000
7010
7020
7030
7040
7050
7060
7070
7080
7090
7100
7110
7120
7130
7140
7150
7160
7170
7180
7190
7200
7210
7220
7230
7240
7250
7260
7270
7280
7290
7300
7310
7320
7330
7340
7350
7360
7370
7380
7390
7400
7410
7420
7430
7440
7450
7460
7470
7480
7490
7500
7510
7520
7530
7540
7550
7560
7570
7580
7590
7600
7610
7620
7630
7640
7650
7660
7670
7680
7690
7700
7710
7720
7730
7740
7750
7760
7770
7780
7790
7800
7810
7820
7830
7840
7850
7860
7870
7880
7890
7900
7910
7920
7930
7940
7950
7960
7970
7980
7990
8000
8010
8020
8030
8040
8050
8060
8070
8080
8090
8100
8110
8120
8130
8140
8150
8160
8170
8180
8190
8200
8210
8220
8230
8240
8250
8260
8270
8280
8290
8300
8310
8320
8330
8340
8350
8360
8370
8380
8390
8400
8410
8420
8430
8440
8450
8460
8470
8480
8490
8500
8510
8520
8530
8540
8550
8560
8570
8580
8590
8600
8610
8620
8630
8640
8650
8660
8670
8680
8690
8700
8710
8720
8730
8740
8750
8760
8770
8780
8790
8800
8810
8820
8830
8840
8850
8860
8870
8880
8890
8900
8910
8920
8930
8940
8950
8960
8970
8980
8990
9000
9010
9020
9030
9040
9050
9060
9070
9080
9090
9100
9110
9120
9130
9140
9150
9160
9170
9180
9190
9200
9210
9220
9230
9240
9250
9260
9270
9280
9290
9300
9310
9320
9330
9340
9350
9360
9370
9380
9390
9400
9410
9420
9430
9440
9450
9460
9470
9480
9490
9500
9510
9520
9530
9540
9550
9560
9570
9580
9590
9600
9610
9620
9630
9640
9650
9660
9670
9680
9690
9700
9710
9720
9730
9740
9750
9760
9770
9780
9790
9800
9810
9820
9830
9840
9850
9860
9870
9880
9890
9900
9910
9920
9930
9940
9950
9960
9970
9980
9990
10000

【0015】

本発明において使用することができる生物工学により得てもよい真菌由来のラッカーゼ類は、例えば、仏国特許出願公開第2112549号及び欧州特許出願公開第504005号に示されているように、ポリポラス・ベルシカラー (*Polyporus versicolor*)、リゾクトニア・プラティコラ (*Rhizoctonia praticola*) 及びウルシ (ラス・ベルニシフェラ: *Rhus vernicifera*) から得られたラッカーゼ (類)；その内容が本記載の主要部分を形成する国際公開95/07988号、国際公開95/33836号、国際公開95/33837号、国際公開96/00290号、国際公開97/19998号及び国際公開97/19999号に記載されたラッカーゼ類、例えばシタリディウム (*Scytalidium*)、ポリポラス・ピンシトウス (*Polyporus pinsitus*)、ミセリオフトラ・サーモフィラ (*Myceliophthora thermophila*)、リゾクトニア・ソラニ (*Rhizoctonia solani*)、ピリキュラリア・オリザエ (*Pyricularia oryzae*) 及びその変異体から得られるラッカーゼ (類) を挙げることができる。また、トラメテス・ベルシカラー (*Trametes versicolor*)、フォメス・フォメンタリウス (*Fomes fomentarius*)、カエトミウム・サーモフィレ (*Chaetomium thermophile*)、ニューロスポラ・クラッサ (*Neurospora crassa*)、コロリウス・ベルシコル (*Colorius versicol*)、ボトリティス・シネレア (*Botrytis cinerea*)、リジドボルス・リグノサス (*Rigidoporus lignosus*)、フェリ 40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370
380
390
400
410
420
430
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
640
650
660
670
680
690
700
710
720
730
740
750
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
1060
1070
1080
1090
1100
1110
1120
1130
1140
1150
1160
1170
1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550
1560
1570
1580
1590
1600
1610
1620
1630
1640
1650
1660
1670
1680
1690
1700
1710
1720
1730
1740
1750
1760
1770
1780
1790
1800
1810
1820
1830
1840
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
2030
2040
2050
2060
2070
2080
2090
2100
2110
2120
2130
2140
2150
2160
2170
2180
2190
2200
2210
2220
2230
2240
2250
2260
2270
2280
2290
2300
2310
2320
2330
2340
2350
2360
2370
2380
2390
2400
2410
2420
2430
2440
2450
2460
2470
2480
2490
2500
2510
2520
2530
2540
2550
2560
2570
2580
2590
2600
2610
2620
2630
2640
2650
2660
2670
2680
2690
2700
2710
2720
2730
2740
2750
2760
2770
2780
2790
2800
2810
2820
2830
2840
2850
2860
2870
2880
2890
2900
2910
2920
2930
2940
2950
2960
2970
2980
2990
3000
3010
3020
3030
3040
3050
3060
3070
3080
3090
3100
3110
3120
3130
3140
3150
3160
3170
3180
3190
3200
3210
3220
3230
3240
3250
3260
3270
3280
3290
3300
3310
3320
3330
3340
3350
3360
3370
3380
3390
3400
3410
3420
3430
3440
3450
3460
3470
3480
3490
3500
3510
3520
3530
3540
3550
3560
3570
3580
3590
3600
3610
3620
3630
3640
3650
3660
3670
3680
3690
3700
3710
3720
3730
3740
3750
3760
3770
3780
3790
3800
3810
3820
3830
3840
3850
3860
3870
3880
3890
3900
3910
3920
3930
3940
3950
3960
3970
3980
3990
4000
4010
4020
4030
4040
4050
4060
4070
4080
4090
4100
4110
4120
4130
4140
4150
4160
4170
4180
4190
4200
4210
4220
4230
4240
4250
4260
4270
4280
4290
4300
4310
4320
4330
4340
4350
4360
4370
4380
4390
4400
4410
4420
4430
4440
4450
4460
4470
4480
4490
4500
4510
4520
4530
4540
4550
4560
4570
4580
4590
4600
4610
4620
4630
4640
4650
4660
4670
4680
4690
4700
4710
4720
4730
4740
4750
4760
4770
4780
4790
4800
4810
4820
4830
4840
4850
4860
4870
4880
4890
4900
4910
4920
4930
4940
4950
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
5030
5040
5050
5060
5070
5080
5090
5100
5110
5120
5130
5140
5150
5160
5170
5180
5190
5200
5210
5220
5230
5240
5250
5260
5270
5280
5290
5300
5310
5320
5330
5340
5350
5360
5370
5380
5390
5400
5410
5420
5430
5440
5450
5460
5470
5480
5490
5500
5510
5520
5530
5540
5550
5560
5570
5580
5590
5600
5610
5620
5630
5640
5650
5660
5670
5680
5690
5700
5710
5720
5730
5740
5750
5760
5770
5780
5790
5800
5810
5820
5830
5840
5850
5860
5870
5880
5890
5900
5910
5920
5930
5940
5950
5960
5970
5980
5990
6000
6010
6020
6030
6040
6050
6060
6070
6080
6090
6100
6110
6120
6130
6140
6150
6160
6170
6180
6190
6200
6210
6220
6230
6240
6250
6260
6270
6280
6290
6300
6310
6320
6330
6340
6350
6360
6370
6380
6390
6400
6410
6420
6430
6440
6450
6460
6470
6480
6490
6500
6510
6520
6530
6540
6550
6560
6570
6580
6590
6600
6610
6620
6630
6640
6650
6660
6670
6680
6690
6700
6710
6720
6730
6740
6750
6760
6770
6780
6790
6800
6810
6820
6830
6840
6850
6860
6870
6880
6890
6900
6910
6920
6930
6940
6950
6960
6970
6980
6990
7000
7010
7020
7030
7040
7050
7060
7070
7080
7090
7100
7110
7120
7130
7140
7150
7160
7170
7180
7190
7200
7210
7220
7230
7240
7250
7260
7270
7280
7290
7300
7310
7320
7330
7340
7350
7360
7370
7380
7390
7400
7410
7420
7430
7440
7450
7460
7470
7480
7490
7500
7510
7520
7530
7540
7550
7560
7570
7580
7590
7600
7610
7620
7630
7640
7650
7660
7670
7680
7690
7700
7710
7720
7730
7740
7750
7760
7770
7780
7790
7800
7810
7820
7830
7840
7850
7860
7870
7880
7890
7900
7910
7920
7930
7940
7950
7960
7970
7980
7990
8000
8010
8020
8030
8040
8050
8060
8070
8080
8090
8100
8110
8120
8130
8140
8150
8160
8170
8180
8190
8200
8210
8220
8230
8240
8250
8260
8270
8280
8290
8300
8310
8320
8330
8340
8350
8360

ヌス・ノキシウス (*Phellinus noxius*)、プルーロータス・オストリータス (*Pleurotus ostreatus*)、アスペルギルス・ニデュランス (*Aspergillus nidulans*)、ポドスポラ・アンセリナ (*Podospora anserina*)、アガリクス・ビスポルス (*Agaricus bisporus*)、ガノデルマ・ルシドゥム (*Ganoderma lucidum*)、グロメラ・シングラタ (*Glomerella cingulata*)、ラクタリウス・ピペラトゥス (*Lactarius piperatus*)、ルッスラ・デリカ (*Russula delicata*)、ヘテロバシディオン・アノサム (*Heterobasidium anosum*)、テレフォラ・テレストリス (*Thelephora terrestris*)、クラドスポリウム・クラドスポリオイデス (*Cladosporium cladosporioides*)、セレナ・ユニカラー (*Cerrena unicolor*)、コリオルス・ハースタス (*Coriolus hirsutus*)、セリポリオプシス・サブヴェルミスポラ (*Ceriporiopsis subvermispora*)、コプリヌス・シネレウス (*Coprinus cinereus*)、パナエオルス・パピリオナセウス (*Panaeolus papilionaceus*)、パナエオルス・スフィンクトリヌス (*Panaeolus sphinctrinus*)、シゾフィラム・コムネ (*Schizophyllum commune*)、ディコミティウス・スクアレンス (*Dichomitius squaleus*) 及びその変異体から得られるラッカーゼ (類) を挙げることができる。

生物工学により得られてもよい真菌由来のラッカーゼ類がより好適に選択される。

【0016】

本発明において使用され、その基質としてシリンガルダジン (*syringaldazine*) を有するラッカーゼ類の酵素活性は、好気性条件下でのシリンガルダジンの酸化により定義することができる。1 Lacu 単位は、30℃の温度と pH 5.5 で 1 分当り 1 mmol のシリンガルダジンの転換を触媒する酵素量に対応する。1 U 単位は 30℃及び pH 6.5 で基質としてシリンガルダジンを使用して 530 nm の波長で 1 分当り 0.001 のデルタ吸光係数をつくりだす酵素量に対応する。本発明において使用されるラッカーゼ類の酵素活性はまたパラフェニレンジアミンの酸化により定義することもできる。1 ulac 単位は、30℃、pH 5 で基質としてパラフェニレンジアミン (64 mM) を使用して 496.5 nm の波長で 1 分当り 0.001 のデルタ吸光係数をつくりだす酵素量に対応する。

本発明において、酵素活性は好ましくは ulac 単位で決定される。

一般に、本発明に係る 4 電子オキシドレダクターゼ (類) は、組成物の全重量に対して約 0.01 重量%~20 重量%、さらに好ましくはこの重量に対して約 0.1 重量%~5 重量%である。

特に、一又は複数のラッカーゼ類が使用される場合、本発明の組成物中に存在するラッカーゼ (類) の量は、使用されるラッカーゼ (類) の種類の関数として変わりうる。好ましくは、ラッカーゼ (類) の量は、組成物 100 g 当り約 0.5~200 Lacu (すなわち、およそ $10000 \sim 4 \times 10^6$ U 単位あるいは約 $20 \sim 2 \times 10^6$ ulac 単位) である。

【0017】

本発明の方法で脱色されるヒトのケラチン繊維は、少なくとも 1 種の酸化染料、好ましくは少なくとも 1 種の酸化ベースで予め染色されているものである。

好ましくは、この酸化ベースは、パラフェニレンジアミン及びアミン官能基の一つ及び/又はベンゼン環に置換がなされたその誘導体、パラアミノフェノール及びアミン官能基及び/又はベンゼン環に置換がなされたその誘導体、複ベース類 (*double bases*)、オルトアミノフェノール類、オルトフェニレンジアミン類及び複素環ベース類から選択される。

【0018】

本発明において酸化ベースとして使用可能な複素環ベース類としては、特にピリジン誘導

体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体を挙げることができる。これら全ての化合物は、遊離の形態、又は酸付加塩類の形態で使用され得る。

より好ましくは、本発明の方法で脱色されるヒトのケラチン繊維は少なくとも1種の酸化ベース及び少なくとも1種のカップラーで染色されている。

カップラーとしては、特にメターアミノフェノール類、メターフェニレンジアミン類、メタージフェノール類及び複素環カップラー類、例えばインドール誘導体、インドリン誘導体、ナフタレン誘導体、セサモール誘導体とその誘導体、ピリジン誘導体、ピラゾロトリアゾール誘導体とピラズロン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

一般的に、酸化ベース及びカップラーの酸付加塩類は、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から特に選択される。

10

【0019】

本発明に係る使用準備が整った脱色用組成物に対する脱色に適した媒体（又は支持体）は、一般に、水、又は水に十分には溶解しない化合物を溶解させるための少なくとも1種の有機溶媒と水との混合物からなる。挙げることができる有機溶媒は、例えば、 $C_1 - C_4$ アルカノール類、例えばエタノール及びイソプロパノール；グリセロール；グリコール類及びグリコールエーテル類、例えば2-ブトキシエタノール；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル及びモノメチルエーテル、並びに芳香族アルコール類、例えばベンジルアルコール又はフェノキシエタノール、これらの類似物及び混合物である。

溶媒は、使用準備が整った脱色用組成物の全重量に対して、好ましくは約1～40重量%、さらに好ましくは約5～30重量%の割合で存在せしめることができる。

20

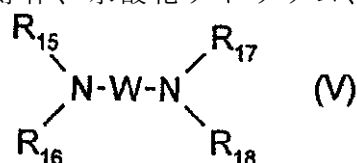
【0020】

本発明に係る使用準備が整った脱色用組成物のpHは、4電子オキシドレダクターゼの酵素活性が十分であるように選択される。これは、一般に約3～11、好ましくは約4～9である。これは、ケラチン繊維の染色において通常使用される酸性化剤又は塩基性化剤で、所望の値に調節することができる。

酸性化剤としては、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸類、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸又は乳酸、及びスルホン酸類を挙げることができる。

塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ性炭酸塩類、アルカノールアミン類、例えばモノー、ジー及びトリエタノールアミン、2-メチル-2-アミノ-1-プロパノール及びそれらの誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び次の式(V)：

30



[ここで、Wは、 $C_1 - C_4$ アルキル基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり； R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は同一でも異なってもよく、水素原子又は $C_1 - C_4$ アルキル又は $C_1 - C_4$ ヒドロキシアルキル基を表す]

40

【0021】

また、本発明に係る使用準備が整った脱色用組成物は、従来より毛髪脱色用組成物に使用されている様々なアジュバント類、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性イオン性の界面活性剤又はそれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性イオン性のポリマー類又はそれらの混合物、無機又は有機の増粘剤、酸化防止剤、本発明において使用される4電子オキシドレダクターゼとは異なる酵素、例えばその可能な補因子を伴うペルオキシダーゼ及び／又は2電子オキシドレダクターゼ、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、コンディショナー、例えば揮発性又は非揮発性で変性又は未変性のシリコーン類、皮膜形成剤、セラミド類、防腐剤及び

50

乳白剤をさらに含有してもよい。

言うまでもなく、当業者であれば、本発明に係る使用準備が整った脱色用組成物に固有の有利な特性が、考えられる添加により悪影響を全く受けないか、実質的には受けないように留意しながら、この又はこれらの任意の相補的な化合物（類）を選択するであろう。

【0022】

本発明に係る使用準備が整った脱色用組成物は、種々の形態、例えば、場合によっては加圧されていてもよい、液体、クリーム又はゲルの形態、又はヒトのケラチン繊維、特に毛髪を脱色するのに適した任意の他の形態であってよい。組成物が使用前に未変化の形態で保管される場合は、メディエータ（類）の時期尚早の劣化を避けるように、酸素ガスを含有しないようにしなければならない。

10

【0023】

脱色方法において、上述した少なくとも1種の使用準備が整った脱色用組成物を、室温と80℃の間の塗布温度で、ヒトのケラチン繊維において酸化染色により得られた着色を部分的又は全体的に劣化させるのに十分な時間の間、繊維に適用する。好ましくは、繊維をついで洗い流し、場合によってはシャンプーで洗浄し、ついで乾燥させる。

塗布温度は好ましくは室温と60℃の間、さらに好ましくは35℃～50℃である。

ケラチン繊維を脱色するのに必要な時間は、一般に1～60分、より厳密には5分～30分である。

【0024】

本発明の特定の一実施態様では、前記方法は、一方では、上述の少なくとも1種のメディエータを脱色に適した媒体中に含有する組成物（A）と、他方では脱色に適した媒体中に少なくとも1種の4電子オキシドレダクターゼ型酵素を含有する組成物（B）を別個に保存し、ケラチン繊維に混合物を適用する前の使用時にこれらを互いに混合することからなる第1工程を含むものである。

20

【0025】

本発明の他の主題は、本発明の多区画脱色具又は「キット」もしくは任意の他の多区画包装システムで、少なくとも第1の区画が上述した組成物（A）を収容し、少なくとも第2の区画が上述した組成物（B）を収容するものにある。本出願人名義の仏国特許第2586913号に記載されているもののよう、これらの脱色具には、毛髪に所望の混合物を塗布するための手段を備えることができる。

30

【0026】

次の実施例は本発明を例証するものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

（実施例）

次の使用準備が整った脱色用組成物を調製した（含有量はグラム）

組成物	
1-ヒドロキシベンゾトリアゾール[式(III)の酵素メディエータ]	0.1
シグマ社(Sigma)から販売されている 180 単位/mg のウルシ(Rhus vernicifera)のラッカーゼ	1.8
脱色用支持体(*)	(*)
脱塩水	計 100

40

（＊）：脱色用支持体：

－アクアロン社(Aqualon)からナトロソール
(Natrosol) 250 HHR (登録商標)の商
品名で販売されているヒドロキシエチル
セルロース

1. 0 g

－96°エタノール

20. 0 g

－2－メチル－2－アミノ－1－プロパノール

pHを9. 5にする量

上述した使用準備が整った脱色用組成物を、前もってマジレル(Majirel)酸化染

50

料でダークブロンドの色調に染色された90%の白髪を有するナチュラルなグレイの毛髪の束に、30℃の温度で30分間適用した。ついで毛髪をすすぎ、標準的なシャンプーで洗浄し、ついで乾燥させた。

このようにすることで、ダークブロンドの色調はかなり弱くなった。

【国際公開パンフレット】

(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 02/07689 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/135(74) Mandataire : MISZPUTEN, Laurent, L'Oréal/D.P.L. 6,
rue Bertrand Sincholle, F-92585 Cléchy Cedex (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02093(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, DP, EC, EE, ES, FI, GB, GR, GU, HK, HN,
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,
TH, TJ, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(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 :
06/09621 21 juillet 2000 (21.07.2000) FR(84) États désignés (régionaux) : brevet AR(BO) (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SI, 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, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Dépositant (pour tous les États désignés sauf l'US) :
L'OREAL, [FR/FR], 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs : et

(75) Inventeurs/Déposants (pour l'US seulement) : LANG,
Gérard [FR/FR], 51B, rue R. Thomas, F-95290 Saint Prix
(FR), PLOS, Grégory [FR/FR], 5, passage du Chemin
Vert, F-75011 Paris (FR).En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 02/07689 A1

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

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'ENZYMES POUR LA DECOLORATION DES FIBRES KERATINIQUES HUMAINES
ET PROCÉDÉ DE DECOLORATION(57) Abstract: The invention concerns a ready-to-use composition for bleaching human keratinous fibres previously dyed with
oxidation dyes, comprising at least a d electron the 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 pré-
cédemment teintées avec des colorants d'oxydation, en particulier des cheveux, comprenant au moins une enzyme de type oxydo réduc-
tase à d électrons, et au moins un médiateur enzymatique, ainsi que le procédé de décoloration mettant en oeuvre cette composition.

WO 02/07689

PCT/FR01/02093

**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 d'oxydation, 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 ladite composition.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques humaines et en particulier les cheveux avec des compositions tinctoriales contenant des colorants d'oxydation qui sont des précurseurs de colorant d'oxydation ou bases d'oxydation et des coupleurs.
- Les précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou
- 15 paraphénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des bases hétérocycliques, sont généralement appelés bases d'oxydation. Ces précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, lorsqu'ils sont associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance à des composés colorés et colorants, par
- 20 un processus de condensation oxydative.
- Dans la demande de brevet EP- 1062 938, on a préconisé de teindre les fibres kératiniques par un procédé de teinture d'oxydation en utilisant un mélange de bases d'oxydation et d'oxydant enzymatique de type oxydo-réductase à 4 électrons.
- 25 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 méta-aminophénols, les métadiphénols et certains composés
- 30 hétérocycliques.

WO 02/07689

2

PCT/FR01/02093

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.

- Cependant pour des raisons diverses, telles que le souhait de moduler
5 partiellement ou totalement la nuance ainsi conférée à la chevelure ou le
souhait d'éliminer cette coloration, on peut être amené à vouloir détruire
partiellement ou totalement les pigments ainsi formés dans le cheveu.
Cette décoloration a été jusqu'ici effectuée via des procédés mettant en œuvre
des systèmes oxydants ou réducteurs. Ces différents procédés ont cependant
10 le défaut d'altérer les fibres kératiniques en les rendant notamment plus
fragiles.
Il existe donc un réel besoin d'effectuer un traitement décolorant dans des
conditions plus douces.

- 15 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir de façon inattendue et tout
à fait surprenante, qu'il est possible de décolorer partiellement ou totalement
des fibres kératiniques humaines préalablement teintées avec des colorants
d'oxydation et en particulier des cheveux, en utilisant une composition
comprenant au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 4 électrons, et au
20 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.

- 25 L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi pour la
décoloration des fibres kératiniques humaines préalablement teintées avec des
colorants d'oxydation, 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
30 base d'oxydation.
Ladite décoloration peut être partielle ou totale.

WO 02/07689

3

PCT/FR01/02093

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

5

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

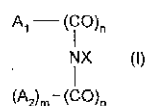
Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de l'invention, une composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter de

10

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.

15

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



dans laquelle :

20

- A_1 et A_2 , identiques ou différents, représentent :

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

25

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 C₁-C₄, halogène, phényle, hydroxyle, ou aralkyle en C₇-C₁₀;

- 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 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, identiques ou différents, sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1.

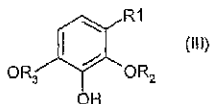
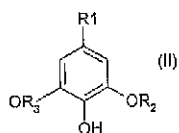
- 15 Parmi les médiateurs enzymatiques de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer l'hydroxylamine, la N,N-dipropyl-hydroxylamine, la N,N-diisopropyl-hydroxylamine, la phényl-hydroxylamine, la N-acétyl hydroxylamine, le 1-phényl-1H-1,2,3-triazole-1-oxyde, le 2,4,5-triphényl-2H-1,2,3-triazol-1-oxyde, le 1-hydroxy-benzotriazole, l'acide 1-hydroxy benzotriazole sulfonique, le 1-hydroxy-benzimidazole, le N-hydroxy-phthalimide, 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.

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

WO 02/07689

5

PCT/FR01/02093



dans lesquelles :

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

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

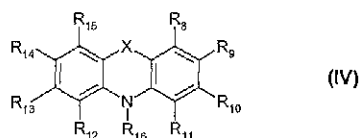
R₆, R₇ indépendamment l'un de l'autre, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁C₅ ;

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

Parmi les médiateurs enzymatiques de formules (II) et (III) ci-dessus, on peut notamment citer l'acétosyringone, le syringaldéhyde, le méthylsyringate, l'acide syringique, l'éthylsyringate, le butylsyringate, l'hexylsyringate, l'octylsyringate ou

15 l'ester éthylique de l'acide 3-(4-hydroxy-3,5-diméthoxyphényl)-acrylique.

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



20

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

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

WO 02/07689

7

PCT/FR01/02093

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.

5

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.

- 10 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.

15

- 20 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-2 604 018.

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 *Catharethus roseus* ; de *Musa sp.* ; de *Malus pumila* ; de *Ginkgo biloba* ; de *Monotropa hypopithys* (sucepin), d'*Aesculus sp.* ; d'*Acer pseudoplatanus* ; de *Prunus persica* et de *Pistacia palaestina*.

30

Parmi les laccases d'origine fongique, éventuellement obtenues par biotechnologie, utilisables selon l'invention, on peut citer la ou les laccases

WO 02/07689

8

PCT/FR01/02093

- 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
- 5 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 oryzae*, et leurs variantes. On peut également citer la ou les laccases issues de *Trametes versicolor*, de *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de
- 10 *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 delicata*, d'*Heterobasidion annosum*, de *Thelephora terrestris*, de *Cladosporium*
- 15 *cladosporioides*, de *Cerrena unicolor*, de *Coriolus hirsutus*, de *Ceriporiopsis subvernisporea*, de *Coprinus cinereus*, de *Panaeolus papilionaceus*, de *Panaeolus sphinctrinus*, de *Schizophyllum commune*, de *Dichomitius squalens*, et de leurs variantes.
- 20 On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine fongique, éventuellement obtenues par biotechnologie.
- L'activité enzymatique des laccases utilisées conformément à l'invention et ayant la syringaldazine parmi leurs substrats peut être définie à partir de l'oxydation de la syringaldazine en condition aérobie. L'unité Lacu correspond à
- 25 la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1 mmole de syringaldazine par minute à un pH de 5,5 et à une température de 30°C. L'unité U correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde de 530 nm, en utilisant la syringaldazine comme substrat, à 30°C et à un pH de 6,5. L'activité enzymatique des laccases utilisées selon
- 30 l'invention peut aussi être définie à partir de l'oxydation de la paraphénylènediamine. L'unité ulac correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde

WO 02/07689

9

PCT/FR01/02093

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.

5

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.

10

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 $2 \cdot 10^8$ unités ulac) pour 100 g de composition.

15

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

20

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

25

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

30

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

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

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

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

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

- 30 Le pH de la composition prête à l'emploi pour la décoloration, conforme à l'invention, est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de l'oxydo-réductase à 4 électrons soit suffisante. Il est généralement compris entre 3 et

WO 02/07689

II

PCT/FR01/02093

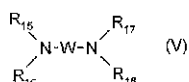
11 environ, et de préférence entre 4 et 9 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

5 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.

10

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)

15 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.

20

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

25

30

WO 02/07689

12

PCT/FR01/02093

avec leurs éventuels cofacteurs, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition prête à l'emploi pour la décoloration, conforme à l'invention, ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

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

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

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

Le temps suffisant au développement de la décoloration des fibres kératiniques est généralement compris entre 1 et 60 minutes et encore plus précisément 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 <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités / mg vendue par la	1,8

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

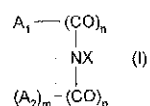
(*) : Support de décoloration:

- 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-1 q.s..... pH 9,5

- La composition prête à l'emploi pour la décoloration décrite ci-dessus a été appliquée pendant 30 minutes à une température de 30°C sur des mèches de
- 10 cheveux gris naturels à 90 % de blancs préalablement teints au moyen d'une teinture d'oxydation MAJIREL nuance blond foncé. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.
- La nuance blond foncé s'est alors considérablement affaiblie.

REVENDICATIONS

1. Composition prête à l'emploi pour la décoloration des fibres kératiniques humaines préalablement teintes avec des colorants d'oxydation, 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 :

- 15 A_1 et A_2 , identiques ou différents, représentent :
- a) un radical aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ledit radical aliphatique pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, halogène, sulfo, carboxy, nitro ou phényle ;
 - b) un radical hétérocyclique comprenant de 1 à 4 hétéroatomes et de 5 à 10 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 ;

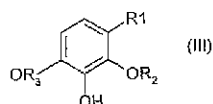
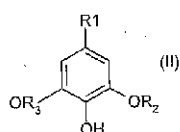
l'atome d'azote du groupement NX pouvant former avec les groupements $A_1-(CO)_n$ et $A_2-(CO)_p$ un hétérocycle comprenant de 5 à 18 chaînons, ledit hétérocycle pouvant être ou non substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en

- 30 C_1-C_4 , hydroxyle, phényle, halogène, sulfo, carboxy ou nitro ;
- X représente un groupement $-OH$, $=O$, $=S$, $\rightarrow O$ ou $\rightarrow S$;

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

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

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 ;

WO 02/07689

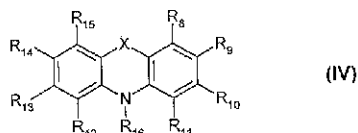
17

PCT/FR01/02093

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

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

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



dans laquelle :

X représente un atome de soufre ou d'oxygène ;

- 15 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 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 la 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

WO 02/07689

19

PCT/FR01/02093

- 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 Ginkgo biloba ; de Monotropa hypopitys (sucepin), d'Aesculus sp. ; d'Acer pseudoplatanus ; de Prunus persica et de Pistacia palaestina.

13. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la laccase est d'origine fongique ou obtenue par biotechnologie.
- 10 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la laccase est choisie parmi celles issues de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola, de Rhus vernicifera, de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophora thermophila, de Rhizoctonia solani, de Pyricularia orizae, de Trametes versicolor, de Fomes fomentarius, de Chaetomium thermophile, de 15 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'Heterobasidium annosum, de Thelephora terrestris, de Cladosporium cladosporioides, de Cerrena unicolor, 20 de Coriolus hirsutus, de Ceriporiopsis subvernisporea, de Coprinus cinereus, de Panaeolus papilionaceus, de Panaeolus sphinctrinus, de Schizophyllum commune, de Dichomitus squalens, et de leurs variantes.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 25 caractérisée par le fait que les oxydo-réductases à 4 électrons représentent 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition.
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 4 électrons représentent 0,1 à 5 % en poids du poids total de 30 la composition.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait que la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200 Lacu pour 100 g de composition.

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

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que le temps suffisant au développement de la décoloration est compris entre 5 et 30 minutes.
25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un médiateur enzymatique tel que défini à l'une quelconque des revendications 2 à 8, et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 4 électrons, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
26. Dispositif à plusieurs compartiments destiné à la décoloration des fibres kératiniques humaines teintées par des colorants d'oxydation 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 25 et au moins un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 25.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PC1/rR 01/02093
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/135		
According to International Patent Classification (IPC) or in 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 said documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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. SORESEN ET AL.) 4 May 1999 (1999-05-04) the whole document	1-26
A	WO 98 40471 A (NOVO NORDISK) 17 September 1998 (1998-09-17) the whole document	1-26
A	WO 97 41215 A (NOVO NORDISK) 6 November 1997 (1997-11-06) the whole document	1-26
A	GB 2 304 107 A (CIBA) 12 March 1997 (1997-03-12) 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, e.g., 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 substantiate 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 October 2001		Date of mailing of the international search report 29/10/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5518 Patentplan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2000, Telex 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Authorized officer Willekens, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nat Application No
PC17/R 01/02093

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 -----	1-26

Form PCT/ISA/210 (continued on second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PC1 / R 01/02093

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
			JP 2001514513 T 11-09-2001
WO 9741215	A	06-11-1997	US 6136578 A 24-10-2000
			AU 2635097 A 19-11-1997
			WO 9741215 A1 06-11-1997
			EP 0896618 A1 17-02-1999
GB 2304107	A	12-03-1997	US 2001006636 A1 05-07-2001
			AU 6702296 A 05-03-1997
			WO 9706244 A1 20-02-1997
			EP 0843723 A1 27-05-1998
EP 1062938	A	27-12-2000	JP 11508136 T 21-07-1999
			FR 2794354 A1 08-12-2000
			EP 1062938 A1 27-12-2000
			JP 2001026527 A 30-01-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2002)

Desig International No
PC: IFR 01/02093

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 manuelle classifiée (système de classification ainsi des symboles de classement) CIB 7 A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans le mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Date de données électroniques consultées au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, ni si réalisable, l'adresse de redirection utilisée) 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. SORESEN ET AL.) 4 mai 1999 (1999-05-04) le document en entier	1-26
A	WO 98 40471 A (NOVO NORDISK) 17 septembre 1998 (1998-09-17) le document en entier	1-26
A	WO 97 41215 A (NOVO NORDISK) 6 novembre 1997 (1997-11-06) le document en entier	1-26
A	GB 2 304 107 A (CIBA) 12 mars 1997 (1997-03-12) le document en entier	1-26
		--- --/--
☒	Vous la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en entête
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document considéré 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 "I" document pouvant jouer un double rôle une revendication de priorité ou qui peut déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'évidence) "O" document ne relevant ni d'une divulgation orale, ni un usage, ni 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 publiée après la date de dépôt international ou la date de priorité et s'appuyant pas à l'état de la technique pertinent, mais cela pour comprendre le principe ou la théorie sous-jacente la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent. Il n'est pas revendiqué ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré solement "Y" document particulièrement pertinent: l'inventeur leur revendication 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 "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expiration du présent rapport de recherche internationale	
19 octobre 2001	29/10/2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentenshuis 2 NL - 2280 HN The Hague Tel (+31-70) 340-2040, Tlx: 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-2016	Fondationnaire autorisé Willekens, G	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dep. Internationale No
PC 1/FR 01/02093

Ouvrage DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie	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	1-26

Formulaire PCT/ISA/210 (partie de la demande) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE				Don Internationale No	
Renseignements relatifs		Membres de familles de brevets		PCI/FR 01/02093	
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	
			JP 2001514513 T	11-09-2001	
WO 9741215	A	06-11-1997	US 6136578 A	24-10-2000	
			AU 2635097 A	19-11-1997	
			WO 9741215 A1	06-11-1997	
			EP 0896618 A1	17-02-1999	
GB 2304107	A	12-03-1997	US 2001006636 A1	05-07-2001	
			AU 6702296 A	05-03-1997	
			WO 9706244 A1	20-02-1997	
			EP 0843723 A1	27-05-1998	
EP 1062938	A	27-12-2000	JP 11508136 T	21-07-1999	
			FR 2794364 A1	08-12-2000	
			EP 1062938 A1	27-12-2000	
			JP 2001026527 A	30-01-2001	

Formulaire PCT/ISA211 (Formule familles de brevets) (Juillet 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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

Fターム(参考) 4C083 AC102 AC471 AC472 AC542 AC851 AD282 AD471 AD472 CC35 DD06
DD47 EE27