

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 980 700

②1 N° d'enregistrement national : 11 58745

⑤1 Int Cl⁸ : A 61 K 8/97 (2013.01), A 61 K 8/49, 8/72, A 61 Q 5/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.09.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.04.13 Bulletin 13/14.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : DAVID HERVE et JEGOU GWEN-
AELLE.

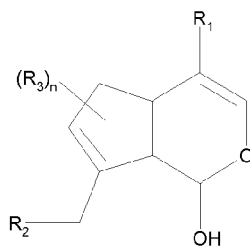
⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL Société anonyme.

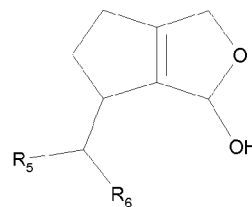
⑤4 COMPOSITION DE COLORATION COMPRENANT UN COMPOSE IRIDOIDE NON GLYCOSYLE ET UN
POLYMERE AMINE OU THIOLE, PROCEDE DE COLORATION, ET DISPOSITIF.

⑤7 La présente invention a pour objet une composition de coloration de
fibres kératiniques humaines comprenant, dans un milieu cosmétiquement
acceptable:

* un composé de formule (I) et/ou de formule (II) suivantes, leurs iso-
mères optiques ou géométriques, leurs sels d'acide minéral ou organique,
leurs solvates, ou un extrait végétal en comprenant:



(I)



(II)

Avec H_1 : hydrogène, (hydroxy)méthyle, aldéhyde, $-CO_2R_4$ et R_4 , hydro-
gène, alkyle, $-CH_2$ -glucose; R_2 : hydrogène, hydroxyle, glucose; R_3 : hydro-
gène, hydroxyle, alkylxy; n variant de 1 à 5; R_5 : $-CO_2R'_6$ et R'_6 : hydrogène,
alkyle, cation;

** au moins un polymère aminé aminé ou thiolé; ce dernier étant présent
dans un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de
formules (I) et/ou (II) d'au moins 0,01.

Elle a également pour objet un procédé mettant en oeuvre une telle com-
position ainsi qu'un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un pre-
mier renfermant au moins un composé de formule (I) et/ou (II) ou un extrait
végétal en comprenant, et un deuxième compartiment renfermant au moins
un polymère aminé ou thiolé.

FR 2 980 700 - A1



**COMPOSITION DE COLORATION COMPRENANT UN COMPOSE IRIDOÏDE
NON GLYCOSYLE ET UN POLYMERE AMINE OU THIOLE, PROCEDE DE
COLORATION, ET DISPOSITIF**

5 La présente invention a pour objet une composition de coloration comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé de la famille des iridoïdes non glycosylés extrait de plantes, et au moins un polymère aminé ou thiolé, ainsi qu'un procédé de coloration mettant en œuvre une telle composition.

10 Depuis quelques années, on observe un intérêt grandissant pour les composés naturels utilisables en tant que colorant capillaire.

 Par exemple, dans la demande EP 440 494, il est décrit un procédé de coloration capillaire mettant en œuvre une composition comprenant au moins un composé de type (seco)iridoïde-glycoside ou (séco)iridoïde non glycosylé (encore
15 appelé aglycon), extrait de plantes comme les Rubiaceae, Euphorbiaceae, Valerianaceae, Cornaceae, Gentianaceae, Caprifoliaceae, Oleaceae, Ericaceae, Loganiaceae, etc.

 Le problème rencontré avec de telles colorations est qu'elles sont peu intenses ou nécessitent l'application répétée sur plusieurs jours ou plusieurs semaines de la
20 composition pour obtenir une coloration satisfaisante.

 De plus, on peut difficilement atteindre des nuances naturelles, ce qui représente un avantage recherché. Et quand de telles nuances sont atteintes, il n'est pas rare d'observer un virage de couleur important au cours du temps.

 La présente invention a donc pour but de remédier aux inconvénients décrits ci-
25 dessus.

 En effet, il a été découvert de manière surprenante que l'on pouvait améliorer de manière importante la montée de colorant à partir de composés de type iridoïde non glycosylé et de ses dérivés, et d'une façon générale tout extrait naturel en contenant, en associant à ce composé, un polymère aminé ou thiolé.

30 On a également constaté que la structure des fibres traitées n'était pas altérée par la coloration selon l'invention.

 La présente invention a donc pour objet une composition de coloration de fibres kératiniques humaines comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable :

35 * **un composé de formule (I) et/ou de formule (II)** suivantes, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs sels d'acide minéral ou organique, leurs solvates, ou un extrait végétal en comprenant :

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Il est à noter, à moins d'une autre indication, que les bornes des domaines de valeurs donnés dans la description, sont comprises dans les domaines

5 Les fibres kératiniques humaines traitées par le procédé selon l'invention sont de préférence les cheveux

Dans ce qui va suivre, les termes « au moins un », « un ou plusieurs » sont considérés comme synonymes.

10 Les sels d'acide minéral sont plus particulièrement les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les phosphates; les sels d'acide organique sont plus particulièrement les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, et les acétates.

Les solvates sont plus particulièrement les hydrates.

15 **Composés de formules (I) et (II) ou extrait végétal en comprenant**

Comme indiqué auparavant, la composition comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un composé de formule (I) et/ou de formule (II) précitées, ou un extrait végétal en comprenant.

20 Il est à noter que les composés mis en œuvre dans le procédé selon l'invention, et en particulier ceux de formule (I) et/ou de formule (II), sont dits non glycosylés dans la mesure où ils ne portent pas de motifs sucre sur l'atome d'oxygène en position pseudo-anomérique (sur l'atome de carbone en alpha de l'atome d'oxygène intracyclique).

25 De préférence, R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical hydroxyméthyle, un groupement aldéhyde ; un groupement hydroxycarbonyle, un groupement méthoxycarbonyle, un groupement éthoxycarbonyle.

De préférence, R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle.

30 De préférence, R_3 identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, un groupement méthoxy, un groupement éthoxy, un groupement n-butyloxy.

De préférence R_5 représente un radical hydroxycarbonyle, un radical méthoxycarbonyle, un radical éthoxycarbonyle.

De préférence, R_6 représente un hydrogène, un radical hydroxycarbonyle, un radical méthoxycarbonyle, un radical éthoxycarbonyle.

35 Conformément à un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le composé de formule (I) et/ou de formule (II) est la génipine (R_1 représente un groupement méthoxycarbonyle) et/ou l'acide géniposique ou l'un de ses sels (R_1 représente un groupement carboxylique sous forme acide ou salifiée) et/ou l'acide génipique (R_5 représente un radical hydroxycarbonyle et R_6 , un atome
40 d'hydrogène) et/ou l'acide génipinique (R_5 représente un radical hydroxycarbonyle et R_6 , un radical méthoxycarbonyle).

Les composés de formule (I) et/ou de formule (II) se trouvent en général dans des extraits végétaux provenant des plantes suivantes : *Veronica persica* ; *Genipa americana* ; *Apodytes dimidiata* ; *Randia canthioides* ; *Tarenna attenuata* et de préférence *Genipa americana*.

5 A noter que par extrait, on désigne des jus, ou des poudres obtenues par une ou plusieurs opérations de séparation des parties végétales de la plante, d'enrichissement, de concentration et éventuellement de séchage, à partir de substances naturelles végétales.

10 Ces composés de formule (I) et/ou de formule (II) sont notamment extraits des végétaux de manière connue en soi.

On pourra notamment se reporter au mode opératoire décrit dans la demande internationale WO 2005/105020.

15 Ainsi, dans le cas des parties aériennes, celles-ci sont lavées si nécessaire, soit broyées, éventuellement sous une forme congelée, soit coupées à température ambiante, puis mises à macération dans un solvant adéquat, en particulier l'éthanol ou l'eau, puis filtrées, concentrées et éventuellement séchées.

Dans le cas plus particulier des fruits, ceux-ci sont éventuellement congelés, lavés à l'eau pour éliminer les impuretés présentes. On peut, éventuellement les stériliser, en particulier avec une solution comprenant de l'éthanol et du chlore.

20 Pour l'extraction proprement dite, les fruits sont décongelés si nécessaire et pressés par exemple au moyen d'une presse hydraulique spécialement adaptée. Le jus ainsi récupéré est filtré, mis à dégazer en présence d'azote, cette opération évitant l'oxydation de la génipine ou de ses dérivés, en augmentant la quantité de gaz dissout.

25 Le jus est ensuite conservé dans un emballage hermétique à l'abri de l'air.

Le jus récupéré peut ensuite, le cas échéant, faire l'objet d'une étape de concentration et de séchage.

30 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'extrait mis en œuvre est issu du *Genipa americana*. Dans ce cas, l'extrait est obtenu à partir du fruit immature de *Genipa americana*. La première étape de préparation de l'extrait consiste, à congeler préalablement le fruit et à réaliser une étape de cryobroyage par exemple à une température comprise entre -20°C et -200°C sur le fruit congelé. On recueille ainsi une poudre fine et homogène.

35 Une fois cette opération réalisée, le ou les actifs de formule (I) et/ou (II) sont extraits par exemple à l'eau. L'extrait est ensuite concentré puis éventuellement séché.

La teneur en composé de formule (I) et/ou de formule (II) dans l'extrait sec varie de 0,01 à 30 % en poids.

40 La teneur en composé de formule (I) et/ou de formule (II) de la composition est comprise entre 0,001 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Colorants additionnels

La composition tinctoriale peut en outre comprendre des colorants additionnels, différents des composés de formule (I) et/ou formule (II) précités.

5 Parmi ces colorants additionnels, on peut citer les colorants directs naturels ou synthétiques, les colorants d'oxydation avec les bases éventuellement associées à des coupleurs, ainsi que leurs combinaisons.

10 Ces colorants directs peuvent être par exemple choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants tétraazapentaméthiques, les colorants quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

15 Parmi les colorants directs naturels, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, l'antragallol, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les chlorophylles, les chlorophyllines, les orcéines, l'hématéine, l'hématoxyline, la braziline, la braziléine, les colorants du carthame (comme par exemple la carthamine), les flavonoïdes (avec par exemple la morine, l'apigénidine, le santal), les anthocyanes (du type de l'apigéninidine), les caroténoïdes, les tanins, le sorgho et le carmin de cochenille, ou leurs mélanges. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

20 Parmi les bases d'oxydation, on peut citer les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

25 Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

30 La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition tinctoriale sont en général présentes chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10% en poids du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6% en poids.

Le ou les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10% en poids du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6%.

35 D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

40

Polymères aminés ou thiolés

Au sens de l'invention, on entend par polymère aminé ou thiolé, des macromolécules possédant au moins une fonction amine primaire ou secondaire, une fonction thiol.

5 Par « polymère », on entend un composé comportant au moins 5 motifs de répétition enchaînés par des liaisons covalentes.

Le polymère aminé ou thiolé peut être synthétisé par des réactions de polymérisation radicalaires, anioniques ou cationiques (polyacrylates, polyméthacrylates, polyvinyliques...), par des réactions de condensation (polyesters, polyéthers, polyamides, polyuréthanes, polydiméthylsiloxanes, polypeptides...) ou encore par des réactions d'ouverture de cycle (polyesters ...).

10 Il peut être d'origine naturelle, modifié chimiquement ou non, comme par exemple les polysaccharides tels que la cellulose, le dextrane, le chitosane, le guar, l'amidon, l'inuline et leurs dérivés aminés ou thiolés.

Les polymères peuvent se présenter sous la forme de chaînes linéaires, ramifiées, en étoile ou hyperbranchées (comme les dendrimères par exemple). En outre, les chaînes peuvent être séquencées, statistiques ou alternées ou blocs.

Les groupements chimiques amines ou thiols peuvent être naturellement présents sur la chaîne polymérique, en bout de chaîne, inclus dans la chaîne principale ou des chaînes secondaires, ou en fonction pendantes de la chaîne principale ou de la chaîne secondaire, sur les branches des polymères en étoile ou hyperbranchés ou en terminaison de ces branches.

On préfère tout particulièrement :

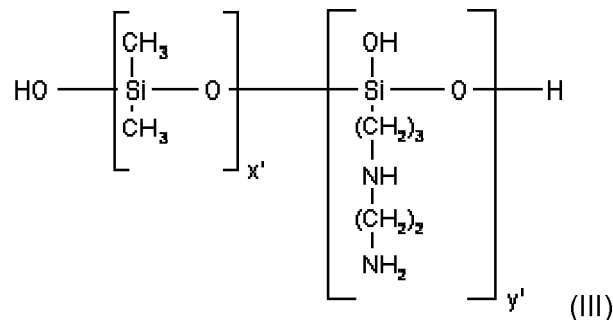
- 1/ les polyacides aminés présentant des groupes NH_2 ou SH libres
- 25 2/ les polysaccharides naturels ou modifiés présentant des fonctions NH_2 ou SH
- 3/ les silicones aminées
- 4/ les polymères synthétiques à fonctions NH_2 ou SH
- 5/ les polyéthylène-imines
- 6/ les polymères oxyalkylés terminés par une fonction amine ; le groupement oxyalkylé comprenant 2 à 5 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, de préférence 2 à 3 atomes de carbone
- 30 7/ Les polymères dérivés d'alcoxisilanes présentant des fonctions amines.

En ce qui concerne les polysaccharides naturels ou modifiés présentant des fonctions amines primaires ou secondaires, on peut citer le chitosan et ses dérivés, des polysaccharides modifiés aminés par des méthodes classiques connus de l'homme de l'art (en particulier les réactions d'amination réductrices), comme la cellulose aminée, comme les protéines comme la gélatine, le collagène.

En ce qui concerne les silicones aminées, on désigne par ces termes toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

On peut ainsi citer :

- 5 a) les polysiloxanes répondant à la formule (III):



dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire moyen en poids est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

- 10 b) les silicones aminées répondant à la formule :



dans laquelle :

G, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, ou un groupement phényle, OH, alkyle en C_1 - C_8 , par exemple méthyle, ou alcoxy en C_1 - C_8 , par exemple méthoxy

15

a identiques ou différents, désignent le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0,

b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

m et n sont des nombres tels que la somme $(n + m)$ peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

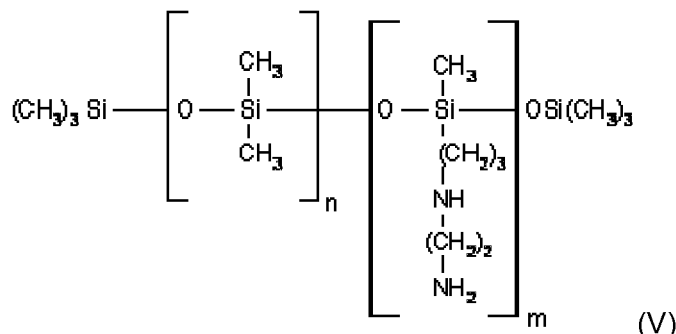
20

R' , identiques ou différents, désignent un radical monovalent de formule $-\text{C}_q \text{H}_{2q} \text{L}$ dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements : $-\text{NR}''-\text{Q}-\text{N}(\text{R}'')_2$; $-\text{N}(\text{R}'')_2$; $-\text{N}^+(\text{R}'')_3 \text{A}^-$; $-\text{N}^+\text{H}(\text{R}'')_2 \text{A}^-$; $-\text{N}^+\text{H}_2(\text{R}'') \text{A}^-$; $-\text{N}(\text{R}'')-\text{Q}-\text{N}^+\text{R}''\text{H}_2 \text{A}^-$; $-\text{NR}''-\text{Q}-\text{N}^+(\text{R}'')_2 \text{H} \text{A}^-$; $-\text{NR}''-\text{Q}-\text{N}^+(\text{R}'')_3 \text{A}^-$; dans lesquels R'' peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone ; Q désigne un groupement de formule $\text{C}_r \text{H}_{2r}$, linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4 ; et A^- représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

25

30

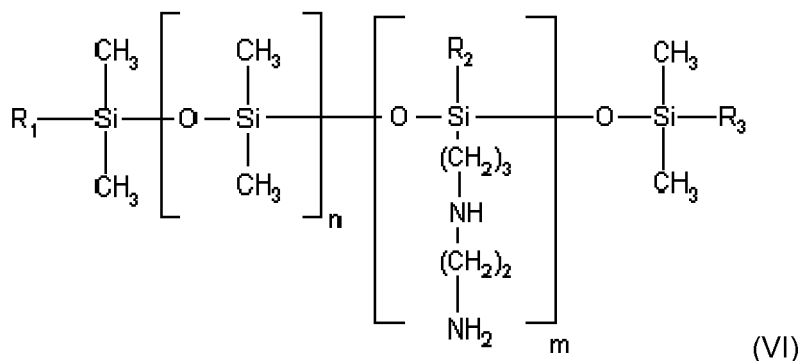
Un groupe de silicones aminées correspondant à cette définition est représentée par les silicones dénommées "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule (V):



5 dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus (cf formule II).

De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

Un autre groupe de silicones aminées correspondant à cette définition est représentée par les silicones de formules (VI) ou (VII) suivantes :



10

dans laquelle :

m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 1 000 et en particulier de 50 à 250 et plus particulièrement de 100 à 200,

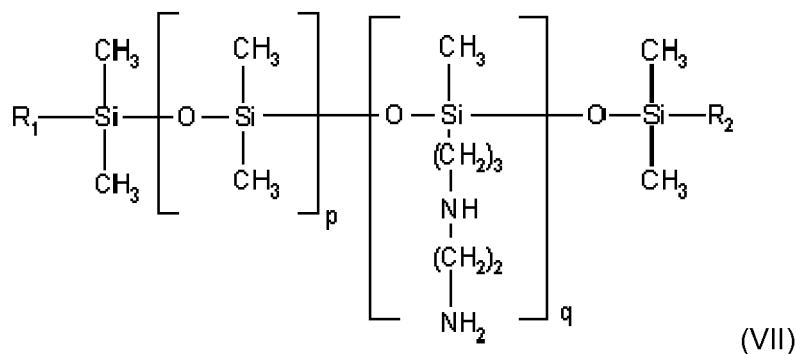
15 n pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 249 et plus particulièrement de 125 à 175 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 1 000, et notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5,

R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, l'un au moins des radicaux R₁ à R₃ désignant un radical alcoxy.

De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

20 Le rapport molaire Hydroxy/Alcoxy va de préférence de 0,2:1 à 0,4:1 et de préférence de 0,25:1 à 0,35:1 et plus particulièrement est égal à 0,3:1.

La masse moléculaire moyenne en poids de la silicone va de préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.



dans laquelle :

p et q sont des nombres tels que la somme (p + q) peut varier notamment de 1 à 1 000 et en particulier de 50 à 350, et plus particulièrement de 150 à 250,

5 p pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 349 et plus particulièrement de 159 à 239 et q pouvant désigner un nombre de 1 à 1 000, et notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5;

R₁, R₂, différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, l'un au moins des radicaux R₁ ou R₂ désignant un radical alcoxy.

10 De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

Le rapport molaire hydroxy/Alcoxy va généralement de 1:0,8 à 1:1,1 et de préférence de 1:0,9 à 1:1 et plus particulièrement est égal à 1:0,95.

15 La masse moléculaire moyenne en poids de la silicone va de préférence de 2000 à 200000 et encore plus particulièrement de 5000 à 100000 et plus particulièrement de 10000 à 50000.

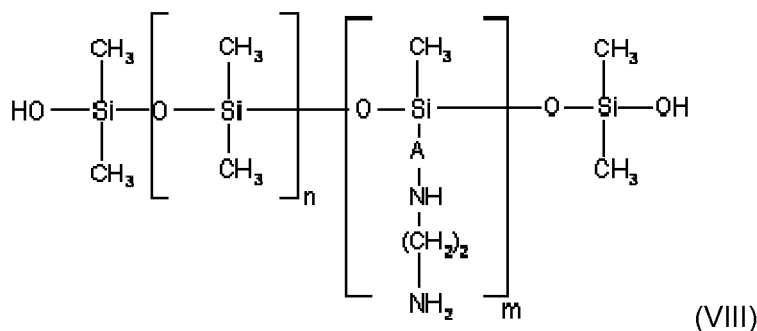
20 Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées sont mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes μ styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200 μ l d'une solution à 0,5% en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie

Les produits commerciaux correspondant à ces silicones de structure (VI) ou (VII) peuvent inclure dans leur composition une ou plusieurs autres silicones aminées dont la structure est différente des formules (VI) ou (VII).

25 Un produit contenant des silicones aminées de structure (VI) est proposé par la société WACKER sous la dénomination BELSIL[®] ADM 652.

Un produit contenant des silicones aminées de structure (VII) est proposé par WACKER sous la dénomination Fluid WR 1300[®].

30 Un autre groupe de silicones aminées correspondant à cette définition est représenté par la formule suivante (VIII):



dans laquelle :

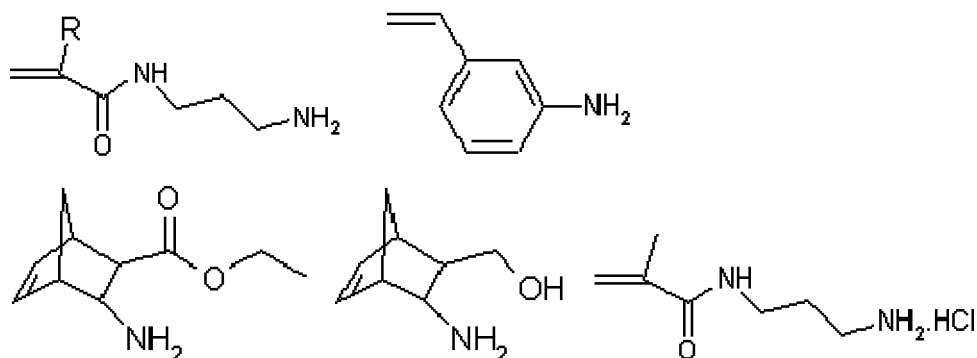
m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et
 5 notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence linéaire.

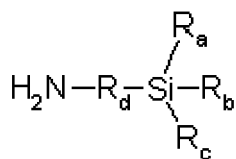
La masse moléculaire moyenne en poids des silicones aminées va de
 10 préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.

Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées sont mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes μ styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200 μ l d'une solution
 15 à 0,5% en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie.

A propos des polymères synthétiques, on peut citer en particulier les
 20 polyvinyliques substitués par une fonction amine primaire ou secondaire pendante (tels que polyallylamine, polyvinylamines et leurs copolymères) et les polymères réalisés à partir des monomères ci-après, par voie radicalaire :



25 En ce qui concerne les dérivés d'alcoxysilanes, on peut citer en particulier les polymères résultant de la condensation d'au moins un alcoxysilane de formule suivante :



Formule dans laquelle :

5 R_a , R_b , R_c identiques ou différents désignent un radical alcoxy en C_1 - C_{20} linéaire ou ramifié, dont la partie alkyle est éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et plus particulièrement un radical alcoxy en C_1 - C_{20} linéaire ou ramifié, de préférence en C_1 - C_4

10 R_d est un radical divalent alkylène en C_1 - C_{20} , éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle, d'au moins un groupement $\text{CH}_2=\text{CH}$ - ; éventuellement interrompu par au moins un groupement phénylène, -O-, -S-, -NH-CO-NH- ; -CO-NH- , =NH ou =NR_e avec R_e représentant un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement porteur d'un groupement amino.

De préférence, le composé est le (3-aminopropyl)triéthoxysilane.

On peut citer à titre d'exemples, les polymères aminés ou thiolés suivants :

- 15 - polylysines, en particulier commercialisées par Chisso,
 - polylysines modifiées thiols, en particulier par réaction entre polymère aminés et homocystéine thiolactone ou n-acétyl-homocystéine thiolactone ou gamma-thiobutyrolactone
 - Amino-dextrane, par exemple commercialisé par Carbomer,
 20 - Amino-cellulose, par exemple ceux décrits dans WO01/25283 de BASF,
 - Chitosane et ses dérivés aminés
 - les silicones aminées en particulier commercialisées par Dow Corning (ex DOW CORNING 939 EMULSION ou DC 2-8566 AMINO FLUID)
 - Dendrimère à fonctions amines comme les poly(amidoamines) (PAMAM), en
 25 particulier commercialisé par Dendritech, DSM, Sigma- Aldrich (STARBURST, PAMAM DENDRIMER, G(2, O) de chez DENDRITECH)),
 - Alcool polyvinylique aminé (Amino PVA), par exemple commercialisé par Carbomer,
 - poly(allylamine) notamment commercialisé par BECKMAN sous les dénominations commerciales PAA, polyvinylamines et poly(N-méthyl)vinylamine
 30 - les poly(diallylamine) et leurs copolymères
 - les copolymères poly(vinylamine – co-vinylformamide) notamment connus sous la dénomination commerciale CATIOFAST par BASF,
 - les polymères polyoxyalkylénés terminés amines, par exemple de type Jeffamine commercialisé par Huntsman,
 35 - les prépolymères de type PRIAMINE C36 (Croda)
 - les prépolymères d'alcoxysilanes, en particulier d'aminopropyltriéthoxysilane
 - les polyoxazolines partiellement déprotégées

- PEI (polyéthylène-imine), en particulier commercialisé par BASF, sous le nom de Lupasol, et leurs dérivés thiols (PEI thiols).

De préférence, les polymères sont choisis parmi les polymères aminés.

5 Parmi les polymères aminés préférés, on peut citer les polymères des classes 1/ et 2/ mentionnées auparavant.

10 Comme indiqué précédemment, la teneur en polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) est telle que le rapport pondéral, dans la composition, polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) et/ou (II) est d'au moins 0,01.

Avantageusement, ledit rapport pondéral est compris entre 0,01 -4 / 1.

Plus particulièrement, la teneur en polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) est comprise entre 0,1 et 10% en poids par rapport au poids de la composition.

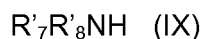
15 Amine

Conformément à un mode de réalisation de l'invention, la composition peut comprendre au moins une amine primaire, secondaire ou ses sels d'addition, de l'ammoniaque, de l'hydroxylamine, ou leurs mélanges.

20 D'une manière générale, les sels d'addition de ces composés aminés utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les dodécylbenzènesulfonates, les phosphates et les acétates de préférence les chlorhydrates, les citrates, les succinates, les tartrates, les phosphates, les lactates.

25 En particulier, la ou les amines primaires ou secondaires, utilisables dans le cadre de l'invention, sont choisies parmi les amines de formule (IX) qui sera détaillée ci-dessous, les bases puriques, ainsi que leurs sels d'addition, et leurs combinaisons.

En particulier, la formule (IX) est la suivante :



30 Formule (III) dans laquelle R'_7 , R'_8 , représentent indépendamment l'un de l'autre

- un atome d'hydrogène

35 - un radical hydrocarboné en C_{1-20} , linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, aromatique ou non, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone et/ou éventuellement substitué, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome ou groupement comprenant au moins un hétéroatome (de préférence choisi parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons); lesdits radicaux R'_7 et R'_8 hydrocarbonés pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7
40 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, éventuellement aromatique, éventuellement condensé à un noyau aromatique ou hétéroaromatique à 6 chaînons,

comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo.

Les composés de formule (IX) ne sont avantageusement pas des bases d'oxydation ni des coupleurs d'oxydation, employés dans la coloration des fibres
5 kératiniques.

Parmi les groupements présents comme substituants des groupements hydrocarbonés, hétérocycliques, on peut citer les groupements :

carboxylique, sulfonique, phosphonique, sous forme acide ou salifiée,
hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄, alcoxy (C₁-C₈)carbonyle,
10 alkyl(C₁-C₄)sulfonate, alkyl(C₁-C₈)phosphonate,
trialkyl(C₁-C₄)silyle, trialcoxy(C₁-C₄)silanyle,
amino, (di)alkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)ammonium,
thiol, alkyl(C₁-C₄)thio,
aminosulfonyle, (di-) alkyl(C₁-C₄)aminosulfonyle,
15 aminocarbonyle, (di-)alkyl(C₁-C₄) aminocarbonyle,
alkyl(C₁-C₄)carbonylamino,
guanidine,

uréido (N(R)₂-CO-NR'-) dans lequel les radicaux R et R', indépendamment les
uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄,
20 alkyl(C₁-C₄)sulfonylamino ;

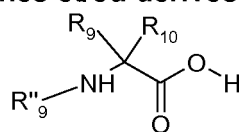
phényle, indolye, pyrrolinyle, imidazolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs alkyle en C₁-C₂, hydroxyle.

De préférence, les groupements présents comme substituants sont choisis parmi les groupements carboxylique, sous forme acide ou salifiée ; hydroxyle ; alcoxy
25 en C₁-C₄, ; alcoxy (C₁-C₈)carbonyle ; thiol ; alkyl(C₁-C₄)thio ; amino ; mono- et di-
alkyl(C₁-C₄)amino ; aminocarbonyle ; mono- et di- alkyl(C₁-C₂)aminocarbonyle ;
alkyl(C₁-C₄)carbonylamino ; phényle, indolye, pyrrolinyle, imidazolyle éventuellement
substitué par un ou plusieurs alkyle en C₁-C₂, hydroxyle.

En particulier, la ou les amines de formule (IX), identiques ou non, comprennent
30 de une à cinq fonctions amine primaire et/ou secondaire ; le ou les amines ne
comportant pas de liaison N-N. Egalement, la ou les amines de formule (IX) ne
comprennent pas plus de deux hétéroatomes liés entre eux.

De préférence, la ou les amines sont des composés de formule (IX), plus
particulièrement choisies parmi les composés de formules (IXa) à (IXi), (IXi') ci-
35 dessous, ainsi que leurs sels d'addition :

- les acides aminés et/ou dérivés de formule générale(IXa) :



(IXa)

Formule (IXa) dans laquelle :

- R₉ représente un atome d'hydrogène un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, hydroxycarbonyle, thiol, alkyl(C₁-C₄)thio, amido, amino, guanidine, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical indolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical imidazolyle, un radical pyrrolinyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₂ ; ou un radical phényle non substitué
- 5
- R''₉ représente un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, ou un radical phényle non substitué
- 10
- R₁₀ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.
- R''₉ et R₉ pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons saturé.

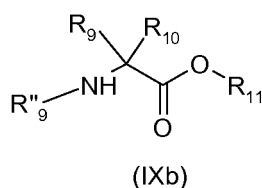
A titre d'exemple de composés de formule (IXa) et tout particulièrement l'asparagine, la cystéine, la glutamine, l'histidine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la proline, la pyrrolysine, la sérine, la thréonine, le tryptophane, la tyrosine, et leurs sels d'addition.

15

Selon une autre variante, les composés de formule (IXa) sont avantagusement choisis parmi l'acide 2-amino-2-méthylpropanoïque ; l'alpha-méthyl-DL-phénylalanine ; la D,L-alpha-(hydroxyméthyl)alanine ; la D,L-alpha-méthyl-méta-tyrosine ; l'alpha-méthyl-D,L-tryptophane ; le dichlorhydrate de D,L-alpha-méthylhistidine ; la L-2-méthylsérine ; le dichlorhydrate de (S)-2-méthylcystéine ; l'acide (S)-2-méthyl-2-pyrrolidine carboxylique.

20

- o les esters issus d'acides aminés et/ou dérivés de formule générale (IXb) :
- 25



Formule (IXb) dans laquelle :

- R₉ représente un atome d'hydrogène un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, hydroxycarbonyle, alcoxy(C₁-C₄)carbonyle, thiol, alkyl(C₁-C₄)thio, amido, amino, guanidine, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical indolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical imidazolyle, un radical pyrrolinyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₂ ; ou un radical phényle non substitué
- 30
- R''₉ représente un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, ou un radical phényle non substitué
- 35
- R₁₀ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

- R''₉ et R₉ pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons saturé.

- R₁₁ représente :

5 - un radical hydrocarboné en C₁-C₁₈ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et comprenant éventuellement de une à 5 doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant
10 pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ;

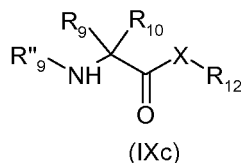
- un radical benzyle non substitué.

Selon une variante particulière, R₉ et R₁₁ peuvent éventuellement former un cycle carboné saturé à 5 chaînons.

15 De préférence R₁₁ représente un radical alkyle en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié éventuellement substitué ; un radical benzyle ; et de façon encore plus préférée, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ; un radical benzyle.

20 A titre d'exemples de formule (IXb) on peut citer la méthoxytyrosine, le carboxylate d'éthylpipéridine-2 ; l'ester méthylique de la D,L phénylalanine ; le dichlorhydrate de L-cystine diméthylester ; l'ester méthylique de la L-leucine ; l'ester méthylique de l'acide 2-amino-3-méthyl-butérique ; le chlorhydrate de L-phénylalanine éthyl ester ; le chlorhydrate de diéthylester d'acide L-glutamique ; le chlorhydrate de (S) éthyl-2- amino-3- méthylbutanoate ; le chlorhydrate d'ester méthylique de D,L,
25 sérine ; le chlorhydrate d'ester méthylique de tyrosine ; le chlorhydrate d'ester éthylique de L-cystéine ; le chlorhydrate d'ester méthylique de L-histidine ; chlorhydrate d'ester méthylique d'acide (S)pyrrolidine-2 carboxylique ; le bromhydrate de méthyl 2-aminoacetate ; l'éthylglycine ; le chlorhydrate d'ester éthylique de H-DL-alanine ; le chlorhydrate d'ester éthylique de DL tyrosine ; le méthyl-2-
30 (phénylamino)acétate ; l'éthylglutamate ; le chlorhydrate de diester alpha, bêta, tertio-butylque d'acide DL aspartique ; le chlorhydrate d'ester éthylique d'acide L-alpha-aminoisocaproïque ; le paratoluène sulfonate de benzylglycinate ; le chlorhydrate d'ester méthylique de DL alanine ; le chlorhydrate d'ester méthylique de 5-hydroxy-DL-tryptophane ; le chlorhydrate d'ester méthylique de DL-thréonine ; l'ester
35 tertio-butylque de DL proline ; le chlorhydrate d'ester méthylique de DL phénylalanine.

○ **les amides et les thioesters issus d'acides aminés et/ou dérivés de formule générale (IXc) :**



Formule (IXc) dans laquelle :

- 5 - R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy(C₁-C₄)carbonyle, hydroxycarbonyle, thiol, alkyl(C₁-C₄)thio, amido, amino, guanidine, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical indolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical imidazolyle, un radical pyrrolinyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₂ ;
- 10 - R''₉ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un radical hydroxysulfonyle ;
- R₁₀ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- R''₉ et R₉ pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 chaînons saturé ;
- 15 - R₁₂ représente :
 - *un atome hydrogène
 - * un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, thiol, alkyl(C₁-C₄)thio, amido, amino, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical indolyle
 - 20 éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical imidazolyle, un radical pyrrolinyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₂ ;
- X représente un atome de soufre ou d'azote.

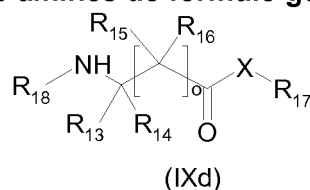
Selon une variante particulière, R₉ et R₁₂ peuvent éventuellement former un cycle carboné saturé à 5, 6, 7 chaînons.

- 25 Dans le cas où X représente un atome d'azote et R₁₂ représente un radical alkyle défini comme précédemment et tout particulièrement un résidu d'acide aminé et/ou leur ester méthylique ou éthylique correspondant choisi parmi l'alanine, l'arginine, l'asparagine, l'aspartate, la cystéine, le glutamate, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la proline, la pyrrolisine, la
- 30 sérine, la thréonine, le tryptophane, la tyrosine, la valine, la leucine, l'isoleucine, le composé de formule (IXc) représente un dipeptide, un oligopeptide.

- 35 A titre d'exemples de composés de formule (IXc) on peut citer le chlorhydrate de 3-amino-dihydrothiophène-2-one ; la thiolactone de DL homocystéine ; la DL-leucyl-DL-alanine, l'aspartame ; la (S)-pyrrolidine 2 carboxamide ; l'acide [N-(acétamido)] 2-aminoéthane sulfonique ; la DL-Alanyl-DL-phenylalanine ; l'acide 2-(2-aminoacétamido)-3-(4-hydroxyphenyl)propanoïque ; l'acide 2-(2-aminoacetyl-amino)acétique ; le (R)-3-aminoazepane-2-one ; le chlorhydrate de glycinamide ; le chlorhydrate d'amide de L-Leucine ; le 2-aminopropanediamide ;

l'acide 2-(2-amino-3-methylbutanamido)-propanoïque ; la L-tyrosyl-L-alanine; la L-valyl-L-phenylalanine; le sarcosyl-L-phénylalanine ; le L-tyroyl-béta-alanine ; la glycyl-L-proline ; la glycyl-DL-valine ; la 2-aminomalonamide ; le chlorhydrate de L-methionamide ; la 2-amino-3-methylbutanamide; le chlorhydrate de D-alaninamide ; le
 5 bromhydrate de L-tyrosinamide ; l'amide d'acide aspartique ; le chlorhydrate d'amide de L-tyrosine ; le dichlorhydrate d'amide de L-arginine ; le dichlorhydrate d'amide de lysine ; le chlorhydrate d'amide de thréonine ; le chlorhydrate d'amide d'isoleucine ; le dichlorhydrate d'amide d'histidine ; le chlorhydrate d'amide de DL, alanine ; la 2-amino-3-(4-hydroxy-phenyl)-propionamide; le chlorhydrate de DL-triptophanamide ;
 10 l'acétate de N-hydroxy-L-arginine (H-ARG-NH₂ 2AcOH) ; le chlorhydrate d'amide d'asparagine ; le chlorhydrate de diamide alpha,gamma d'acide L-glutamique ; l'amide de D-phanylalanine ; le chlorhydrate de D-leucinamide ; l'acide L-glutamique alpha-amide; L-methionineamide ; le dichlorhydrate de L-cystine bisamide ; l'acétate de glycinamide ; le dichlorhydrate d'amide de D-lysine ; le glycinamide ; le chlorhydrate
 15 de l'ester gamma-méthylique de la L-isoglutamine; le dichlorhydrate d'amide de D-arginine ; le 2 carboxamide de (S) pyrrolidine ; le chlorhydrate de propyl histamine.

o **Des composés aminés de formule générale (IXd) :**



20 Formule (IXd) dans laquelle :

- R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ représentent indépendamment les uns des autres :

*un atome hydrogène

*un radical hydrocarboné en C₁-C₂₀, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone, éventuellement aromatique, éventuellement substitué comme indiqué
 25 précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou
 30 alcoxy en C₁-C₂, lesdits radicaux alkyle R₁₃ et R₁₄ ou R₁₄ et R₁₅ ou R₁₅ et R₁₆ pouvant éventuellement former avec l'atome de carbone auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical
 35 alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ; plus particulièrement un radical alkyle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C₁-C₈ linéaire ou ramifié éventuellement substitué

par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle, un radical hydroxycarbonyle, un radical ureido, un radical alkoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical phenyle non substitué ;

- X représente un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre.

5 - R₁₇ représente :

*un atome hydrogène

*un radical hydrocarboné en C₁-C₁₈ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et comprenant éventuellement de une à 5 doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ; plus particulièrement R₁₇ représente un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué ; et de préférence, un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ;

- R₁₈ représente :

20 *un atome d'hydrogène

*un radical alkyle en C₁-C₈ linéaire ou ramifié éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alkoxy en C₁-C₂ ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

- o est un entier compris entre 0 et 5.

30 Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R₁₆ et R₁₇ peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₆ et l'atome X pour le radical R₁₇ auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

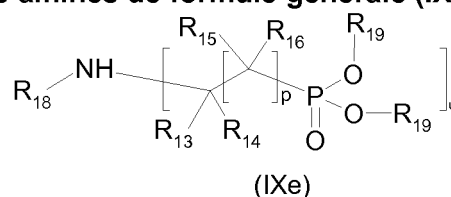
35 Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R₁₈ et R₁₅ peuvent éventuellement former avec l'atome de d'azote pour R₁₈ et l'atome de carbone pour le radical R₁₅ auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

40 A titre d'exemples de composés de formule (IXd), on peut citer le chlorhydrate d'amide de l'acide L-2-aminohexanoïque ; l'amide de L-phénylalanine ; l'acide

(S)(+)aminosuccinique ; l'acide (R)-2-(méthylamino)succinique ; l'éthyl nipecotate ; l'acide carboxylique 3-piperidine ; le 3-phényl-béta-alanine ; l'éthyl-3-aminobutyrate ; la 2-carboxyéthylamine ; l'acide DL béta-amino adipique ; le chlorhydrate d'ester éthylique de béta-alanine ; l'ester éthylique d'acide 3-amino-3-ureido-N-butyrique ; le chlorhydrate de diméthyl (S)-aminosuccinate ; le chlorhydrate d'ester méthylique de béta L-alanine ; la 4-carboxyéthoxypiperidine ; l'acide 4-aminobutyrique ; l'acide DL-béta-amino adipique ; le chlorhydrate de 4-(méthylamino)butyrique ; le chlorhydrate d'éthyl-gamma-aminobutyrate ; l'hexahydronicotinamide ; le 4-carboxamide piperidine ; le 3-carbamoyl-2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine.

10

○ **Des composés aminés de formule générale (IXe) :**



Formule (IXe) dans laquelle :

- R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₈ ont la même signification que précédemment.

15

*un atome d'hydrogène

*un radical alkyle en C₁-C₈ linéaire ou ramifié éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₂ ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

20

- p est un entier compris entre 0 et 7.

25

- u est un entier égal à 1 ou 2. Lorsque u vaut 2 alors le radical R₁₈ représente un hydrogène.

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R₁₃ et R₁₄ peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₃ et R₁₄ auquel ces substituants sont rattachée, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé.

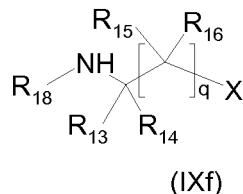
30

A titre d'exemples de composés (IXe) on peut citer les acides suivants, leurs énantiomères s'ils existent, ainsi que leurs sels, leurs hydrates : (1-aminoéthyl)phosphonique, (aminométhyl)phosphonique, (1-aminoéthyl-1-cyclohexyl)phosphonique, (1-aminopropyl)phosphonique, (1-aminobutyl)phosphonique, imino-bis(méthylphosphonique), (1-amino-2-méthylpropyl)phosphonique, (1-amino-2-phényléthyl)phosphonique, (1-amino-1-méthyléthyl)phosphonique, (1-amino-3-méthylbutyl)phosphonique, 1-amino-benzyl phosphonique, 1-amino hexyl phosphonique, diéthyl(aminoéthyl)phosphonique (en

35

particulier sel oxalate), tétraéthyl(aminométhylène)bisphosphonique (en particulier ses sels), (1-amino-2,2-diméthylpropyl)phosphonique, N-méthyl aminométhyl phosphonique, (1-aminopentyl)phosphonique, (1-amino-2-méthylbutyl)phosphonique, (1-aminooctyl) phosphonique, (1-amino-1-méthylpropyl)phosphonique, (1-amino-1,2-
 5 diméthylpropyl) phosphonique, (1-amino-1,3-diméthylbutyl)phosphonique, (1-amino-1-méthylbutyl)phosphonique, (1-amino-1-cyclopentyl)phosphonique, (1-amino-hydroxycarbonyl)propyl phosphonique, (1-amino-1-méthyléthyl)phosphonique, 1-amino-2-méthyl-butyl phosphonique, 1-phosphono-2-phényléthylamine, , (aminométhyl)phosphonique, 3-aminopropyl phosphonique, , 2-amino-2-méthyl-4-
 10 phosphonobutanoïque et leurs esters éthyliques, (diéthyl(3-aminopropyl)phosphonique (en particulier sel oxalate), , 3-(N-hydroxyamino)propyl phosphonique, , 2-amino-2-méthyl-4-phosphonobutyrique, , , diéthylester de (3-aminopropyl)phosphonique, 2-amino-4-phosphonobutyrique, 2-aminoéthylphosphonique, 2-amino-3-phosphonopropionique, diéthyl ester de (2-
 15 aminoéthyl)phosphonique, diéthyl (2-aminoéthyl)phosphonique, (2-((2-pyrrolidinylcarbonyl)amino)éthyl) phosphonique, le diéthyl ester de (2-amino-1-méthyl-2-phényl)éthyl phosphonique, le diéthyl ester de (2-amino-2-phényl)éthyl phosphonique, e, ou leurs mélanges.

20 ○ **Des composés aminés de formule générale (IXf) :**



Formule (IXf) dans laquelle :

- R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₈ ont la même signification que précédemment ; En outre, les radicaux R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ indépendamment les uns des autres peuvent aussi
 25 représenter un radical hydroxy, un radical alkoxy (C₁-C₄)carbonyle, un radical carboxaldéhyde, un alkoxy (C₁-C₃)
- q est un entier compris entre 1 et 18
- X représente, un atome d'oxygène, un groupement SH ou OH, un groupement méthylène éventuellement substitué par un radical hydroxy.
- 30 - Lorsque X représente un atome d'oxygène, alors R₁₈ forme un cycle à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy(méthyl), de préférence de 1 à 4 groupements hydroxy(méthyle).

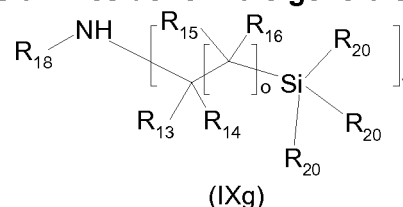
35 Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R₁₆ et R₁₈ ou R₁₃ et R₁₈ peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₆ (ou pour R₁₃) et l'atome d'azote pour le radical R₁₈ auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué

précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

Selon une autre variante de l'invention, l'amine de formule (IXf) peut un β -aminoalcool provenant de la réduction de la fonction acide ou ester en alcool d'un des
5 vingt acides aminés estérifiés ou non.

A titre d'exemples de composés (IXf) on peut citer les composés suivants, leurs énantiomères s'ils existent, ainsi que leurs sels, leurs hydrates : isopropanolamine, isopropylamine, méthyléthanolamine, méthylglucamine, stéaramine, , trométhamine, prométhazine, 1,3-Diméthylpentylamine, octodrine, spermidine, theanine,
10 octamylamine, ,2-amino-1-phényl-propane-1,3- diol, 1,3-dihydroxy-2-amino-2-méthylpropane, 2-amino-2-(hydroxyméthyl)propane-1,3-diol tris, 2-amino-1,3-dihydroxy-2-éthylpropane, 2-amino-3-méthylbutan-1-ol, 2-amino-2-méthylpropan-1-ol, phénylglycinol, alcool 2-aminopropyl, 2-hydroxyéthylamine, 2-aminohexan-1-ol, 1-amino-1-cyclopentaneméthanol, histidinol, 2-amino-3-(3-indolyl)propanol, 3-(4-
15 hydroxyphényl)-2-amino-1-propanol, beta-aminoisobutanol, 2-amino-1-propanol, 2-amino-1,3-propanediol, 2-amino-4-méthyl-1-pentanol, 1-butanol-2-amino -3-méthyl, beta-amino benzènepropanol, 2-aminopropan-1-ol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-4-méthylpetan-1-ol, 3-aminopropanethiol, éthyl 2-amino-4-mercaptobutanoate, 6-hydroxyhexylamine, beta-D-galactopyranosylamine, B-D-glucopyranosylamine, 1-
20 amino-2,5-anhydro-D-mannitol, 1-amino-1-deoxy-D-fructose, D-glucosamine, 2-pyrrolidineméthanol, 1-amino-2,3-dihydroxypropane, 3-propanolamine, 3-[(2-hydroxyéthyl)amino]propan-1-ol, di-beta-hydroéthylamine, bis(3-hydroxypropyl)amine, N-2'-aminoéthyl-N-propanolamine, ,alcool 4-amino-N-butyl, méthyl 3-amino-3-deoxy-A-D-mannopyranoside, N-butyl-4-hydroxybutylamine, 4-amino-4-(3-hydroxypropyl)-
25 1,7-heptanediol, 1-hexylamine, 1-octylamine, 1-nonylamine, 1-décylamine, laurylamine, 1-tétradécylamine, 1-hexadécylamine, l'acide 3-amino-2-hydroxypropionique, l'acide 3-amino-2-hydroxy-4-phenylbutanoïque, l'acide 4-amino-3-hydroxybutyrique, l'ethyl 4-hydroxy-2-pyrrolidinecarboxylate et leurs mélanges.

30 ○ **Des composés aminés de formule générale (IXg) :**



Formule (IXg) dans laquelle :

- R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₈ ont la même signification que précédemment.

- R₂₀ représente

35 *un radical alkyle linéaire en C₁-C₄

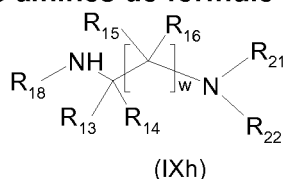
*un radical alcoxy linéaire en C₁-C₄

- o est un entier compris entre 0 et 5.

- v est un entier valant 1 ou 2. Lorsque v vaut 2 alors R₁₈ représente un hydrogène.

A titre d'exemples de composés (IXg) on peut citer les aminopropyl triéthoxysilane, (aminométhyl)triméthylsilane, 2-(triméthylsilyl)éthanamine, 3-(triméthylsilyl)propan-1-amine, 4-(triéthoxysilyl)butan-1-amine, N-[3-
5 (triméthoxysilyl)propyl]éthylène diamine, 3-(triméthoxysilyl)propylamine, 3-triéthoxysilyl-1-propanamine, (3-méthylaminopropyl) triméthoxysilane, et leurs mélanges.

○ **Des composés aminés de formule générale (IXh) :**



10

Formule (IXh) dans laquelle :

- R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₈ ont la même signification que précédemment. En outre, les radicaux R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ indépendamment les uns des autres peuvent aussi représenter un radical hydroxy, un radical alcoxy (en C₁-C₄)carbonyl, un radical
15 carboxaldéhyde, un alcoxy (en C₁-C₃) ;

- R₂₁ et R₂₂ représentent indépendamment l'un de l'autre :

*un atome d'hydrogène

*un radical hydrocarboné en C₁-C₂₀, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou
20 insaturé, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₂,
25 plus particulièrement un radical alkyle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ;

- R₂₁ et R₂₂ pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auxquels ils sont
30 rattachés, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

- w est un entier compris entre 1 et 10.

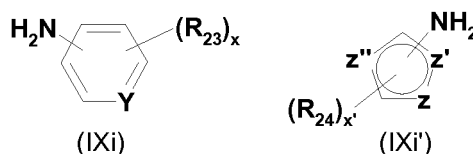
35 Selon une autre variante de l'invention, les radicaux alkyle R₁₆ et R₂₁ peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₆ et l'atome d'azote pour le radical R₂₁ auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement

aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux alkyle R_{18} et R_{21} peuvent éventuellement former avec le premier atome d'azote pour R_{18} et le dernier atome d'azote pour le radical R_{21} auquel chacun est rattaché, un hétérocycle comprenant de 5 à 14 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

Parmi les composés de formule (IXh) on peut citer particulier les amines ci-dessous, leurs énantiomères s'ils existent, ainsi que leurs sels, leurs hydrates : gérontine, N-[3-aminopropyl]-1,4-butane-diamine, 1,4-butanediamine, 4-(éthylamino)-N-butylamine, 2-[3-(2-hydroxy-1,1-bis-hydroxyméthyl-éthylamino)-propylamino]-2-hydroxyméthyl-propane-1,3-diol, 1,4,8, 11-tétraazacyclotétradécane, 1,4-diazacycloheptane, 1,3-diamino-2-hydroxypropane, N,N'-bis(2-aminoéthyl)propane-1,3-diamine, 3-méthylamino propylamine, 1,3-bis amino propane, N,N'-diméthyltriméthylènediamine, 2,2-diméthyltriméthylènediamine, 2,2-diméthyl-1,3-diaminopropane, N-(2-hydroxyéthyl)-1,3-diaminopropane, N-(2-hydroxyéthyl)-1,3-diaminopropane, cystamine, 1,5 diaminopentane, 1,6-diaminohexane, lauraminopropylamine, 2-Methylheptylamine (2-(N-méthyl)heptylamine), éthylènediamine, N,N-bis (2-hydroxyéthyl)éthylènediamine, 3-amino- alanine, piperazine-2-carboxylic acid, beta-N-méthylamino-alanine, l'ester méthylique de la piperazine-2-carboxylic acid, ethyl 3-amino- proline, l'acide 2,4-diamino-N-butyrique, la N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylène diamine ou leurs mélanges.

25 ○ **Les composés aminés de formule générale (IXi) et/ou (IXi') :**



Formules (IXi) et/ou (IXi') dans laquelle :

- R_{23} et R_{24} représentent indépendamment l'un de l'autre :

30 *un radical alkyle en C_1-C_6 , éventuellement substitué, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, SO, SO_2 ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ;

35 *un radical alkylcarbonyle ($R-CO-$) dans lequel R représente un radical alkyle en C_1-C_4 .

 *un radical alkylsulfonyl (RSO_2-) dans lequel R représente un radical alkyle en C_1-C_4 .

*un radical (di-)(alkyl)aminosulfonyle ((R)₂N-SO₂-) dans lequel les radicaux R indépendamment représentent un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄.

*un radical (di-)(alkyl) aminocarbonyle (R)₂N-CO-) dans lequel les radicaux R indépendamment représentent un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄.

5 *un atome d'halogène choisi de préférence parmi le brome, le chlore ou le fluor.

*un groupement alcoxy en C₁-C₄ ;

*un groupement (poly)hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;

*un groupement hydroxycarbonyle (HO-CO-)

10 *un groupement alcoxycarbonyle (RO-CO-) dans lequel R représente un radical alkyle en C₁-C₄,

*un groupement alkylcarbonylamino (RCO-NR'-) dans lequel le radical R représente un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

15 *un radical alkylsulfonyle (RSO₂-) dans lequel le radical R représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;

- Y représente un atome de carbone ou d'azote

- z, z', z'' représente indépendamment les uns des autres un atome de carbone, un atome d'azote ou un atome d'azote substitué par un hydrogène

20 - x est un entier compris entre 0 et 2 ; lorsque x est inférieur à 2, le ou les atomes de carbone non substitués porte(nt) un atome d'hydrogène

- x' est un entier égale à 0 ou 1 ; lorsque x' est inférieur à 1, le ou les atomes de carbone non substitués porte(nt) un atome d'hydrogène.

25 Parmi les composés de formule (IXi) et/ou (IXi'), on peut citer en particulier les composés listés ci-dessous, leurs énantiomères s'ils existent, ainsi que leurs sels, leurs hydrates alpha-pyridylamine, 2-amino-3-hydroxypyridine, acide 2 amino-nicotinique, 2-amino-3-méthylpyridine, 6-méthoxy-3-pyridylamine, 3-aminopyridine, 3-amino-4-pyridinylamine, 2,5-aminopyridine, gamma-pyridylamine, 2,3-diméthylpyridine-4-amine, acide amino(4-) salicylique, méthylpara-amino benzoate, benzocaïne, acide aminobenzoïque, acide 4-amino-M-anisique, acide 4-amino-3-hydroxy-benzoïque, ester méthylique de l'acide 3,4-diaminobenzoïque, acide méthyl 4-amino-3-méthoxybenzène carboxylique, acide 2-aminoanisoile-4-carboxylique, l'acide 3-amino-4-hydroxyenzoïque, l'ester éthylique de l'acide 3-aminobenzoïque, 1-amino-3-carboxybenzène, l'ester méthylique de l'acide 2-aminobenzoïque, 35 l'antranylate d'éthyle, 1H-pyrazol-3-ylamine, 3-amino-4-carbéthoxy-1H-pyrazole, 5-amino-1-éthyl-pyrazole, 1H-benzoimidazol-2-amine, 2-imidazolamine, 1-méthylbenzoimidazol-2-amine, et leurs mélanges.

40 On peut également utiliser les amines suivantes, sous forme de sels ou non, lauroyl Ethylenediamine, octopamine, oléamine, palmitamine, 2-(2-aminoéthoxy)éthanol, 2-amino-4,5-diméthylthiazole, hexetidine, mécamylamine, tranlycypromine, triamterene, méthyl[2-(3-triméthoxysilylpropyl amino)-éthylamino],

bis(triéthoxysilylpropyl)amine, N1-(3-(triméthoxysilyl)propyl)hexane-1,6-diamine, diéthylène triaminopropyl triméthoxy silane, N-(3-triéthoxysilylpropyl)éthylène diamine, N-(3-triméthoxysilyléthyl)éthylènediamine.

5 Selon une autre variante de l'invention, la ou les amines sont choisies parmi les bases puriques, en particulier choisies parmi l'adénine, l'adénosine, la guanine, la guanosine G, la thymine, la thymidine T, l'uracile, l'uridine U, la cytosine, la cytidine C, leurs sels d'additions, et leurs combinaisons.

10 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en combinant plusieurs de ces variantes.

De préférence, si la composition comprend une ou plusieurs amines ces dernières sont choisies parmi l'ammoniaque, les composés des formules (IXa), (IXb), (IXc), (IXe), (IXg) en particulier lorsque R₂₀ représente un groupement alcoxy linéaire en C₁-C₄, (IXi'), ou leurs mélanges.

20 Si la composition comprend une ou plusieurs amines primaires ou secondaires, ammoniacque, hydroxylamine, leur teneur représentées dans la composition entre 0,001 et 65 % en poids ; et de préférence entre 0,001 et 30 % en poids, par rapport au poids de la composition.

Enzyme

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins une enzyme, choisie par exemple parmi l'isolase, la β-glucosydase issue par exemple
 25 d'amande douce (EC 3.2.1.21), l'alcool oxydase (EC 1.1.3.13), les alcool déshydrogénases EC 1.1.1.1, les alcool déshydrogénases EC 1.1.1.2, les alcool déshydrogénases EC 1.1.1.71, les alcool aromatique déshydrogénases EC 1.1.1.90 encore appelées aryl alcool déshydrogénases, les alcool aromatique déshydrogénases EC 1.1.1.97, les alcool 3-hydroxybenzylique déshydrogénases EC
 30 1.1.1.97, les alcool coniferylique déshydrogénases EC 1.1.1.194, les alcool cinnamylique déshydrogénases EC 1.1.1.195, les méthanol déshydrogénases EC 1.1.1.244, les alcool aromatique oxydases EC 1.1.3.7 encore appelées aryl alcool oxydases, les alcool oxydases EC 1.1.3.13, les 4-hydroxymandélate oxydases EC 1.1.3.19, les alcool à longue chaîne hydrocarbonée oxydases EC 1.1.3.20, les
 35 méthanol oxydases EC 1.1.3.31, les alcool déshydrogénases EC 1.1.99.20, les méthylglutamate déshydrogénases EC 1.5.99.5, les 2-oxo-acides décarboxylases EC 4.1.1.1, les benzoylformate décarboxylases EC 4.1.1.7, les phénylpyruvate décarboxylases EC 4.1.1.43, les threonine aldolase EC 4.1.2.5.

40 Si elle est présente, la concentration de l'enzyme utilisée dans la composition tinctoriale est comprise entre 0,005 % et 40 % en poids par rapport au poids total de

la dite composition et de préférence comprise entre 0,05 % et 10 % en poids par rapport au poids de cette composition.

Sels

5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition comprenant le ou les composés de formules (I) et/ou (II) ou l'extrait en contenant et un ou plusieurs sels.

Lorsqu'ils sont présents, ces derniers sont en général choisis parmi les sels organiques et/ou les sels inorganiques, ainsi que leurs combinaisons.

10 En particulier, les anions composant ces sels peuvent être aussi bien inorganiques (chlorure, carbonate, hydrogénocarbonate, hydroxyde, sulfate, hydrogénosulfate, silicate, phosphate, hydrogénophosphate...), qu'organiques (aspartate, formiate, acétate, lactate, citrate, gluconate, succinate, malate, fumarate, orotate...)

15 Les cations composant ces sels, associés au anions ci-dessus, peuvent être issus aussi bien des métaux alcalins (de préférence lithium, sodium, potassium), que de métaux alcalino-terreux (de préférence magnésium, calcium), que de métaux de transition (scandium, titane, vanadium, manganèse, molybdène, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, argent, or). D'autres cations peuvent aussi former des sels comme les ammoniums. De préférence, les cations seront choisis parmi les métaux alcalins
20 (lithium, sodium, potassium), les métaux alcalino-terreux (magnésium, calcium), les ammoniums, ainsi que les métaux de transition suivants : manganèse, molybdène, fer, cuivre, zinc, argent et l'or.

Lorsqu'ils sont présents, leur teneur représente de 0,001 et 40% en poids par rapport au poids de la composition, et encore plus préférentiellement entre 0,001 et
25 20% en poids, par rapport au poids de la composition.

Autres ingrédients

Le milieu cosmétiquement acceptable comprend en général au moins de l'eau
30 ou bien encore un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols tels que le 1,3 propanediol ou encore le 1,6-hexanediol et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du
35 diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants lorsqu'ils sont présents sont, de préférence présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 99% en poids par rapport au poids de la composition, et encore plus préférentiellement entre 5 et 95% en poids, par rapport
40 au poids de la composition.

La composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration des cheveux, tels que des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non tels que les silicones aminés, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des polymères conducteurs.

Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids de la composition.

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

Le pH de la composition est généralement compris entre 3 et 14 environ, et de préférence entre 4 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les amines citées auparavant.

La composition peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel, de poudres à mélanger avant l'emploi pour obtenir des cataplasmes, des infusions, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux.

Les ingrédients de la composition précitée sont avantageusement stockés séparément. En particulier, le composé de formule (I) ou (II) et/ou l'extrait végétal en comprenant et le ou les polymères aminés ou thiolés sont stockés séparément.

Il est à noter également que si un ou plusieurs composés aminés sont présents, ces derniers sont également stockés séparément des composés (I) et (II) ou de l'extrait végétal en comprenant.

Il peut également être avantageux de stocker au moins le(s) composé(s) de formules (I)/(II) ou de l'extrait végétal en comprenant, dans un récipient à l'abri de l'air.

La composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention peut
5 comprendre également un ou plusieurs agents oxydants. On parle dans ce cas de composition prête à l'emploi.

Agent oxydant

En particulier, quand un agent oxydant est présent, la composition prête à
10 l'emploi est avantageusement obtenue par mélange extemporané avant l'application, d'une composition précédemment décrite, avec au moins une composition comprenant un ou plusieurs agents oxydants.

L'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates et les percarbonates
15 de métaux alcalins ou alcalino-terreux, comme le sodium, le potassium, le magnésium.

Conviennent également des agents oxydants de type enzymatique comme les oxydo-réductases à 4 électrons (telles que les laccases), oxydo-réductases à 2
20 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou co-facteurs respectifs, les peroxydases.

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

Cet agent oxydant est avantageusement constitué du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse (eau oxygénée) dont le titre peut varier, plus particulièrement, de 1 à
25 40 volumes, et encore plus préférentiellement de 5 à 40 volumes.

Il est ainsi à noter que la composition mise en œuvre dans l'invention peut résulter du mélange extemporané de plusieurs compositions.

La composition qui vient d'être décrite est donc appliquée sur les fibres
30 kératiniques humaines, en particulier, les cheveux

Procédé de coloration

Conformément à un premier mode de réalisation, la composition appliquée ne comprend pas d'agent oxydant.

35 Ce mode de réalisation est approprié notamment dans le cas où la composition ne comprend pas de colorant d'oxydation (bases / coupleurs).

Conformément à un deuxième mode de réalisation, on applique sur les fibres la composition prête à l'emploi qui a été détaillée précédemment et qui est obtenue par mélange extemporané avant l'application, de la composition décrite auparavant
40 dépourvue d'agent oxydant, avec une composition oxydante.

Ce mode de réalisation est particulièrement approprié dans le cas où la composition comprend un ou plusieurs colorants d'oxydation (bases / coupleurs) ou bien que l'on souhaite obtenir un effet d'éclaircissement.

5 Selon une deuxième variante de ce mode de réalisation, on applique la composition dépourvue d'agent oxydant, et une composition oxydante, successivement et sans rinçage intermédiaire.

La composition oxydante mise en œuvre comprend un ou plusieurs agents oxydants tels que définis plus haut.

10 Concernant les solvants organiques éventuellement présents dans la composition oxydante, on pourra se reporter à la liste indiquée auparavant dans le cadre du descriptif de la composition selon l'invention.

Habituellement, le pH de la composition oxydante est inférieur à 7.

La composition oxydante peut se présenter sous la forme d'une solution, une émulsion ou un gel.

15 Elle peut éventuellement comprendre un ou plusieurs additifs utilisés classiquement dans le domaine de la coloration des fibres kératiniques humaines, en fonction de la forme galénique souhaitée. On pourra là encore se reporter à la liste des additifs donnée plus haut.

20 Quel que soit le mode de réalisation retenu (avec ou sans agent oxydant, mélange extemporané ou applications successives de la composition et de l'agent oxydant), le mélange appliqué sur les fibres est laissé en place pour une durée, en général, de l'ordre de 1 minute à 5 heures, de préférence de 10 minutes à 3 heures.

25 Quant à la température à laquelle la ou les compositions sont appliquées, celle-ci est généralement comprise entre 20 et 200°C, avantageusement comprise entre 20°C et 55°C.

Cette opération peut ainsi être réalisée en utilisant par exemple un casque chauffant, une lampe infra-rouge, un fer à lisser ou à friser.

30 Le procédé selon l'invention peut avantageusement être mis en œuvre en présence d'un stimulus lumineux.

Il consiste plus particulièrement à appliquer aux fibres kératiniques ainsi traitées, un rayonnement UVA, (en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,40 milliwatt/cm², de préférence comprise entre 0,1 et 0,2 milliwatt/cm², délivré par lampes à spectre continu ou par des lampes à spectre de raies) et/ou un rayonnement UVB
35 (en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,20 milliwatt/cm², de préférence comprise entre 0,01 et 0,1 milliwatt/cm² délivré par lampes à spectre continu ou par des lampes à spectre de raies).

40 De préférence, ces composés sont des sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium, de carbonate, hydrogénocarbonate, chlorure, sulfate, silicate, phosphate monobasique, acétate.

Selon une variante préférée de l'invention, ce stimulus est réalisé en mettant en œuvre une composition, comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un sel choisi parmi les carbonate de lithium, sodium, potassium, calcium, ammonium ; les hydrogénocarbonates de sodium, potassium ; chlorure de calcium, lithium, sodium ; sulfate d'ammonium, de sodium, de magnésium ; silicate de sodium ; phosphate monobasique de sodium, potassium ; acétate de sodium.

La composition présente de manière avantageuse une teneur en sel variant de 0,001 et 40% en poids par rapport au poids de la composition, et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 20% en poids, par rapport au poids de la composition.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en réalisant plusieurs étapes successives combinant des stimuli différents les uns des autres.

A l'issue du temps de pause, les fibres kératiniques peuvent être rincées à l'eau, éventuellement lavées avec un shampooing, rincées à l'eau et séchées ou laissées à sécher.

Un dernier objet de l'invention est constitué par un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) et/ou (II) ou l'extrait végétal en comprenant, et un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé.

De préférence, le(s) composé(s) de formules (I)/(II) ou l'extrait végétal en comprenant est(sont) conservés à l'abri de l'air, avantageusement sous une atmosphère inerte.

Le dispositif peut éventuellement comprendre un troisième compartiment comprenant une ou plusieurs amines.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en composé de formule (I) et/ou de formule (II) de la composition est comprise entre 0,001 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.
- 5
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères aminés ou thiolés sont choisis parmi:
- 1/ les polyacides aminés présentant des groupes NH_2 ou SH libres
- 2/ les polysaccharides naturels ou modifiés présentant des fonctions NH_2 ou SH
- 10 3/ les silicones aminées
- 4/ les polymères synthétiques à fonctions NH_2 ou SH
- 5/ les polyéthylène-imines
- 6/ les polymères oxyalkylénés terminés par une fonction amine ; le groupement oxyalkyléné comprenant 2 à 5 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, de préférence 2 à 3 atomes de carbone
- 15 7/ Les polymères dérivés d'alcoxysilanes présentant des fonctions amines.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères aminés ou thiolés sont choisis parmi :
- 20 - polylysines,
- polylysines modifiées thiols,
- Amino-dextrane,
- Amino-cellulose
- Chitosane et ses dérivés aminés
- 25 - les silicones aminées
- Dendrimère à fonctions amines comme les poly(amidoamines),
- Alcool polyvinylique aminé,
- poly(allylamine), polyvinylamines et poly(N-méthyl)vinylamine
- les poly(diallylamine) et leurs copolymères
- 30 - les copolymères poly(vinylamine – co-vinylformamide),
- les polymères polyoxyalkylénés (alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_5$) terminés amines,
- les prépolymères d'alcoxysilanes, en particulier d'aminopropyltriéthoxysilane
- les polyoxazolines partiellement déprotégées
- 35 - PEI (polyéthylène-imine) et leurs dérivés thiols.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les le ou les polymères aminés ou thiolés sont choisis parmi les polymères aminés, de préférence de classes 1/ les polyacides aminés
- 40 présentant des groupes NH_2 ou SH libres ou 2/ les polysaccharides naturels ou modifiés présentant des fonctions NH_2 ou SH.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) est telle que le rapport pondéral, dans la composition, polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) et/ou (II) est compris entre 0,01 -4 / 1.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) est comprise entre 0.1 et 10 % en poids par rapport au poids de la composition.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition comprend au moins de l'ammoniaque, de l'hydroxylamine, une amine primaire ou secondaire, ou leurs mélanges.
10. Composition selon la revendication précédente, dans lequel l'amine est choisie parmi les amines de formule (IX) détaillée ci-dessous, les bases puriques, ainsi que leurs sels d'addition, et leurs combinaisons ;
- $R'_7R'_8NH$ (IX)
- Formule (IX) dans laquelle R'_7 , R'_8 , représentent indépendamment l'un de l'autre :
- un atome d'hydrogène
 - un radical hydrocarboné en C_1 - C_{20} , linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, aromatique ou non, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone et/ou éventuellement substitué, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome ou groupement comprenant au moins un hétéroatome (de préférence choisi parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons) ; lesdits radicaux R'_7 et R'_8 hydrocarbonés pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, éventuellement aromatique, éventuellement condensé à un noyau aromatique ou hétéroaromatique à 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, dans laquelle la teneur en amine(s) primaire(s) ou secondaire(s) présente(s) dans la composition est comprise entre 0,001 et 65 % en poids ; et de préférence entre 0,001 et 30 % en poids, par rapport au poids de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un ou plusieurs sels organiques, inorganiques choisis parmi :
- 5 * les chlorure, carbonate, hydrogénocarbonate, sulfate, hydrogénosulfate, silicate, phosphate, hydrogénophosphate, hydroxyde, ou des anions organiques choisis parmi les aspartate, formiate, acétate, lactate, citrate, gluconate, succinate, malate, fumarate, orotate associés à
- 10 * des métaux alcalins, alcalino-terreux, de métaux de transition comme les molybdène, scandium, titane, vanadium, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, argent, or, ou des ammoniums.
13. Composition selon la revendication précédente dans laquelle la teneur en sel(s) représente de 0,001 et 40% en poids par rapport au poids de la composition, et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 20% en poids, par rapport au poids de la composition.
- 15 14. Procédé de coloration des fibres kératiniques dans lequel on applique une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 20 15. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel on applique une température comprise entre 20 et 200°C.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, dans lequel on applique un rayonnement UVA, en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,40 milliwatt/cm², et/ou un rayonnement UVB en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,20 milliwatt/cm².
- 30 17. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) et/ou (II) ou l'extrait végétal en comprenant, tel(s) que décrit(s) dans l'une des revendications 1 ou 2, et un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé selon l'une quelconque des revendications 1, 4 à 6 ; la composition résultant du mélange des compartiments présentant un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) et/ou (II) ou extrait végétal en comprenant d'au moins 0,01.
- 35



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 758258
FR 1158745

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	EP 0 440 494 A2 (TOKIWA KANPO PHARMA [JP]) 7 août 1991 (1991-08-07) * le document en entier * -----	1-17	A61K8/97 A61K8/49 A61K8/72 A61Q5/10
A	JP 5 339134 A (KII KASEI KK) 21 décembre 1993 (1993-12-21) * abrégé * -----	1-17	
A	WO 2010/076545 A1 (LVMH RECH [FR]; ANDRE PATRICE [FR]; TRANCHANT JEAN-FRANCOIS [FR]; GARC) 8 juillet 2010 (2010-07-08) * revendications * * page 4, ligne 9 - page 6, ligne 3 * -----	1-17	
A	US 2009/246343 A1 (WU SHAOWEN [US] ET AL) 1 octobre 2009 (2009-10-01) * revendications * * exemples * -----	1-17	
A,D	WO 2005/105020 A2 (VEDIC HINDUS IND COM IMP ACAO [BR]; VIDALENC DANIELA [BR]) 10 novembre 2005 (2005-11-10) * le document en entier * -----	1-17	
A	TALLENT W H: "Two New Antibiotic cyclopentanoid Monoterpenes of Plant origin", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 20, no. 7, 1 janvier 1964 (1964-01-01), pages 1781-1787, XP002627316, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/S0040-4020(01)99179-3 * page 1781 * * page 1781, alinéa 1 * * page 1785; composés I, II * ----- -/--	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		11 juin 2012	Hauss, Regina
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 758258
FR 1158745

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	WO 2011/117554 A1 (OREAL [FR]; CHOISY PATRICK [FR]; DAVID HERVE [FR]; CAVEZZA ALEXANDRE [] 29 septembre 2011 (2011-09-29) * page 38; exemple 24 * -----	1,3-7, 14,15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		11 juin 2012	Hauss, Regina
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1158745 FA 758258**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **11-06-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0440494	A2	07-08-1991	CA 2035176 A1	03-08-1991
			CN 1054716 A	25-09-1991
			EP 0440494 A2	07-08-1991
			JP 2842915 B2	06-01-1999
			JP 3227913 A	08-10-1991
			US 5078750 A	07-01-1992

JP 5339134	A	21-12-1993	AUCUN	

WO 2010076545	A1	08-07-2010	DE 102009059296 A1	29-07-2010
			FR 2940656 A1	02-07-2010
			GB 2466709 A	07-07-2010
			JP 2010155830 A	15-07-2010
			KR 20110112801 A	13-10-2011
			US 2010196298 A1	05-08-2010
			WO 2010076545 A1	08-07-2010

US 2009246343	A1	01-10-2009	AU 2009228561 A1	01-10-2009
			CA 2718604 A1	01-10-2009
			CN 102014670 A	13-04-2011
			CO 6280596 A2	20-05-2011
			EA 201071136 A1	29-04-2011
			EP 2265134 A1	29-12-2010
			JP 2011515105 A	19-05-2011
			KR 20110016862 A	18-02-2011
			KR 20110102744 A	19-09-2011
			PE 00452010 A1	14-02-2010
			US 2009246343 A1	01-10-2009
			WO 2009120579 A1	01-10-2009

WO 2005105020	A2	10-11-2005	BR PI0402011 A	20-12-2005
			EP 1753394 A2	21-02-2007
			JP 2007536284 A	13-12-2007
			US 2008260668 A1	23-10-2008
			WO 2005105020 A2	10-11-2005

WO 2011117554	A1	29-09-2011	FR 2957795 A1	30-09-2011
			WO 2011117554 A1	29-09-2011
