PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets 7 : A61K 7/13, 7/06

A1

(11) Numéro de publication internationale: **WO 00/57848**

(43) Date de publication internationale: 5 octobre 2000 (05.10.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00456

(22) Date de dépôt international: 24 février 2000 (24.02.00)

(30) Données relatives à la priorité:
99/03829 26 mars 1999 (26.03.99) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F–75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant *(US seulement)*: PLOS, Grégory [FR/FR]; 3, rue Sextius Michel, F–75015 Paris (FR).

(74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F–75008 Paris (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, 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, 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, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, 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), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: OXIDATION DYEING METHOD USING N–ACETYLCYSTEINE AS A REDUCING AGENT AND LACCASE AS AN OXIDATING AGENT

(54) Titre: PROCEDE DE TEINTURE D'OXYDATION UTILISANT LA N–ACETYLCYSTEINE A TITRE D'AGENT REDUCTEUR ET UNE LACCASE A TITRE D'AGENT OXYDANT

(57) Abstract

The present invention relates to a method for dyeing keratin fibers especially human keratin fibers such as hair, characterized in that it consists in the following: a dyeing composition (A) is applied to the fibers, whereby said dyeing composition contains at least one oxidation dye precursor in an appropriate medium and optionally one or several couplers in addition to N–acetylcysteine as a reducing agent; the color is revealed in the presence of air in an alkaline, neutral or acidic medium with the aid of laccase, whereby said laccase is incorporated into composition (A) or composition (B); compositions (A) and (B) are immediately mixed before use or applied successively to keratin fibers.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste: à appliquer sur les fibres une composition de teinture (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et, éventuellement, un ou plusieurs coupleurs et à titre d'agent réducteur de la N–acétylcystéine, et à révéler en présence d'air la couleur en milieu alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une laccase, celle–ci étant incorporée dans la composition (A) ou dans une composition (B), les compositions (A et B) étant mélangées immédiatement avant l'emploi ou appliquées l'une après l'autre sur les fibres kératiniques.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

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

Procédé de teinture d'oxydation utilisant la N-acétylcystéine à titre d'agent réducteur et une laccase à titre d'agent oxydant

La présente invention concerne un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en oeuvre des compositions comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation, éventuellement, un ou plusieurs coupleurs, et de la N-acétylcystéine comme agent réducteur, et au moins une laccase à titre d'agent oxydant.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les cheveux, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des bases hétérocycliques.

Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'un agent oxydant. L'agent oxydant utilisé est généralement le peroxyde d'hydrogène. La formation des composés colorés résulte, soit d'une condensation des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, ou "coupleurs", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et qui sont représentés plus particulièrement par des méta-phénylène-diamines, des méta-aminophénols et des méta-diphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par "les bases d'oxydation" et, d'autre part, par les "coupleurs",

permet l'obtention d'une palette riche en coloris.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tel que des systèmes enzymatiques. Ainsi, il a déjà été proposé dans le brevet US 3,251,742, la demande de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO 95/07998, WO 95/33836, WO 95/33837, WO 96/00290, WO 97/19998 et WO 97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions comprenant au moins un colorant d'oxydation en association avec des enzymes du type laccases, lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. En effet, il a été observé que l'eau oxygénée pouvait provoquer une dégradation de la fibre capillaire, et, en outre, une attaque partielle de la mélanine du cheveu, ce qui conduit à l'éclaircissement de la fibre.

Pour pouvoir conserver les précurseurs de colorants d'oxydation et les coupleurs, il est nécessaire de les associer à un réducteur.

Cependant, la demanderesse a constaté que ces réducteurs freinent généralement la montée des colorants sur les fibres, ce qui se traduit par des nuances moins lumineuses et des colorations moins puissantes.

Pour obtenir une chromaticité équivalente, il est alors nécessaire d'utiliser des quantités plus importantes de colorants.

De plus, de nombreux réducteurs utilisés jusqu'à présent, possèdent une action inhibitrice de l'activité de la laccase.

Après d'importantes recherches effectuées dans ce domaine, la demanderesse vient de découvrir que l'utilisation de N-acétylcystéine comme agent réducteur quand une laccase est utilisée comme agent oxydant permettait de résoudre les problèmes ci-dessus mentionnés.

En effet, il a été constaté que la N-acétylcystéine n'inhibait pas l'activité de la laccase; de plus, il a été constaté de façon surprenante que le mélange ainsi produit ne freinait pas la montée des colorants d'oxydation sur les cheveux.

Ces compositions donnent par ailleurs naissance à des nuances plus chromatiques (plus lumineuses) et à des colorations plus puissantes par rapport à des compositions équivalentes contenant des réducteurs et des agents oxydants habituels.

Les colorations obtenues présentent par ailleurs une bonne résistance à la transpiration, à la lumière et aux shampooings.

L'invention permet également de diminuer la quantité de matières actives colorantes utilisées dans les compositions de teinture par rapport aux techniques classiques et connues de l'art antérieur.

La présente invention a ainsi pour objet l'utilisation de N-acétyl-cystéine à titre d'agent réducteur et d'une laccase à titre d'agent oxydant pour la teinture oxydative.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant:

- à appliquer sur les fibres une composition de teinture (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et, éventuellement, un ou plusieurs coupleurs et à titre d'agent réducteur, de la N-acétylcystéine, et
- à révéler en présence d'air la couleur en milieu alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une laccase à titre d'agent oxydant, la laccase étant incorporée dans la composition (A), dans ce cas stockée à l'abri de l'air, ou dans une composition (B), les compositions (A) et (B) étant dans ce second cas mélangées immédiatement avant l'emploi ou appliquées l'une après l'autre sur les fibres kératiniques.

Dans un mode préféré de l'invention, la N-acétylcystéine est présente dans des proportions de 0,005 à 2% par rapport au poids total de la composition (A), et plus préférentiellement encore de 0,01 à 0,25%.

La ou les laccases utilisées dans le procédé conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique (levures, moisissures, champignons) ou d'origine bactérienne, les organismes d'origine pouvant être mono ou pluricellulaires. Elles peuvent être obtenues par biotechnologie.

Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles qu'indiquées dans la demande FR-A-2 694 018 comme celles que l'on retrouve dans les extraits des Anacardiacées tels que par exemple les extraits de Magnifera Indica,

Schinus molle ou Pleiogynium timoriense, dans les extraits des Podocarpacées, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carrota, de Vinca minor, Persea americana, Catharenthus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepin), Aesculus sp., Acer pseudoplatanus, Prunus persica, Pistacia palaestina.

Parmi les laccases d'origine fongique éventuellement obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer la ou les laccases issues de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola et de Rhus vernicifera comme indiquées dans les demandes FR-A-2 112 549 et EP-A-504005; celles décrites dans les demandes de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO 96/00290, WO97/19998 et WO 97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description comme par exemple celles issues de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophtora thermophila, de Rhizoctonia solani, de Pyricularia orizae, ou leurs variantes. On peut aussi citer celles issues de Tramates versicolor, de Fomes fomentarius, de Chaetomium thermophile, de Neurospora crassa, de Coriolus versicol, de Botrytis cinerea, de Rigidoporus lignosus, de Phellinus noxius, de Pleurotus ostreatus, d'Aspergillus nidulans, de Podospora anserina, d'Agaricus bisporus, de Ganoderma lucidum, de Glomerella cingulata, de Lactarius piperatus, de Russula delica, d'Heterobasidion annosum, de Thelephora terrestris, de Cladosporium cladosporioides, de Cerrena unicolor, de Coriolus hirsutus, de Ceriporiopsis subvermispora, de Coprinus cinereus, de Panaeolus papilionaceus, de Panaeolus sphinctrinus, de Schizophyllum commune, de Dichomitius squalens et de leurs variantes.

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

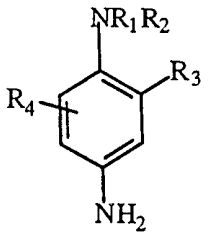
L'activité enzymatique des laccases de l'invention ayant la syringaldazine parmi leurs substrats peut être définie à partir de l'oxydation de la syringaldazine en condition aérobie. L'unité lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1mmole de syringaldazine par minute à pH 5,5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

L'activité enzymatique des laccases de l'invention peut aussi être définie à partir de l'oxydation de la paraphénylènediamine. L'unité ulac correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance à 496,5nm de 0,001 par minute en utilisant la paraphénylènediamine comme substrat (64 mM) à 30°C et à pH 5.

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

Les quantités de laccase utilisées dans les compositions de l'invention varieront en fonction de la nature de la laccase choisie. De façon préférentielle, elles varieront de 0,5 à 3000 lacu, ou de 1000 à 6.10^7 unités u; ou de 20 à 3.10^6 unités ulac pour 100g de composition appliquée sur les cheveux.

Les précurseurs de colorants d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisis parmi ceux classiquement connus en teinture d'oxydation. On peut citer notamment les ortho-phénylènediamines, les para-phénylènediamines de formule (I) suivante et les sels d'addition d'un acide de ces composés



(I)

dans laquelle

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_{1-4}, monohydroxyalkyle en C_{1-4}, polyhydroxyalkyle en C_{2-4} ou 4'-amino-phényle,

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_{1-4}, monohydroxyalkyle en C_{1-4} ou polyhydroxyalkyle en C_{2-4},

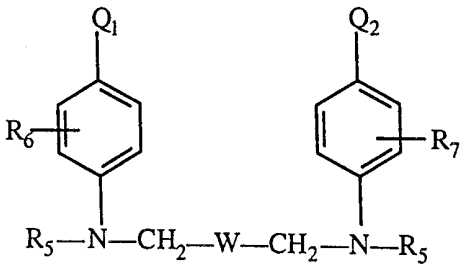
R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_{1-4}, sulfo, carboxy, mono-hydroxyalkyle en C_{1-4} ou hydroxyalcoxy en C_{1-4},

R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_{1-4}.

Parmi les para-phénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut citer en particulier la para-phénylènediamine, la para-toluylènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl-para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl-para-phénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthylaniline, la N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 4-amino-N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-3-méthyl-aniline, la 4-amino-3-chloro-N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-aniline, la 2-β-hydroxyéthyl-para-phénylènediamine, la 2-fluoro-para-phénylènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylène, la N-(β-hydroxypropyl)-para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-para-phénylènediamine, la N-éthyl-N-β-hydroxy-éthyl)-para-phénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-para-phénylènediamine, la N-phényl-para-phénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy-para-phénylènediamine et les sels d'addition d'acide de ces composés.

Parmi les para-phénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la para-phénylènediamine, la para-toluylènediamine, la 2-isopropyl-para-phénylènediamine, la 2-β-hydroxy-éthyl-para-phénylèndiamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy-para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl-para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl-para-phénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-para-phénylènediamine, la 2-chloro-para-phénylènediamine et les sels d'addition d'acide de ces composés.

- les bis-phénylalkylènediamines de formule (II) :



(II)

dans laquelle

Q_1 et Q_2, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_8 dans lequel R_8 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_{1-4},

R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_{1-4}, monohydroxyalkyle en C_{1-4}, polyhydroxyalkyle en C_{2-4} ou aminoalkyle en C_{1-4} dont le groupe amino peut être substitué,

R_6 et R_7, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C_{1-4},

W représente un radical choisi dans le groupe formé par les radicaux suivants :

$-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m$; $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m-$ et $-(CH_2)_m-N(CH_3)-(CH_2)_m-$;

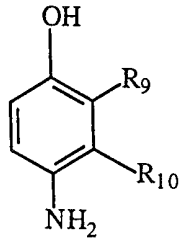
dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement, et les sels d'addition d'acide de tels composés.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut citer en particulier le N,N'-bis(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-aminophényl)-1,3-diamino-2-propanol, la N,N'-bis(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-aminophényl)-éthylènediamine, la N,N'-bis(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-amino-phényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(4-méthylaminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4-amino-phényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(éthyl)-N,N'-bis(4-amino-3-

méthylphényl)-éthylènediamine, et les sels d'addition d'acide de ces composés.

On recommande en particulier parmi ces bis-phénylalkylène-diamines de formule (II) le N,N'-bis(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis(4'-amino-phényl)-1,3-diamino-2-propanol ou l'un de ses sels d'addition d'un acide.

- les para-aminophénols répondant à la formule (III) :



(III)

dans laquelle

R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_{1-4}, monohydroxyalkyle en C_{1-4}, (alcoxy en C_{1-4})-(alkyle en C_{1-4}) ou amino-alkyle en C_{1-4}, ou hydroxy(alkyle en C_{1-4})-aminoalkyle en C_{1-4});

R_{10}, représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C_{1-4}, monohydroxyalkyle en C_{1-4}, polyhydroxyalkyle en C_{2-4}, aminoalkyle en C_{1-4}, cyano(alkyle en C_{1-4}) ou (alcoxy en C_{1-4})-(alkyle en C_{1-4}), et les sels d'addition d'acide de tels composés,

avec la réserve qu'au moins un des radicaux R_9 ou R_{10} représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut citer notamment le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-(β-hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et les sels d'addition d'acide de ces composés.

- les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente invention sont notamment choisis parmi le 2-

aminophénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthylbenzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthylbenzène, le 5-acétamido-2-aminophénol et les sels d'addition d'acide de ces composés;

- les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente invention sont notamment choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques et les sels d'addition d'acide de ces composés.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB-1 026 978 et GB-1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine et les sels d'addition d'acide de tels composés.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer en particulier les composés décrits par exemple dans le brevet allemand DE-2 359 399 ou les brevets japonais JP-88-169 571, comme la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6,-triaminopyrimidine et les sels d'addition d'acide de tels composés.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE-3 843 892, DE-4 133 957 et demandes de brevet WO-94/08969 et WO-94/08970 comme le 4,5-diamino-1-méthylpyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole et les sels d'addition d'acide de ces composés.

Selon l'invention, le ou les précurseurs de colorants d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition (A) et encore mieux de 0,005 à 6 % en poids environ.

Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des méta-phénylènediamines, des méta-aminophénols et des méta-diphénols (résorcinols), les dérivés mono- ou polyhydroxylés du naphtalène, le sésamol et ses dérivés et des composés hétérocycliques tels que, par exemple, les coupleurs indoliques, les coupleurs indoliniques, les coupleurs pyridiniques et les sels d'addition d'acide de tels composés.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-aminophénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy-2-

méthylbenzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxybenzène, le 1-(β-hydroxyéthoxy)-2,4-diaminobenzène, le 2-amino-4-(β-hydroxyéthylamino)-1-méthoxybenzène, le 1,3-diaminobenzène, le 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthylindole, la 6-hydroxyindoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine, la 1-H-3-méthylpyrazol-5-one, la 1-phényl-3-méthyl-pyrazol-5-one et les sels d'addition d'acide de tels composés.

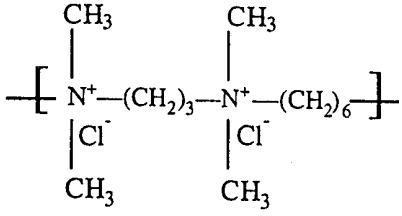
Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence d'environ 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition (A), et en particulier d'environ 0,005 à 5 % en poids.

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

La composition (A) peut contenir, en plus des précurseurs de colorants d'oxydation définis ci-dessus et des éventuels coupleurs associés, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques.

La composition (A) et/ou la composition (B) peuvent en outre contenir au moins un polymère substantif cationique ou amphotère tel que ceux définis dans EP-A-0 673 641, parmi lesquels on préfère avantageusement mettre en oeuvre :

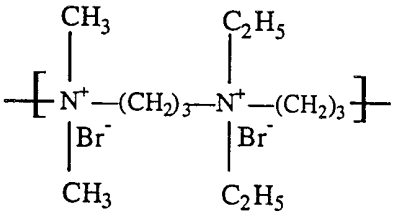
- les polymères poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :



(IV)

et dont la masse molaire moyenne en poids, déterminée par chromatographie par perméation de gel, est comprise entre 9500 et 9900 ;

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



(V)

et dont la masse molaire moyenne en poids, déterminée par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

Le milieu de la composition (A) approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué majoritairement d'eau et contenant, éventuellement, des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, parmi lesquels figurent des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique et l'alcool phényl-éthylique; des glycols ou éthers de glycols tels que les éthers mono-méthylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que l'éther monométhylique de propylèneglycol; le butylèneglycol; le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple l'éther mono-méthylique ou monobutylique de diéthylèneglycol, en des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20 % en poids, de préférence entre environ 2 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

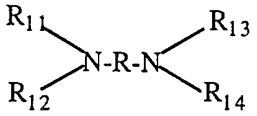
La composition (A) peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents utilisés couramment dans le domaine de la teinture d'oxydation. Ces adjuvants sont par exemple des agents séquestrants, des

agents de conditionnement du cheveu et en particulier des silicones, des agents conservateurs, des agents opacifiants etc., et éventuellement des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, amphotères ou des mélanges de ceux-ci.

Bien entendu, l'homme de métier veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, d'une manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou pratiquement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les valeurs du pH des compositions (A) et (B) peuvent notamment être choisies de manière à ce que la valeur du pH de la composition prête à l'emploi, résultant du mélange de la composition tinctoriale (A) et de la composition oxydante (B), soit généralement comprise entre 3 et 11, de préférence entre 4 et 9 et encore plus préférentiellement entre 6 et 8. Elles peuvent être ajustées au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus dans la technique de teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

On peut citer parmi les agents alcalinisants, par exemple l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



(VI)

dans laquelle R est un résidu propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_{1-4}; R_{11}, R_{12}, R_{13} et R_{14}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_{1-4} ou hydroxyalkyle en C_{1-4}.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide

orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique ou des acides sulfoniques.

Un autre objet de la présente invention est une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques contenant la laccase et le ou les précurseurs de colorants d'oxydation ou susceptible d'être obtenue par mélange des compositions (A) et (B) ci-dessus définies.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre les compositions tinctoriales telles que définies précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale (A) telle que définie ci-dessus avec laccase ou une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie ci-avant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche. Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

L'application de la composition tinctoriale prête à l'emploi peut avoir lieu notamment à une température comprise entre la température ambiante (20° C) et 60° C, et préférentiellement entre 35 et 50 °C.

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) telle que définie ci-dessus et d'autre part, une composition (B) définie ci-avant puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs compartiments, ou "kits" de teinture comportant au moins deux compartiments, dont l'un contient une composition (A) contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement un ou plusieurs coupleurs et, à titre d'agent réducteur, de la N-acétylcystéine, et un autre contient une composition oxydante (B) contenant au moins une laccase. 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.

Il est bien entendu que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre purement illustratif et non limitatif et que des variantes ou des modifications peuvent y être apportées dans le cadre de la présente invention.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES COMPARATIFS

On prépare les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes):

EXEMPLE	1 (*)	2 (*)	3	4 (*)
Paraphénylènediamine (10^{-3} mole)	0,108 g	0,108 g	0,108 g	0,108 g
1-méthyl-2 hydroxy-4 amino benzène (10^{-3} mole)	0,123 g	0,123 g	0,123 g	0,123 g
N-acétyl-L-cystéine	-	-	0,1 g	-
Glucose	-	5 g	-	-
Acide érythorbique	-	-	-	0,3 g
Tampon phosphate commercialisé sous la dénomination Titrisol par la société Merck	pH 7	pH 7	pH 7	pH 7
Eau déminéralisée q.s.p.	(100-x) g	(100-x) g	(100-x) g	(100-x) g

(*) Exemples ne faisant pas partie de l'invention

On ajoute au moment de l'emploi x g d'une solution de laccase pour obtenir une composition tinctoriale finale ayant une concentration de laccase égale à 10^7 unités u.
Puis, chacune des compositions tinctoriales obtenues a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs, à raison de 5 g de composition par g de cheveux, pendant 30 minutes à 40° C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés au shampooing, rincés à nouveau puis séchés.

Les cheveux teints avec les compositions 1*, 2* et 3 présentaient la même nuance (pourpre rouge moyen).

Afin de déterminer de façon plus précise la montée de la coloration, la couleur des mèches a été évaluée avant et après la teinture dans le système MUNSELL, au moyen d'un colorimètre MINOLTA CM-2002®.

Selon la notation MUNSELL, une couleur est définie par l'expression H V/C dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue (H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

La différence entre la couleur de la mèche avant la teinture et la couleur de la mèche après la teinture exprime la puissance de la coloration et a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON:

$$\Delta E = 0{,}4\ C0\Delta H + 6\Delta V + 3\Delta C$$

telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique"; pages 14-17 ; vol. n° 5; 1978.

Dans cette formule, ΔE représente la différence de couleur entre deux mèches, ΔH, ΔV et ΔC représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et C_0 représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.

Plus la valeur de ΔE est élevée et plus la coloration est puissante.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous:

Composition	ΔE
1 (*)	30,94
2 (*)	31,29
3	32,07
4 (*)	5,75

Ces résultats montrent que la composition 2 ne faisant pas partie de l'invention et la composition 3 conforme à l'invention conduisent à une coloration aussi puissante que la composition 1 ne faisant pas partie de

l'invention et qui ne contient pas d'agent réducteur. En revanche, la coloration obtenue avec la composition 4* utilisant l'acide érythorbique comme réducteur est faible. Ainsi, l'utilisation de N-acétylcystéine ne freine pas la montée de la coloration, et permet d'obtenir des colorations aussi puissantes que celles obtenues sans agent réducteur.

Les compositions tinctoriales 2* et 3 mentionnées ci-dessus ont également été conservées à une température ambiante de 22°C ± 2°C pendant 2 semaines.

Les mêmes colorations que celles précédemment décrites ont ensuite été réalisées.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant:

Composition	ΔE
2 (*)	13,58
3	31,35

Ainsi, seule l'utilisation en tant que réducteur de la N-acétylcystéine permet de réduire l'oxydation des précurseurs de coloration tout en ne modifiant pas dans le temps la montée de la coloration sur les fibres.

REVENDICATIONS

1. Utilisation de N-acétylcystéine à titre d'agent réducteur et d'une laccase à titre d'agent oxydant en teinture oxydative en présence d'au moins un précurseur de colorant d'oxydation.

2. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste:

- à appliquer sur les fibres une composition de teinture (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation et, éventuellement, un ou plusieurs coupleurs et à titre d'agent réducteur de la N-acétylcystéine, et

- à révéler en présence d'air la couleur en milieu alcalin, neutre ou acide à l'aide d'au moins une laccase incorporée dans la composition (A) ou dans une composition (B),

les compositions (A) et (B) étant mélangées immédiatement avant l'emploi ou appliquées l'une après l'autre sur les fibres kératiniques.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la composition (A) contient de 0,005 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition (A), de N-acétylcystéine.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la composition (A) contient de 0,01 à 0,25% en poids, par rapport au poids total de la composition (A), de N-acétylcystéine.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel la laccase est choisie parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique, d'origine bactérienne, ou obtenues par biotechnologie.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel la laccase est choisie parmi celles produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la laccase est choisie parmi celles extraites des Anacardiacées ou des Podocarpacées, des Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carrota, de Vinca minor, Persea americana, Catharenthus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepin),

Aesculus sp., Acer pseudoplatanus, Prunus persica, Pistacia palaestina.

8. Procédé selon la revendication 5, dans lequel la laccase est choisie parmi celles issues de Pyricularia orizae, de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola, de Rhus vernicifera, de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophtora thermophila, de Rhizoctonia solani, de Tramates versicolor, de Fomes fomentarius, de Chaetomium thermophile, de Neurospora crassa, de Coriolus versicol, de Botrytis cinerea, de Rigidoporus lignosus, de Phellinus noxius, de Pleurotus ostreatus, d'Aspergillus nidulans, de Podospora anserina, d'Agaricus bisporus, de Ganoderma lucidum, de Glomerella cingulata, de Lactarius piperatus, de Russula delica, d'Heterobasidion annosum, de Thelephora terrestris, de Cladosporium cladosporioides, de Cerrena unicolor, de Coriolus hirsutus, de Ceriporiopsis subvermispora, de Coprinus cinereus, de Panaeolus papilionaceus, de Panaeolus sphinctrinus, de Schizophyllum commune, de Dichomitius squalens, ainsi que leurs variantes.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, dans lequel la laccase est présente dans des quantités allant de 0,5 à 3000 lacu, ou de 1000 à 6.10^7 unités u; ou de 20 à 3.10^6 unités ulac, pour 100g de composition prête à l'emploi.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, dans lequel les précurseurs de colorants d'oxydation de la composition (A) sont choisis parmi les ortho- ou para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols, et les bases hétérocycliques ainsi que les sels d'addition d'un acide de ces composés.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel les précurseurs de colorants d'oxydation sont présents à raison de 0,0005 à 12 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, dans lequel les coupleurs de la composition (A) sont choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs hétérocycliques et les sels d'addition d'un acide de ces composés.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel les coupleurs sont présents à raison de 0,0001 à 10 % en poids par rapport au poids total

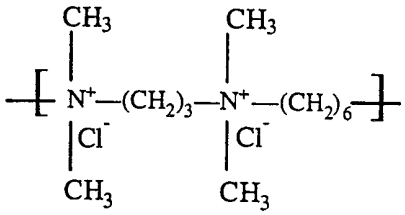
de la composition (A).

14. Procédé selon les revendications 10 et 12, dans lequel les sels d'addition d'un acide des précurseurs de colorants d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 14, dans lequel la composition (A) contient en outre des colorants directs.

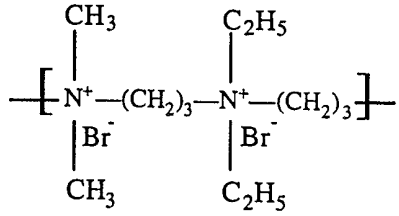
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 15, dans lequel la composition (A) et/ou (B) contient en outre au moins un polymère substantif cationique ou amphotère.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le polymère substantif est un polymère poly(ammonium quaternaire) constitué de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante :



(IV)

18. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le polymère substantif est un polymère poly(ammonium quaternaire) constitué de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante :



(V)

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 18, dans lequel la composition (A) contient, en outre, un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les agents séquestrants, les agents de conditionnement du cheveu, notamment des silicones, les agents

conservateurs, les agents opacifiants et les agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 19, dans lequel la valeur du pH de la composition prête à l'emploi est comprise entre 3 et 11, de préférence entre 4 et 9, et encore plus préférentiellement entre 6 et 8.

21. Composition (A) telle que définie dans l'une quelconque des revendications 2 à 20.

22. Composition prête à l'emploi susceptible d'être obtenue par mélange des compositions (A) et (B) telles que définies dans l'une quelconque des revendications 2 à 20.

23. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale (A) avec laccase selon la revendication 21 ou une composition tinctoriale prête à l'emploi selon la revendication 22, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

24. Procédé caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, la composition (A) selon la revendication 21 et, d'autre part, la composition (B) selon l'une quelconque des revendications 2 à 20, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

25. Procédé selon la revendication 23, dans lequel l'application de la composition tinctoriale prête à l'emploi est réalisée à une température comprise entre 20 et 60 °C et préférentiellement entre 35 et 50 °C.

26. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit", pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments dont l'un contient une composition (A) contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et éventuellement un ou plusieurs coupleurs et, à titre d'agent réducteur, de la N-acétylcystéine, et un autre compartiment contient une composition oxydante (B) contenant au moins une laccase.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr nal Application No
PCT/FR 00/00456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13 A61K7/06

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO KAISHA) 19 June 1996 (1996-06-19) page 1 -page 2, line 35 page 5, line 31-36 page 6 ---	1-26
Y	WO 97 19998 A (AASLYNG DORRIT ;NOVONORDISK AS (DK); ROERBAEK KAREN (DK); SOERENSE) 5 June 1997 (1997-06-05) page 1-8 claims 1-3,8,9,11-13 ---	1-26
A	EP 0 429 855 A (KAO CORP) 5 June 1991 (1991-06-05) the whole document --- -/--	1-26

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
6 July 2000	14/07/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Sierra Gonzalez, M

1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr nal Application No
PCT/FR 00/00456

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 September 1995 (1995-09-27) the whole document -----	1-26

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr nal Application No
PCT/FR 00/00456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0716846 A	19-06-1996	AU 3662495 A	27-06-1996
		CA 2150596 A	17-06-1996
		JP 8217652 A	27-08-1996
WO 9719998 A	05-06-1997	AU 7691296 A	19-06-1997
		EP 0863950 A	16-09-1998
		JP 2000503042 T	14-03-2000
EP 0429855 A	05-06-1991	JP 1967510 C	18-09-1995
		JP 3141215 A	17-06-1991
		JP 6099290 B	07-12-1994
		AT 111344 T	15-09-1994
		DE 69012515 D	20-10-1994
		DE 69012515 T	12-01-1995
		US 5104413 A	14-04-1992
EP 0673641 A	27-09-1995	FR 2717383 A	22-09-1995
		CA 2145024 A	22-09-1995
		DE 69500058 D	14-11-1996
		DE 69500058 T	13-02-1997
		ES 2095780 T	16-02-1997
		JP 2582233 B	19-02-1997
		JP 7316029 A	05-12-1995
		US 5735908 A	07-04-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 00/00456

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/13 A61K7/06

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO KAISHA) 19 juin 1996 (1996-06-19) page 1 -page 2, ligne 35 page 5, ligne 31-36 page 6 ---	1-26
Y	WO 97 19998 A (AASLYNG DORRIT ;NOVONORDISK AS (DK); ROERBAEK KAREN (DK); SOERENSE) 5 juin 1997 (1997-06-05) page 1-8 revendications 1-3,8,9,11-13 ---	1-26
A	EP 0 429 855 A (KAO CORP) 5 juin 1991 (1991-06-05) le document en entier --- -/--	1-26

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 juillet 2000	14/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
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	Sierra Gonzalez, M

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No
PCT/FR 00/00456

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 septembre 1995 (1995-09-27) le document en entier	1-26

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR 00/00456

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0716846	A	19-06-1996	AU	3662495 A	27-06-1996
			CA	2150596 A	17-06-1996
			JP	8217652 A	27-08-1996
WO 9719998	A	05-06-1997	AU	7691296 A	19-06-1997
			EP	0863950 A	16-09-1998
			JP	2000503042 T	14-03-2000
EP 0429855	A	05-06-1991	JP	1967510 C	18-09-1995
			JP	3141215 A	17-06-1991
			JP	6099290 B	07-12-1994
			AT	111344 T	15-09-1994
			DE	69012515 D	20-10-1994
			DE	69012515 T	12-01-1995
			US	5104413 A	14-04-1992
EP 0673641	A	27-09-1995	FR	2717383 A	22-09-1995
			CA	2145024 A	22-09-1995
			DE	69500058 D	14-11-1996
			DE	69500058 T	13-02-1997
			ES	2095780 T	16-02-1997
			JP	2582233 B	19-02-1997
			JP	7316029 A	05-12-1995
			US	5735908 A	07-04-1998