

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.01.98.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.07.99 Bulletin 99/28.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : LANG GERARD et COTTERET JEAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION TINCTORIALE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN
OEUVRE.

⑤⑦ La présente demande concerne une composition prête à l'emploi destinée à la teinture des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques:

- (a) au moins une enzyme de type laccase;
 - (b) au moins un polymère substantif cationique ou amphotère;
 - (c) au moins un colorant d'oxydation,
- ainsi que les procédés de teinture des cheveux mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 773 477 - A1



COMPOSITION TINCTORIALE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN ŒUVRE.

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

10

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

- 15 20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

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

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

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

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

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

15

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

30

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

La Demanderesse a découvert de façon surprenante de nouvelles compositions tinctoriales contenant au moins comme système oxydant une enzyme du type laccase et au moins un polymère substantif cationique ou amphotère que l'on définira plus en détail ci-dessous, pouvant constituer en présence de colorant(s) d'oxydation (bases d'oxydation et/ou coupleurs), des formulations de teinture prêtes à l'emploi conduisant à des colorations plus homogènes, plus puissantes et plus chromatiques sans engendrer de dégradation significative, ni de décoloration des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

10

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi destinée à la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture,

15

(a) au moins une enzyme de type laccase ;

(b) au moins un polymère substantif cationique ou amphotère;

(c) au moins un colorant d'oxydation.

20

La ou les laccases utilisées dans les compositions oxydantes conformes à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale , d'origine microbienne ou obtenues par biotechnologie.

25

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 Anacardiacees ou des Podocarpacees , de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp. , de Daucus carota, de Vinca minor, Persea americana, Catharethus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepin).

30

Parmi les laccases d'origine microbienne ou obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases d'origine fongique comme la Polyporus versicolor laccase, la Rhizoctonia praticola laccase et la Rhus vernicifera laccase indiquées dans les demandes FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; celles décrites dans les demandes de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description comme par exemple celles du type Scytalidium laccase, Polyporus pinsitus laccase, Myceliophthora thermophila laccase, Rhizoctonia solani laccase, Pyricularia Orizaae laccase ou leurs variantes.

On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine microbienne ou celles obtenues par biotechnologie.

15

L'activité enzymatique des laccases de l'invention peut être définie à partir de l'oxydation de syringaldazine en condition aérobie comme indiquée dans la demande WO9737633. 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 le syringaldazine comme substrat, à 30°C et à pH 6,5.

20

Les quantités de laccase utilisées dans les compositions de l'invention varieront en fonction de la nature de la laccase choisie. De façon préférentielle, elles varieront de 0,5 à 200 Lacu.(soit 10000 à $4 \cdot 10^6$ unités u) pour 100g de composition.

25

Le caractère substantif (c'est à dire l'aptitude au dépôt sur les cheveux) des polymères utilisés conformément à l'invention est classiquement déterminé au moyen du test décrit par Richard J. Crawford, Journal of the Society of Cosmetic

30

Chemists, 1980, 31 - (5) - pages 273 à 278 (révélation par colorant acide Red 80).

Ces polymères substantifs peuvent être choisis parmi ceux antérieurement
5 décrits dans la littérature, en particulier dans la demande de brevet EP-A-0 557 203, de la page 4, ligne 19, à la page 12, ligne 14.

On peut notamment citer parmi eux :

- (i) les dérivés cationiques cellulosiques ;
- 10 (ii) les homopolymères et les copolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium;
- (iii) les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxy-éthyltriméthylammonium ;
- (iv) les polymères polyammonium quaternaire ;
- 15 (v) les copolymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques ;
- (vi) les polysiloxanes cationiques .

Parmi les dérivés cellulosiques cationiques, on peut citer les dérivés d'éthers de cellulose quaternisés tels que ceux décrits dans la demande EP-A- 0 189 935, et
20 en particulier le polymère commercialisé sous la dénomination "Quatrisoft LM 200" par la société Union Carbide ; ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA (5ème édition, 1993) comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement lauryldiméthylammonium et y sont répertoriés sous l'appellation de
25 "Polyquaternium 24".

Parmi les polymères substantifs du type polymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier les produits qui sont dénommés dans le dictionnaire CTFA (5ème
30 édition, 1993) "Polyquaternium 37" , "Polyquaternium 32" et "Polyquaternium 35" , qui correspondent respectivement, en ce qui concerne le "Polyquaternium 37", au poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium) réticulé, en dispersion

à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC95 par la société Allied Colloids, en ce qui concerne le "Polyquaternium 32", au copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC92 par la société Allied Colloids, et en ce qui concerne le "Polyquaternium 35", au méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyltriméthylacétylammonium, vendu sous la dénomination Plex 7525L par la société Rohm GmbH.

10

Parmi les polymères substantifs du type polymère d'halogénure de diméthylallylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier :

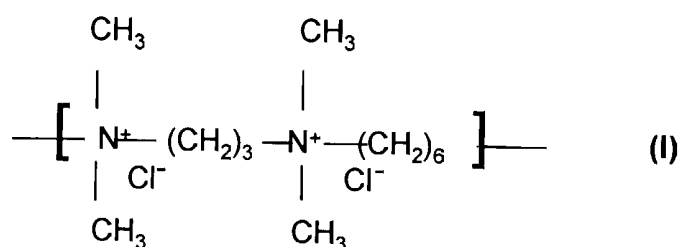
- les homopolymères de chlorure de diméthylallylammonium comme celui vendu sous la dénomination "Merquat 100" , par la société Merck ;
- 15 - les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique comme celui de proportions (80/20 en poids) vendu sous la dénomination Merquat 280 par la société Calgon;
- les copolymères du chlorure de diméthylallylammonium et de l'acrylamide vendus sous les dénominations Merquat 550 et Merquat S par la société Merck.

20

Parmi les polymères substantifs du type polyammonium quaternaire utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier :

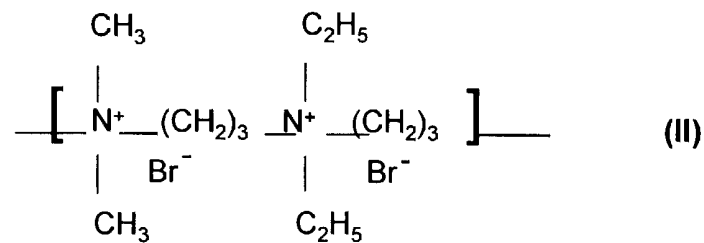
- les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (I) suivante :

25



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

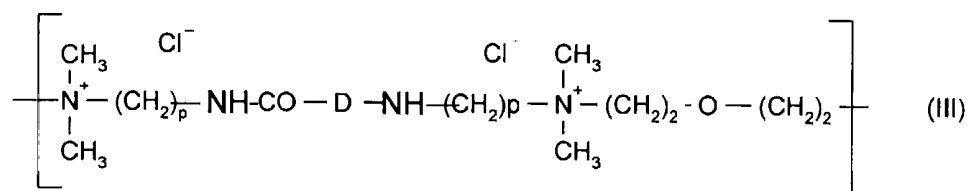
- les polymères préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846,
- 5 constitués de motifs récurrents répondant à la formule (II) suivante :



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

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

15



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

30

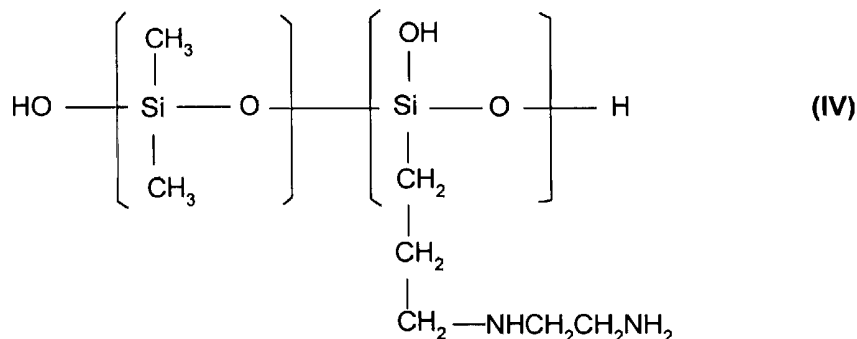
c) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthylvinylimidazolium, et parmi lesquels on peut citer plus particulièrement :

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

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

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

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



15

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

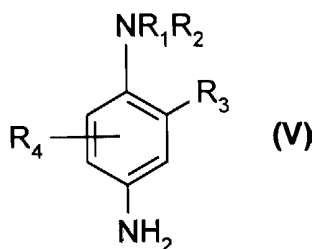
20

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

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

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

5



dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R₄ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

20

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

- 25 Parmi les paraphénylènediamines de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine,

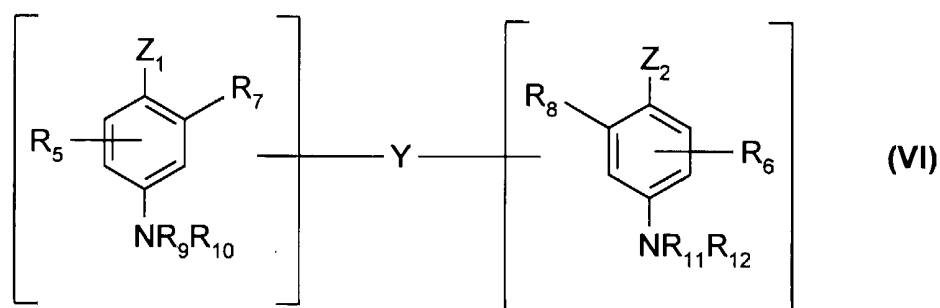
la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl
 5 aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl)
 10 paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les paraphénylènediamines de formule (V) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
 20 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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



dans laquelle :

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

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

20

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

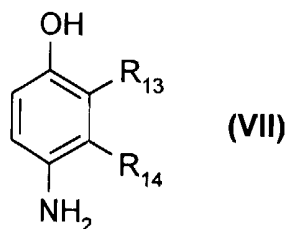
25

Parmi les bases doubles de formules (VI) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la

N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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



dans laquelle :

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

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

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

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

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

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

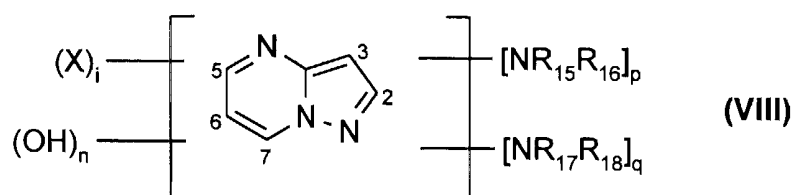
Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet

WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β-hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

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

20



dans laquelle :

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

cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C₁-C₄)alkyl- ou di-[hydroxy(C₁-C₄) alkyl]-amino alkyle en C₁-C₄ ;

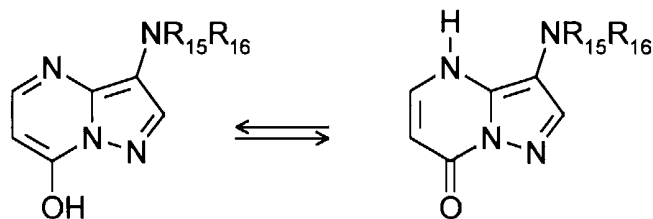
- 5 - les radicaux X désignent , identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical amino alkyle en C₁-C₄, un radical (C₁-C₄)alkyl amino alkyle en C₁-C₄, un radical di-[(C₁-C₄)alkyl]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

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

sous réserve que :

- la somme p + q est différente de 0 ;
- 20 - lorsque p + q est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes NR₁₅R₁₆ et NR₁₇R₁₈ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- lorsque p + q est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR₁₅R₁₆ (ou NR₁₇R₁₈) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

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



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

5

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

10

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

15

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

20

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

25

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.

- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

5

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

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

15

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

20

- Les coupleurs utilisables sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des métaphénylènediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, les dérivés mono- ou poly-hydroxylés du naphthalène, le sésamol et ses dérivés et des composés hétérocycliques tels
- 25 que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-
 - 30 thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

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

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

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

La composition tinctoriale de l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques.

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

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour

développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

5 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.

10 Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase et au moins au moins un polymère substantif cationique ou amphotère puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi
15 avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

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

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

Le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention est généralement constitué
30 par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels

que l'éthanol et l'isopropanol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, les produits analogues et leurs mélanges.

5 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 tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

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

15 Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de 20 pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

25 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

30 Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

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

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

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

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

EXEMPLES 1 à 3 de TEINTURE

15

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

COMPOSITION	1	2	3
Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités/mg vendue par la société SIGMA.....	1,8	1,8	1,8
Paraphénylènediamine.....	0,254	0,254	0,254
2,4-diaminophénoxyéthanol, 2HCl.....	0,260	0,260	0,260
Ethanol.....	20	20	20
Alkylpolyglucoside en solution aqueuse à 60% de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC.....	4,800	4,800	4,800
Polymère substantif.....	1 (M.A.)	1 (M.A.)	1 (M.A.)
Agent de pHqs ... pH	6,5	6,5	6,5
Eau déminéralisée.....qsp.....	100	100	100

Polymère substantif de la composition (1) :

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

Polymère substantif de la composition (2) :

- copolymère chlorure de diméthylallylammonium / acide acrylique en
solution aqueuse à 40,5% vendu sous la dénomination MERQUAT 280 par
la société CALGON.
- 10 Polymère substantif de la composition (3) :
polymère de formule (I) [polycondensat tétraméthylhexaméthylènediamine /
1,3-dichloro-propylènediamine en solution aqueuse à 60%].

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

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

REVENDEICATIONS

5

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

(a) au moins une enzyme du type laccase,

10 (b) au moins un polymère substantif cationique ou amphotère,

(c) au moins un colorant d'oxydation.

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

15 microbienne ou obtenues par biotechnologie.

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

20

4. Composition selon la revendication 3, où les laccases sont choisies parmi celles extraites des Anacardiacees ou des Podocarpacees, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, Persea americana, Catharethus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepin).

25

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, où les laccases sont choisies parmi celles issues de Pyricularia Orizae, de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola, de Rhus vernicifera, de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophthora thermophila, de Rhizoctonia solani ainsi que leurs variantes.

30

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont présentes dans des quantités allant de 0,5 à 200 lacu pour 100g de composition.

5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères substantifs cationiques ou amphotères sont choisis dans le groupe formé par :

- (i) les dérivés cationiques cellulosiques ;
- (ii) les homopolymères et les copolymères d'halogénure de
10 diméthyldiallylammonium;
- (iii) les homopolymères et copolymères d'halogénure de méthacryloyloxy-éthyltriméthylammonium ;
- (iv) les polymères polyammonium quaternaire ;
- (v) les copolymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques ;
- 15 (vi) les polysiloxanes cationiques.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les dérivés cellulosiques cationiques sont des dérivés d'éthers de cellulose quaternisés.

20 9. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polymère d'halogénure de diméthyldiallylammonium sont choisis parmi :

- les homopolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium.
- le copolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acide acrylique.
- 25 - les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide.

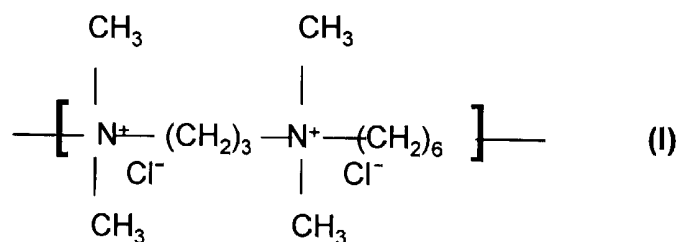
10. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type homopolymère ou copolymère d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium sont choisis parmi :

- 30 - les homopolymères poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium) réticulés, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale,

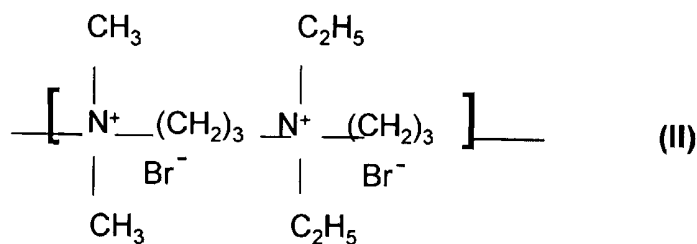
- le copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale,
- le méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyltriméthylacétylammonium.

11. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polyammonium quaternaire sont choisis parmi :

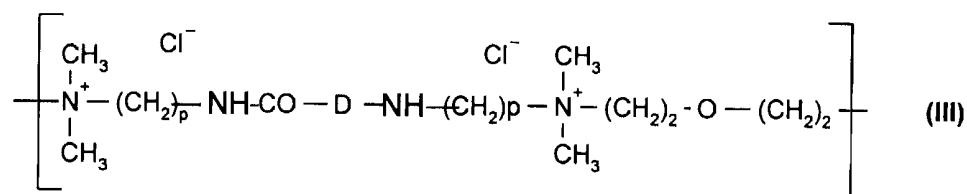
- les polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (I) suivante :



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



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



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(CH_2)_r-CO-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7.

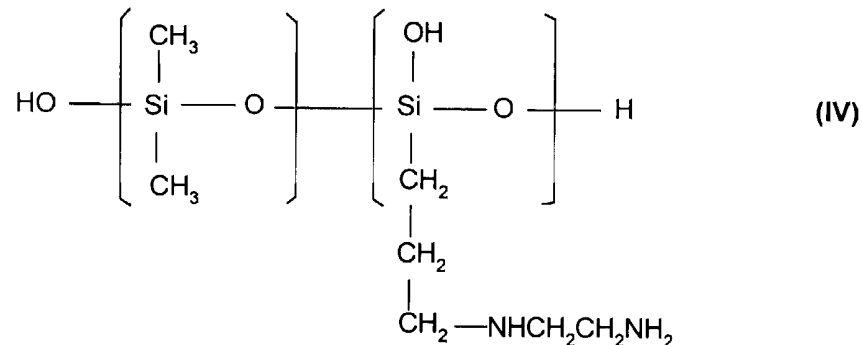
5

12. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polymère de Vinylpyrrolidone à motifs cationiques sont choisis parmi :

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

15

13. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les polymères substantifs du type polysiloxane cationique sont choisis parmi les produits comprenant l'Amodiméthicone de formule (IV) suivante :



20

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que la concentration en polymère substantif peut varier entre 0,01 et 10 % environ par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 0,1 et 5 %.

25

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants d'oxydation sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.
- 5 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisis parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 10 17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,005 à 6%.
- 15 18. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 20 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-
- 25 benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl-
- 30 pyrazolo-[1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 15, 18 et 19, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale, et de préférence de 0,005 à 5%.
- 5 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 10 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 15 24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les solvants organiques peuvent être présents dans des proportions de préférence allant 1 à 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition, et encore plus préférentiellement allant de 5 à 30 % en poids environ.
- 20 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le pH varie de 4 à 11 environ, et de préférence de 6 à 9 environ.
- 25 26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un adjuvant cosmétique utilisé classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, choisi dans le groupe constitué par, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des
- 30

agents épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

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

28. Procédé selon la revendication 27, 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 teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini dans l'une quelconque des revendications 15 à 21 et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour les fibres kératiniques, au moins une enzyme du type laccase telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques ; la composition (A) ou la composition (B) contenant le polymère substantif cationique ou amphotère tel que défini dans les revendications précédentes.

29. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 28 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 28.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 555263
FR 9800254

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 * le document en entier * ---	1-29
D,A	EP 0 557 203 A (OREAL) 25 août 1993 * le document en entier * ---	1-29
Y	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 septembre 1995 * le document en entier * ---	1-29
D,A	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 * le document en entier * -----	1-29
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
19 novembre 1998		Sierra Gonzalez, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		