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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
2 octobre 2014 (02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/155016 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 311/94 (2006.01) *A61Q 5/06* (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050739

(22) Date de dépôt international :
28 mars 2014 (28.03.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1352888 29 mars 2013 (29.03.2013) FR

(71) Déposant : **L'OREAL** [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **DAVID, Hervé**; 37 Bis rue Viala, F-94210 La Varenne Saint Hilaire (FR). **CAVEZZA, Alexandre**; 14 allée du bon Pêcheur, F-93320 Les Pavillons Sous Bois (FR). **EUDELINE -LY, Annabelle**; 18 avenue du Marechal Joffre, F-60260 Lamorlaye (FR).

(74) Mandataire : **KUHLMANN, Sonia**; L'oreal, D.I.P.I., 25-29 Quai Aulagnier, F-92665 ASNIERES-SUR-SEINE Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

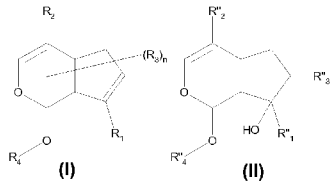
(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title** : OPTIONALLY PROTECTED IRIDOID-DERIVED COMPOUNDS, COMPOSITION INCLUDING SAME, USE AS A DYE FOR KERATIN FIBRES AND DEVICES

(54) **Titre** : COMPOSES DERIVES D'IRIDOIDES PROTEGES OU NON, COMPOSITION LES COMPRENANT, UTILISATION COMME COLORANT DES FIBRES KERATINIQUES ET DISPOSITIFS



(57) **Abstract** : The present invention relates to compounds of formula (I) and (II) below, in which R_1 and $R"_1$ are $-CH_3$; $-CH_2OZ$; -CHO; $-COOR_{10}$, R_{10}: H, alkyl -CONRn R_{-12}, Ru, R_{12}: H, W, at least one of the radicals being other than H $-CH_2NR_{13}R_{14}$, R_{13}, R_{14}: H, W, at least one of the radicals being other than H $-COR_{15}$, R_{15}: alkyl, R_2 and $R"_2$ are H; $-CH_3$; $-CH_2OZ$; $-COR_{20}$, R_{20}: alkyl; $-COOR_{21}$, R_{21}: H, alkyl; $-CONR_{22}R_{23}$, R, R_{23}: H, W, at least one of the two being other than H; $-CH_2NR_{24}R_{25}$, R_{24} and R_{25}: H, W, at least one of the two being other than H; - $C(OH)R_{26}R_{27}$, R_{26}, R_{27}: non-substituted alkyl, phenyl, benzyl; R_3 and $R"_3$ are: -OZ; $-CH_3$; $-NR_{31}R_{32}$, R_{31} and R_{32}: H, W, at least one of the two being other than H; alkylthio; R"3 also optionally being H; R_4 and $R"_4$ are H; an alkyl; a sugar unit; $-COR_{40}$, R_{40}: alkyl; $-COOR_{41}$ R_{41}: alkyl; $-CONR_{42}R_{43}$, R_{42}, R_{43}: H, W; $-Si(R_{44})_3$ R_{44}: alkyl; Z is H; alkyl; a sulphonic, alkyl sulphonate, phenyl sulphonate or alkylphenyl sulphonate group; a -CORz group with Rz: alkyl, sugar unit; W is a hydrocarbon radical at CrC_{40}, which is straight, branched and/or cyclic, saturated, unsaturated, aromatic or not, optionally substituted; and/or optionally interrupted by one or more heteroatoms and/or groups including same; n integer varies from 0 to 5. Exclusions from the formula (I): * when R_4 is a sugar unit, an alkyl(d-C4)carbonyl, a mono- or di- alkyl(C_1-C_4)aminocarbonyl, then R_2 is not an alkoxy(d-C2)carbonyl, hydroxycarbonyl, $-CH_2OH$, R_2 also is not H when R_4 is a sugar; ** when R_4 is H and R-\ is $-CH_3$, $-CH_2OH$, then R_2 is not H, $-CH_3$, -COOH or $-COOCH_3$. The invention also relates to a composition including such compounds as well as to a method for dying keratin fibres implementing same.

(57) **Abrégé** :

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/155016 A1

La présente invention a pour objet des composés de formule (I) et (II) suivante où R_1 et $R"_1$ représentent $-CH_3$; $-CH_2OZ$;-CHO; $-COOR_{10}$, R_{10} : H, aklyle -CONRn $R-_{12}$, Ru, R_{12} : H, W, au moins un des radicaux étant différents de H $-CH_2NR_{13}R_{14}$, R_{13}, R_{14} :H, W, au moins un des radicaux étant différents de H -CORis, Ris : alkyle, R_2 et $R"_2$ représentent H; $-CH_3$; $-CH_2OZ$; $-COR_{20}$, R_{20} : alkyle; $-COOR_{21}$, R_{21} : H, alkyle; $-CONR_{22}R_{23}$, R, R_{23} : H, W, au moins l'un des deux étant différents de H; $-CH_2NR_{24}R_{25}$, R_{24} et R_{25} : H, W, au moins l'un des deux étant différents de H; - $C(OH)R_{26}R_{27}$, R_{26}, R_{27} : alkyle, phényle, benzyle non substitué; R_3 et $R"_3$ représentent : -OZ; $-CH_3$; $-NR_{31}$ R_{32}, R_{31} et R_{32} : H, W, au moins l'un des deux étant différents de H; alkylthio; R"3 pouvant en outre être H; R_4 et $R"_4$ représentent H; un alkyle; un motif sucre; $-COR_{40}$, R_{40} : alkyle; $-COOR_{41}$ R_{41} : alkyle; $-CONR_{42}R_{43}$, R_{42}, R_{43} : H, W; $-Si(R_{44})_3$ R_{44} : alkyle; Z représente H; alkyle; un groupe sulfonique, alkyle sulfonate, phényle sulfonate ou alkylphényle sulfonate; un groupe -CORz avec Rz : alkyle, motif sucre; W représente un radical hydrocarboné en CrC_{40}, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé, insaturé, aromatique ou non, éventuellement substitué; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou groupements en comprenant; n entier varie de 0 à 5; Exclusions de la formule (I) : * lorsque R_4 représente un motif sucre, un alkyl(d-C4)carbonyle, un mono- ou di- alkyl(C_1-C_4)aminocarbonyle, alors R_2 ne représente pas un alcoxy(d- C2)carbonyle, hydroxycarbonyle, $-CH_2OH$, R_2 ne représente également pas H quand R_4 représente un sucre; ** lorsque R_4 représente H et R-\ représente $-CH_3$, $-CH_2OH$, alors R_2 ne représente pas H, $-CH_3$, -COOH, $-COOCH_3$. L'invention concerne également une composition comprenant de tels composés ainsi qu'un procédé de coloration des fibres kératiniques la mettant en œuvre.

COMPOSES DERIVES D'IRIDOIDES PROTEGES OU NON, COMPOSITION LES COMPRENANT, UTILISATION COMME COLORANT DES FIBRES KERATINIQUES ET DISPOSITIFS

La présente invention a pour objet de nouveaux composés dérivés d'iridoïdes protégés ou non, ainsi que des compositions les comprenant et leur utilisation en tant que colorant des fibres kératiniques, notamment humaines, telles que les cheveux.

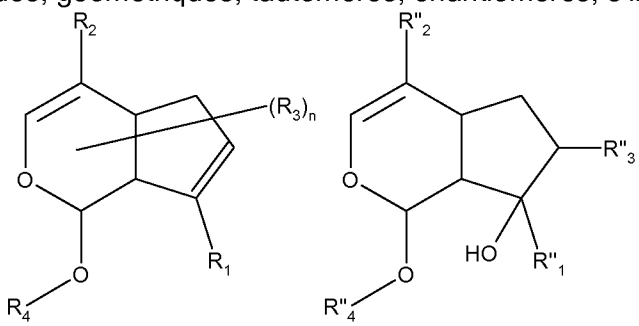
Depuis quelques années, on observe un intérêt grandissant pour les composés naturels utilisables en tant que colorant capillaire.

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 glycosylé ou non (encore appelé aglycon), extrait de plantes comme les Rubiaceae, Euphorbiaceae, Valerianaceae, Cornaceae, Gentianaceae, Caprifoliaceae, Oleaceae, Ericaceae, Loganiaceae, etc.

Ces colorants, lorsqu'ils sont mis en contact avec la matière kératinique, réagissent avec les fonctions amines libres de celles-ci, en particulier des cheveux et donnent une couleur bleue. Afin de moduler la couleur obtenue à partir de ces composés, il est connu de les faire réagir avec des amines additionnelles, comme par exemple des amines aromatiques, des acides aminés. La couleur résultante évolue alors vers les bleus foncés, les bleus nuit et les verts.

On est cependant toujours à la recherche de composés dérivant d'espèces naturelles, qui permettraient d'élargir le domaine de coloration obtenu.

La présente invention a donc pour objet des composés de formule (I) et/ou (II) suivante, leurs sels d'acide organique ou minéral, leurs solvates, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères, énantiomères, s'ils existent:



(I) (II)

Formules (I) et (II) dans lesquelles :

R_1 et R''_1 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :

- $-CH_3$;
- $-CH_2OZ$;
- $-CHO$;
- $-COOR_{10}$, R_{10} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} ;

-$CONR_{11}R_{12}$, dans laquelle R_{11} et R_{12}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

-$CH_2NR_{13}R_{14}$ avec R_{13} et R_{14} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

-COR_{15} avec R_{15} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12},

R_2 et R''_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :

un atome d'hydrogène ;

un radical méthyle ;

-CH_2OZ ;

-COR_{20} avec R_{20} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12},

-$COOR_{21}$, R_{21} représentant un atome d'hydrogène;

-$CONR_{22}R_{23}$, R_{22}, R_{23}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

-$CH_2NR_{24}R_{25}$ avec R_{24} et R_{25} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

- $C(OH)R_{26}R_{27}$ avec R_{26}, R_{27}, identiques ou non, représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié, phényle non substitué, ou benzyle non substitué.

R_3 et R''_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical -OZ, un méthyle ; un radical -$NR_{31}R_{32}$ avec R_{31} et R_{32} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ; un radical alkylthio en C_1-C_{12}; R''_3 pouvant en outre représenter un atome d'hydrogène ;

R_4 et R''_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :

un atome d'hydrogène,

un radical alkyle en C_1-C_{12},

-$COOR_{41}$, avec R_{41} représente un radical alkyle en C_1-C_{12} ;

-$CONR_{42}R_{43}$, avec R_{42}, R_{43}, identiques ou non représentant un atome d'hydrogène, un groupement W ;

-$Si(R_{44})_3$ où R_{44} représente un radical alkyle en C_1-C_4 ;

Z représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, un groupement sulfonique, alkyle(C_1-C_2) sulfonate, phényle sulfonate ou

alkyl(C_1-C_2)-phényle sulfonate, un groupement -CORz avec Rz représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, un motif sucre ;

W représente un radical hydrocarboné en C_1-C_{40}, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé insaturé, aromatique ou non, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone ; éventuellement substitué ; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome (de préférence choisi parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, P=O, SO, SO_2 ou leurs combinaisons) et/ou le silicium ; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ; lesdits radicaux (R_{11}, R_{12}), (R_{13}, R_{14}), (R_{22}, R_{23}), (R_{24}, R_{25}), (R_{31}, R_{32}) et (R_{42}, R_{43}), pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote;

n entier varie de 0 à 5 ; plus particulièrement de 0 à 3, de préférence de 0 à 2 ;

Exclusions de la formule (I) :

* lorsque R_4 représente un groupement alkyl(C_1-C_4)carbonyle, un groupement mono- ou di- alkyl(C_1-C_4)aminocarbonyle, alors R_2 ne représente pas un groupement alcoxy(C_1-C_2)carbonyle, hydroxycarbonyle, hydroxyméthyle (-CH_2OH);

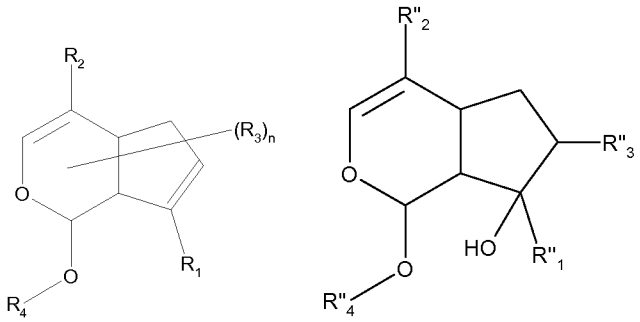
** Lorsque R_4 représente un atome d'hydrogène et R_1 représente -CH_3, -CH_2OH, alors R_2 ne représente pas H, -CH_3, -COOH, -$COOCH_3$.

Un autre objet de la présente invention est représenté par une composition comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, les composés de formule (I) et/ou (II) tels que définis précédemment.

Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration des fibres kératiniques dans lequel on applique une composition selon l'invention, comprenant au moins un composé de formule (I) et/ou (II) tel que défini ci-dessus.

Un dernier objet de l'invention concerne l'utilisation des composés précités comme colorants des fibres kératiniques, notamment humaines, telles que les cheveux.

Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration des fibres kératiniques notamment humaines dans lequel on applique une composition, comprenant un ou plusieurs composés de formules (I) et/ou (II) suivante, leurs sels d'acide organique ou minéral, et leurs solvates, leurs isomères optiques, géométriques, leurs isomères, leurs tautomères s'ils existent :



Formules (I) et (II) dans lesquelles :

R_1 et R''_1 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :

$-CH_3$;

$-CH_2OZ$;

-CHO ;

$-COOR_{10}$, R_{10} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} ;

$-CONR_{11}R_{12}$, dans laquelle R_{11} et R_{12}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

$-CH_2NR_{13}R_{14}$ avec R_{13} et R_{14} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

$-COR_{15}$ avec R_{15} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12},

R_2 et R''_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :

un atome d'hydrogène ;

un radical méthyle ;

$-CH_2OZ$;

$-COR_{20}$ avec R_{20} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12},

$-COOR_{21}$, R_{21} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} ;

$-CONR_{22}R_{23}$, R_{22}, R_{23}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

$-CH_2NR_{24}R_{25}$ avec R_{24} et R_{25} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

- $C(OH)R_{26}R_{27}$ avec R_{26}, R_{27}, identiques ou non, représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié, phényle non substitué, ou benzyle non substitué.

R_3 et R''_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical -OZ, un méthyle ; un radical $-NR_{31}R_{32}$ avec R_{31} et R_{32} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ; un radical alkylthio en C_1-C_{12}; R''_3 pouvant en outre représenter un atome d'hydrogène ;

R_4 et R''_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :
un atome d'hydrogène,
un radical alkyle en C_1-C_{12},
un motif sucre;
$-COR_{40}$, avec R_{40} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12} ;
$-COOR_{41}$, avec R_{41} représente un radical alkyle en C_1-C_{12} ;
$-CONR_{42}R_{43}$, avec R_{42}, R_{43}, identiques ou non représentant un atome d'hydrogène, un groupement W ;
$-Si(R_{44})_3$ où R_{44} représente un radical alkyle en C_1-C_4 ;

Z représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, un groupement sulfonique, alkyle(C_1-C_2) sulfonate, phényle sulfonate ou alkyl(C_1-C_2)-phényle sulfonate, un groupement -CORz avec Rz représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, un motif sucre ;

W représente un radical hydrocarboné en C_1-C_{40}, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé insaturé, aromatique ou non, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone ; éventuellement substitué ; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome (de préférence choisi parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, P=O, SO, SO_2 ou leurs combinaisons) et/ou le silicium ; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ;lesdits radicaux (R_{11}, R_{12}), (R_{13}, R_{14}), (R_{22}, R_{23}), (R_{24}, R_{25}), (R_{31}, R_{32}) et (R_{42}, R_{43}), pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote;

n entier varie de 0 à 5 ; plus particulièrement de 0 à 3, de préférence de 0 à 2 ;

Exclusions de la formule (I) :

* lorsque R_4 représente un motif sucre, un groupement alkyl(C_1-C_4)carbonyle, un groupement mono- ou di- alkyl(C_1-C_4)aminocarbonyle, alors R_2 ne représente pas un groupement alcoxy(C_1-C_2)carbonyle, hydroxycarbonyle,

hydroxyméthyle ($-CH_2OH$), R_2 ne représente également pas un atome d'hydrogène lorsque R_4 représente un sucre ;

** Lorsque R_4 représente un atome d'hydrogène et R_1 représente $-CH_3$, $-CH_2OH$, alors R_2 ne représente pas H, $-CH_3$, -COOH, $-COOCH_3$.

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 données dans la description, sont comprises dans les domaines.

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.

Les radicaux alkyle, alcényle, sont linéaires ou ramifiés à moins d'une indication plus précise.

Il est à noter que lorsque le radical hydrocarboné est substitué, le ou les substituants sont choisis parmi les suivants :

- carboxylique, sous forme acide ou salifiée,
- hydroxyle, alcoxy en C_1-C_4, alcoxy (C_1-C_8)carbonyle,
- alkyl(C_1-C_4)sulfonate, alkyl(C_1-C_8)phosphonate,
- trialkyl(C_1-C_4)silyle, trialcoxy(C_1-C_4)silanyle,
- amino, mono- ou di-alkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)ammonium,
- thiol, alkyl(C_1-C_4)thio,
- aminosulfonyle, mono- ou di- alkyl(C_1-C_4)aminosulfonyle,
- aminocarbonyle, mono- ou di-alkyl(C_1-C_4) aminocarbonyle,
- alkyl(C_1-C_4)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 C_1-C_4, alkyl(C_1-C_4)sulfonylamino ;
- phényle, indolyle, pyrolynyle, imidazolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs alkyle en C_1-C_2, hydroxyle.

De préférence, les groupements présents comme substituants sont choisis parmi les groupements carboxylique, sous forme acide ou salifiée ; hydroxyle ; alcoxy en C_1-C_4 ; alcoxy (C_1-C_8)carbonyle ; thiol ; alkyl(C_1-C_4)thio ; amino ; mono- et di-alkyl(C_1-C_4)amino ; aminocarbonyle ; mono- et di- alkyl(C_1-C_2)aminocarbonyle ; alkyl(C_1-C_4)carbonylamino ; phényle, indolyle, pyrolynyle, imidazolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs alkyle en C_1-C_2, hydroxyle.

D'une manière générale, les sels d'addition des composés de formule (I) et/ou (II) 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.

Les solvates représentent plus particulièrement les hydrates de tels composés et/ou l'association d'un composé de formule (I) et/ou (II), avec un alcool linéaire ou ramifié en C_1-C_4 tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol.

Composés de formule (I) et/ou (II)

Les composés de formules (I) et (II) sont donc substitués respectivement par des radicaux R_1, R_2, R_4O-, et éventuellement un ou plusieurs radicaux R_3 ; des radicaux R''_1, R''_2, R''_3, R''_4O-, hydroxyle.

Selon un mode de réalisation, les composés de formule (I) et (II) sont tels que R_1 et R''_1 représentent indépendamment l'un de l'autre :

* $-CH_3$,
* -CHO,
* $-CH_2OZ$, Z représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, un groupement sulfonique, alkyle(C_1-C_2) sulfonate, phényle sulfonate ou alkyl(C_1-C_2)-phényle sulfonate, un groupement CORz avec Rz représentant un radical alkyle en C_1-C_6, , un motif sucre ;
* $-COOR_{10}$, R_{10} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10} ;
* $-CH_2NR_{13}R_{14}$ avec R_{13} et R_{14} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;
* $-CONR_{11}R_{12}$ avec R_{11} et R_{12} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène.

En ce qui concerne R_2 et R''_2, ces derniers représentent indépendamment l'un de l'autre de manière plus avantageuse :

* $-CH_3$
* $-CH_2OZ$ avec Z représentant un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, -CORz avec Rz représentant un radical alkyle en C_1-C_6,
* $-COOR_{21}$, R_{21} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ;
* $-CONR_{22}R_{23}$, R_{22}, R_{23}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène.

* $-CH_2NR_{24}R_{25}$ avec R_{24} et R_{25} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;
* $-C(OH)R_{26}R_{27}$ avec R_{26}, R_{27}, identiques ou non, représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié, phényle non substitué, ou benzyle non substitué.

En ce qui concerne R_3 issu de la formule (I), ce radical représente plus particulièrement un radical hydroxyle, un radical methoxy, ethoxy, un radical $-NR_{31}R_{32}$ avec R_{31} et R_{32} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène.

En ce qui concerne R''_3 issu de la formule (II), ce radical représente plus particulièrement un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical methoxy, ethoxy, un radical $-NR_{31}R_{32}$ avec R_{31} et R_{32} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène, un radical dodecylthio.

R_4 et R''_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :
un atome d'hydrogène,
un radical alkyle en C_1-C_{12},
un motif sucre,
$-COR_{40}$, avec R_{40} représentant un radical alkyle en C_1-C_6 ;
$-COOR_{41}$, avec R_{41} représente un radical alkyle en C_1-C_6 ;
$-CONR_{42}R_{43}$, avec R_{42}, R_{43}, identiques ou non représentant un atome d'hydrogène, un groupement W ;
$-Si(R_{44})_3$ où R_{44} représente un radical alkyle en C_1-C_4.

Selon un mode de réalisation, les composés de formule (I) et (II) sont tels que :
- R_2 et R''_2, représentent indépendamment l'un de l'autre:
  * $-CH_3$
  * $-CH_2OZ$ avec Z représentant un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, -CORz avec Rz représentant un radical alkyle en C_1-C_6,
  * $-COOR_{21}$, R_{21} représentant un atome d'hydrogène;
  * $-CONR_{22}R_{23}$, R_{22}, R_{23}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène.
  * $-CH_2NR_{24}R_{25}$ avec R_{24} et R_{25} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

* -C(OH)$R_{26}R_{27}$ avec R_{26}, R_{27}, identiques ou non, représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié, phényle non substitué, ou benzyle non substitué et

- R_4 et R''_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :
un atome d'hydrogène,
un radical alkyle en C_1-C_{12},
-$COOR_{41}$, avec R_{41} représente un radical alkyle en C_1-C_6 ;
-$CONR_{42}R_{43}$, avec R_{42}, R_{43}, identiques ou non représentant un atome d'hydrogène, un groupement W ;
-$Si(R_{44})_3$ où R_{44} représente un radical alkyle en C_1-C_4,

avec R_1, R''_1, R_3 et R''_3 étant tels que définis ci-dessus.

Au sens de l'invention, le ou les motifs sucres mentionné(s) dans la formule (I) et/ou (II), indépendamment les uns des autres, désignent un radical issu d'un sucre, sous forme cyclisée, comprenant une ou deux unités sucre, identiques ou non, choisie(s) parmi les pentoses, les hexoses.

Plus particulièrement, les pentoses sont choisis parmi les formes cyclisées du ribulose, xylulose, arabinose, lyxose, ribose, xylose ou le désoxyribose.

En ce qui concerne les hexoses, ces derniers peuvent avantageusement être choisis parmi les formes cyclisées du fructose, psicose, sorbose, tagatose, allose, altrose, galactose, glucose, gulose, idose, mannose, fucose, fuculose, pneumose, quinovose, rhamnose.

En ce qui concerne les motifs sucres comprenant deux unités cyclisées, on peut citer les diholosides suivants : le cellobiose, le gentiobiose, l'inulobiose, l'isomaltose, l'isomaltulose, le kojibiose, le lactose, le lactulose, le laminaribiose, le leucrose, le maltose, le maltulose, le mélibiose, le nigerose, le robinose, le rutinose, le saccharose, le sophorose, le tréhalose, le tréhalulose, le turanose.

De préférence le(s) motif(s) sucre de la formule (I) et/ou (II), indépendamment les uns des autres, est/sont choisis parmi l'allose, l'altrose, le galactose, le glucose, le gulose, l'idose, le mannose, le talose, le xylose, le fructose, le rhamnose et de préférence le glucose.

En ce qui concerne les dérivés d'aldose, on préfère les dérivés désoxy, comme le rhamnose, ainsi que les diholosides, en particulier le maltose.

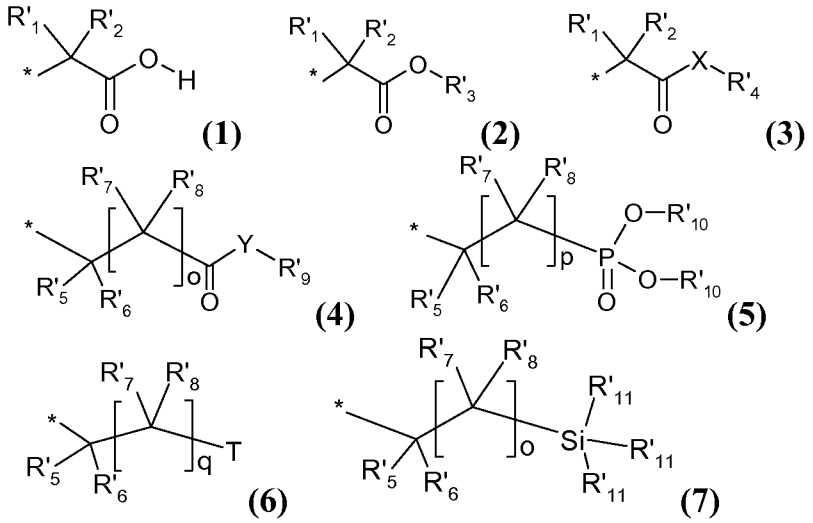
Conformément à un mode de réalisation encore plus particulier de l'invention, le(s) motif(s) sucre de la formule (I) et/ou (II), indépendamment les uns des autres, est/sont choisis parmi un radical issu du glucose, du rhamnose, du maltose, et de préférence issu du glucose.

Comme indiqué auparavant, le groupement W représente un radical hydrocarboné en C_1-C_{40}, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, aromatique ou non, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone,

éventuellement substitué, et/ou 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, P=O, SO, SO_2 ou leurs combinaisons) et/ou le silicium ;

lesdits radicaux (R_{11}, R_{12}), (R_{13}, R_{14}), (R_{22}, R_{23}), (R_{24}, R_{25}), (R_{31}, R_{32}) et (R_{42}, R_{43}), peuvent éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo.

En ce qui concerne le groupement W, ce dernier représente plus particulièrement un radical alkyle en C_1-C_{14}, éventuellement substitué(s) par un ou deux groupements hydroxy, par un ou deux groupements amino éventuellement substitué par un groupement fluorenylmethyloxycarbonyl ou l'un des groupements suivants,



Formules dans lesquelles :

R'$_1$ représente :

° un atome d'hydrogène

° un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, hydroxycarbonyle, thiol, alkyl(C_1-C_4)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 C_1-C_2 ; ou un radical phényle non substitué

R'$_2$ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.

R'$_3$ représente :

° un radical hydrocarboné en C_1-C_{18} 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, SO_2 ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ;

° un radical benzyle non substitué ;

* liaison rattachant le radical W à la molécule.

De préférence R'_3 représente un radical alkyle en C_1-C_{10}, linéaire ou ramifié éventuellement substitué ; un radical benzyle ; et de façon encore plus préférée, un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ; un radical benzyle ;

R'_1 et **R'_3** peuvent former un cycle carboné saturé à 5 chaînons ;

R'_4 représente :

* un atome hydrogène

* un radical alkyle en C_1-C_6, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, thiol, alkyl(C_1-C_4)thio, amido, amino, 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 C_1-C_2 ;

R'_1 et **R'_4** peuvent former un cycle carboné saturé à 5, 6, 7 chaînons.

Dans le cas ou **X** représente un atome d'azote et **R'_4** 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 pyrrolysine, la sérine, la thréonine, le tryptophane, la tyrosine, la valine, la leucine, l'isoleucine, le composé de formule (3) représente un dipeptide, un oligopeptide.

R'_5, R'_6, R'_7, R'_8, représentent indépendamment les uns des autres :

* un atome hydrogène

* un radical hydrocarboné en C_1-C_{20}, 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 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, SO_2 ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_2, lesdits radicaux alkyle **R'$_5$** et **R'$_6$** ou **R'$_7$** et **R'$_8$** 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 alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ; plus particulièrement un radical alkyle en C_1-C_{10}, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C_1-C_8 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 alcoxy(C_1-C_4)carbonyle ; un radical phényle non substitué ;

Dans le cas de la formule (6), les radicaux **R'$_5$**, **R'$_6$**, **R'$_7$**, **R'$_8$**, indépendamment les uns des autres peuvent aussi représenter un radical hydroxy, un radical alkoxy (C_1-C_4)carbonyle, un radical carboxaldéhyde, un alkoxy (C_1-C_3)

R'$_5$ et **R'$_6$** peuvent former avec l'atome de carbone auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ;

R'$_9$ représente :

* un atome hydrogène

* un radical hydrocarboné en C_1-C_{18} 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, SO_2 ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ; plus particulièrement **R'$_9$** représente un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10}, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué ; et de préférence, un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle

R'$_{10}$ représente :

* un atome d'hydrogène

* un radical alkyle en C_1-C_8 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, SO_2 ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_2 ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo,

R'_{11} représente

* un radical alkyle linéaire en C_1-C_4
* un radical alcoxy linéaire en C_1-C_4

X représente un atome de soufre; ou d'azote ; un groupement amino (-NH-) ;

Y représente un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un groupement amino (-NH-);

T représente, un atome d'oxygène, un groupement SH ou OH, un groupement méthylène éventuellement substitué par un radical hydroxy ; lorsque T représente un atome d'oxygène, alors R_{11} ou R_{12}, R_{13} ou R_{14}, R_{22} ou R_{23}, R_{24} ou R_{25}, R_{42} ou R_{43}, forment avec T un cycle à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy(méthyle), de préférence de 1 à 4 groupements hydroxy(méthyle) ;

p est un entier compris entre 0 et 7 ;

q est un entier compris entre 1 et 18

o est un entier compris entre 0 et 5.

Plus particulièrement, les radicaux de formule **(1)** sont issus des acides aminés et dérivés suivants, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates : 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.

Selon une autre variante, les radicaux de formule **(1)** sont issus de 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-methyl-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.

A titre d'exemples plus particuliers de radicaux de formule **(2),** on peut citer ceux issus des esters d'acides aminés et/ou dérivés suivants, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates : 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-methyl-butyrique ; 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, 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-(phénylamino)acétate ; l'éthylglutamate ; le chlorhydrate de diester alpha, béta, tertio-butylique 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 tertiobutylique de DL proline ; le chlorhydrate d'ester méthylique de DL phénylalanine.

En ce qui concerne les radicaux de formule **(3)**, on peut citer plus particulièrement les radicaux issus des amides et les thioesters provenant d'acides aminés et/ou dérivés, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates, tels que : 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-aminoacetamido)-3-(4-hydroxyphenyl)propanoique ; l'acide 2-(2-aminoacetylamino)acétique ; le (R)-3-aminoazepane-2-one ; le glycinamide ; la L-Leucinamide ; le 2-aminopropanediamide ; l'acide 2-(2-amino-3-methylbutanamido)-propanoique ; 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 L-methionamide ; la 2-amino-3-methylbutanamide; le D-alaninamide ; le bromhydrate de L-tyrosinamide ; l'amide d'acide aspartique ; le dichlorhydrate d'amide de L-arginine ; le lysinamide ; le thréonine ; l'amide d'isoleucine ; l'amide d'histidine ; l'amide de DL, alanine ; la 2-amino-3-(4-hydroxy-phenyl)-propionamide; le DL-triptophanamide ; l'acétate de N-hydroxy-L-arginine (H-ARG-NH2 2AcOH) ; l'amide d'asparagine ; le diamide alpha,gamma d'acide L-glutamique ; l'amide de D-phanylalanine ; le D-leucinamide ; l'acide L-glutamique alpha-amide; L-methionineamide ; le L-cystine bisamide ; l'acétate de glycinamide ; l'amide de D-lysine ; le glycinamide ; l'ester gamma-méthylique de la L-isoglutamine; l'amide de D-arginine ; le 2 carboxamide de (S) pyrrolidine ; le prolyl histamine.

En ce qui concerne les radicaux de formule **(4)**, on peut citer ceux issus des composés aminés suivants, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates : l'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-carboyéthylamine ; l'acide DL béta-amino adipique ; l'ester éthylique de béta-alanine ; l'ester éthylique d'acide 3-amino-3-ureido-N-butyrique ; le diméthyl (S)-aminosuccinate ; l'ester méthylique de béta L-alanine ; la 4-carboxyyéthoxypiperidine ; l'acide 4-aminobutyrique ; l'acide DL-béta-amino adipique ; le chlorhydrate de 4-(méthylamino)butyrique ; l'éthyl-gamma-aminobutyrate ; l'hexahydronicotinamide ; le 4-carboxamide piperidine ; le 3-carbamoyl-2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine.

En ce qui concerne les radicaux de formule **(5)**, on peut citer ceux issus des acides suivants, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates : (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 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-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-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-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, ou leurs mélanges.

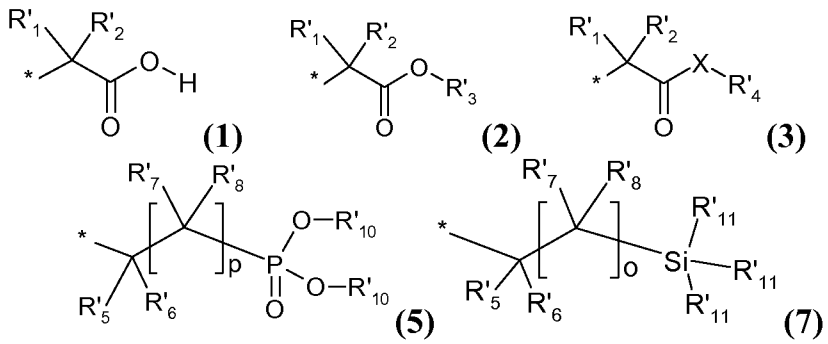
Selon une autre variante de l'invention, les radicaux de formule (6) peuvent être, le β-aminoalcool provenant de la réduction de la fonction acide ou ester en alcool d'un des vingt acides aminés estérifiés ou non.

A titre d'exemples de composés (6) on peut citer les composés suivants, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates : l'isopropanolamine, isopropylamine, méthyléthanolamine, méthylglucamine, stéaramine, trométhamine, prométhazine, 1,3-Diméthylpentylamine, octodrine, spermidine, theanine, 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-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, éthyll 2-amino-4-mercaptobutanoate, 6-hydroxyhexylamine, beta-D-galactopyranosylamine, B-D-glucopyranosylamine, 1-

amino-2,5-anhydro-D-mannitol, 1-amino-1-deosy-D-fructose, D-glucosamine, 2-pyrrolidinemethanol, 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)-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.

Les radicaux de formule **(7)** sont en particulier issus des composés suivants, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates : aminopropyl triéthoxysilane, (aminométhyl)triméthylsilane, 2-(triméthylsilyl) éthanamine, 3-(triméthylsilyl)propan-1-amine, 4-(triéthoxysilyl)butan-1-amine, N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylène diamine, 3-(triméthoxysilyl)propylamine, 3-triéthoxysilyl-1-propanamine, (3-méthylaminopropyl) triméthoxysilane, et leurs mélanges.

Conformément à une variante intéressante de l'invention,,_le groupement W, représente plus particulièrement un radical alkyle en C_1-C_{14}, éventuellement substitué(s) par un ou deux groupements hydroxy, ou un des groupements suivants,



De façon encore plus préférée, les composés de formule (I) et/ou (II) sont tels que R_1 et R''_1 indépendamment l'un de l'autre représentent :

* $-CH_3$,
* -CHO,
* $-CH_2OH$,
* $-CH_2OCH_3$,
* $-CH_2OSO_2CH_3$, $-CH_2OSO_2PhCH_3$, (Ph = phenyle)
* $-COOH$, $-COOCH_3$, $-COOCH_2CH_3$, $-COO(CH_2)_5CH_3$, $-COO(CH_2)_9CH_3$
* $-CH_2NR_{13}R_{14}$ avec R_{13} et R_{14} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

* -$CONR_{11}R_{12}$ avec R_{11} et R_{12} représentant indépendamment l'un de l'autre un hydrogène, un groupement W; au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène.

En ce qui concerne R_2 et R''_2, ces derniers représentent indépendamment l'un de l'autre de manière encore plus avantageuse :

* -CH_3
* -CH_2OH
* -COOH, -$COOCH_3$, -$COOCH_2CH_3$
* -$C(OH)(CH_3)_2$, -$C(OH)(CH_2CH_3)_2$, -$C(OH)(CH_2Ph)_2$
* -$CONR_{22}R_{23}$, R_{22}, R_{23}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène.
* -$CH_2NR_{24}R_{25}$ avec R_{24} et R_{25} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;
* -CH_2OCOCH_3, -$CH_2OCOCH_2CH_3$, -$CH_2OCOCH_2CH_2CH_3$, -$CH_2OCOCH_2CH_2CH_2CH_3$, - $CH_2OCOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, -$CH_2OCOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$.

En ce qui concerne R_3, ce radical représente plus particulièrement un radical hydroxyle.

En ce qui concerne R''_3, ce radical représente plus particulièrement un hydrogène, un radical hydroxyle, un radical ethoxy, dodecylthio, methylamino, ethylamino, propylamino, butylamino, pentylamino, hexylamino, 2-methylpropanoate amino.

n vaut de 0 à 5, de préférence vaut 0 ou 1.

Bien évidemment, lorsque n vaut zéro, les atomes de carbone du ou des cycles portent le nombre requis d'atome d'hydrogène.

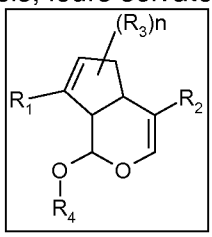
En ce qui concerne R_4 ou R''_4, celui-ci représente préférentiellement un radical choisi parmi :

* H, méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle
* un motif glucose,
* -$COCH_3$, -$COCH_2CH_3$, -$COCH_2CH_2CH_3$, -$COCH_2CH_2CH_2CH_3$, -$COCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, -$COCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$; -$COC(CH_3)_3$;
* -$COOCH_3$, -$COOCH_2CH_3$, -$COOCH_2CH_2CH_3$, -$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$, -$COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$.

-$CONR_{42}R_{43}$, avec R_{42}, R_{43}, identiques ou non représentant un atome d'hydrogène, un groupement W ;

-$Si(R_{44})_3$ où R_{44} représente un radical alkyle en C_1-C_4.

Les composés de formule (I) et/ou (II) peuvent être choisis parmi les composés suivants, leurs isomères optiques, géométriques, leurs tautomères, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates, et leurs mélanges :

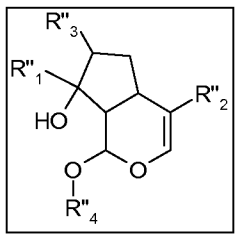


Composés de formule (I) préférés avec n valant 0 ou 1

R_1	R_2	R_3	R_4
$HOCH_2$-	$CH_3OC(O)$-, $HOC(O)$-, CH_3-, H	HO-	CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, CH_3CO-, $CH_3CH_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_3C(O)$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, CH_3CHCH_2-, β-d-glucose
$HOCH_2$-	$CH_3OC(O)$-, $HOC(O)$-, $-CH_2OH$	HO-	CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, CH_3CHCH_2-
HC(O) --	$CH_3OC(O)$-, $HOC(O)$-, $HOCH_2$-, CH_3-	HO-	H-, CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, CH_3CO-, $CH_3CH_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_3C(O)$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, $(CH_3)_2NC(O)$-, CH_3CHCH_2-, β-d-glucose
$CH_3CH_2OC(O)$-, $HOC(O)$-, $CH_3[CH_2]_5NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_5NHCH_2$-, $CH_3[CH_2]_4NHCH$-,	$CH_3OC(O)$-, $HOC(O)$-, $HOCH_2$-, CH_3-	HO-	H-, CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-,

$CH_3[CH_2]_3NHCH$-, $CH_3CH_2CH_2NHCH$-, CH_3CH_2NHCH-, CH_3NHCH-, $CH_3OC(O)CH(CH_3)NHC(O)$-			CH_3CO-, $CH_3CH_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_3C(O)$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, $(CH_3)_2NC(O)$-, CH_3CHCH_2-, β-d-glucose
$HOCH_2$-	$CH_3CH_2NHC(O)$-, $HO[CH_2]_2NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_2NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_3NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_4NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_5NHC(O)$-, $FmocNH[CH_2]_6NHC(O)$-, $NH_2[CH_2]_6NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_2OC(O)$-, -CH(O), $-C(OH)(CH_3)_2$, $-C(OH)(C_6H_5)_2$, - $C(OH)(CH_2C_6H_5)_2$, $-C(O)N(C_4H_8)$, $-C(O)NHCH(CH_3)C(O)OCH_3$ $-C(O)NH(CH_2)_{13}CH_3$, $-CH_2OCOCH_3$, $-CH_2OCOCH_2CH_3$, $-CH_2OCO[CH_2]_2CH_3$, $-CH_2OCO[CH_2]_3CH_3$, - $CH_2OCO[CH_2]_4CH_3$, $CH_2OCO[CH_2]_5CH_3$	HO-	H-, CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, CH_3CO-, $CH_3CH_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_3C(O)$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, ($CH_3)_3COC(O)$-, $(CH_3)_2NC(O)$-, CH_3CHCH_2-, β-d-glucose

De préférence n vaut 0.

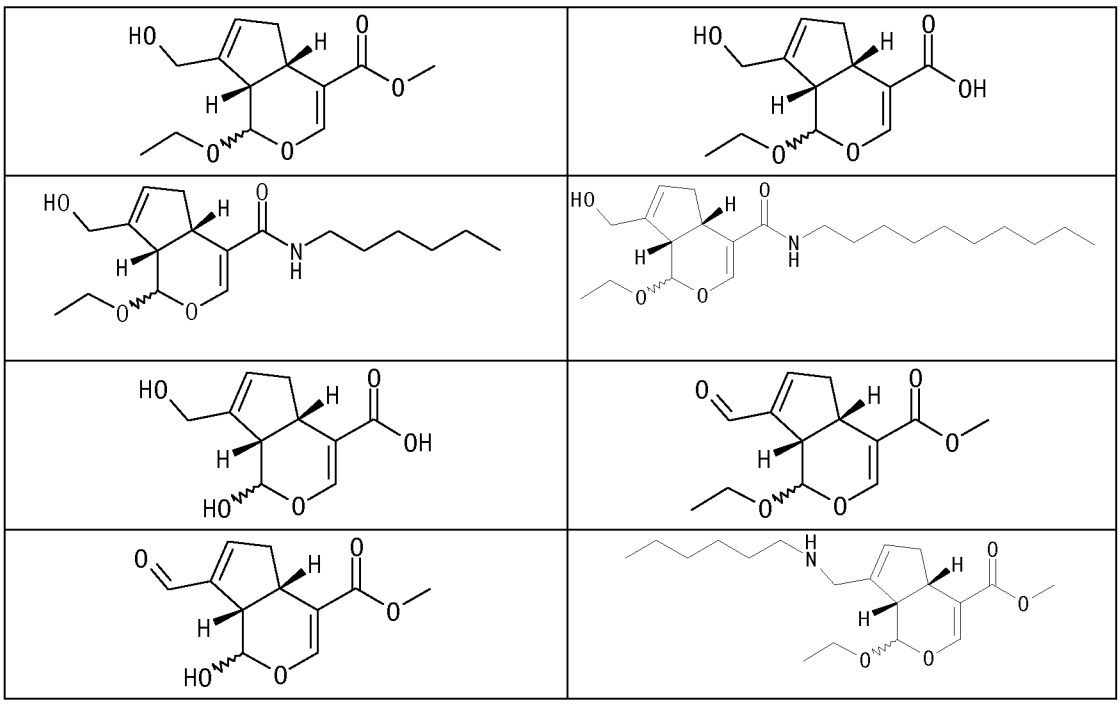


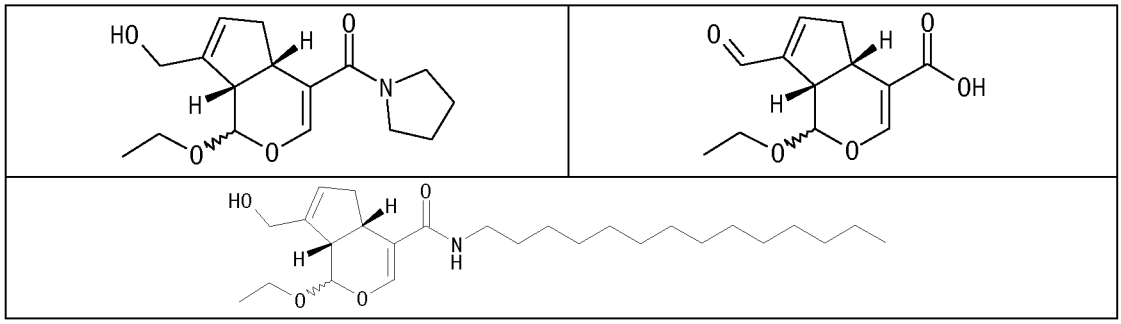
Composés de formule (II) préférés

R''1	R''2	R''3	R''4
$HOCH_2$-	$CH_3OC(O)$-, $HOC(O)$-, CH_3-, H, $-CH_2OH$	HO-, $CH_3[CH_2]_5NH$-, $CH_3[CH_2]_4NH$-, $CH_3[CH_2]_3NH$-, $CH_3[CH_2]_2NH$-, CH_3CH_2NH-, CH_3NH-, $C_{12}H_{25}S$-, $-NHCH(CH_3)C(O)OCH_3$ CH_3CH_2O-	H-, CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, CH_3CO-, $CH_3CH_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_3C(O)$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -,

		H	$(CH_3)_3COC(O)$-, $(CH_3)_2NC(O)$-, CH_2CHCH_2-, β-d-glucose
$HOCH_2$-	$CH_3CH_2NHC(O)$-, $HO[CH_2]_2NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_2NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_3NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_4NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_5NHC(O)$-, $FmocNH[CH_2]_6NHC(O)$-, $NH_2[CH_2]_6NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_2OC(O)$-, -CH(O), $-C(OH)(CH_3)_2$, $-C(OH)(C_6H_5)_2$, - $C(OH)(CH_2C_6H_5)_2$, $-C(O)N(C_4H_8)$, $-C(O)NHCH(CH_3)C(O)OCH_3$ -C(O)NH(CH2)13CH3 , - CH_2OCOCH_3, $-CH_2OCOCH_2CH_3$, - $CH_2OCO[CH_2]_2CH_3$, - $CH_2OCO[CH_2]_3CH_3$, - $CH_2OCO[CH_2]_4CH_3$, $CH_2OCO[CH_2]_5CH_3$	H-, HO-	H-, CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, CH_3CO-, $CH_3CH_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_2C(O)$-, $CH_3[CH_2]_3C(O)$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, $(CH_3)_2NC(O)$-, CH_2CHCH_2-, β-d-glucose

A titre de composé particulièrement convenables on peut citer les composés suivants, ainsi que leurs tautomères, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates, et leurs mélanges :





Un autre objet de l'invention est représenté par une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs composés de formule (I) et/ou (II) tels que définis précédemment.

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

Colorants additionnels

La composition peut éventuellement comprendre au moins un colorant additionnel différent des composés de formule (I) et/ou (II).

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.

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 tétraazapentaméthiniques, 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.

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'anthragallol, l'indigo, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les chlorophylles, les chlorophyllines, les orcéines, l'hématéine, 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.

La teneur en colorant direct, d'origine synthétique ou naturelle, lorsque la composition en contient, est plus particulièrement comprise entre 0,001 et 10 % en poids par rapport au poids de la composition.

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, leurs solvates.

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

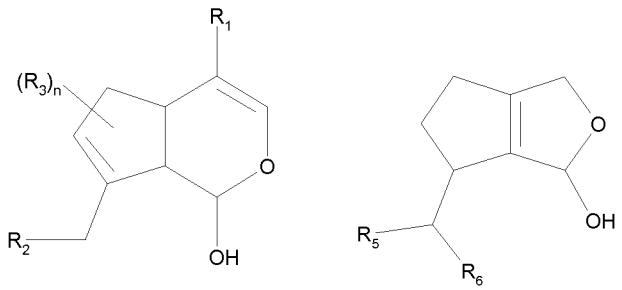
La ou les bases d'oxydation éventuellement présentes dans la composition tinctoriale sont en général présentes chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10% en poids du poids total de la composition, de préférence entre 0,005 et 6% en poids.

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

Composés optionnels

La composition peut comprendre également des composés optionnels tels que les dérivés d'iridoïdes non glycosylés ou glycosylés définis ci-dessous, ces composés étant seuls ou en mélanges :

i) les iridoïdes non glycosylés de formule (a) et/ou de formule (b) suivantes, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs sels d'acide minéral ou organique, leurs solvates :



(a) *(b)*

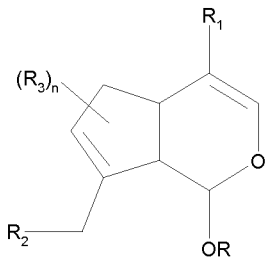
Formules *(a)* et/ou *(b)* dans lesquelles :

- R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical hydroxyméthyle, un groupement aldéhyde ; un groupement $-CO_2R_4$ dans lequel R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_2 ; un groupement $-CH_2$-glucose ;
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical glucose ;
- R_3, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyl(C_1-C_4)oxy ; le nombre de groupement hydroxyle n'étant pas supérieur à 2 ;

- n est un entier compris entre 1 et 5 ;
- R_5 représente un groupement $-CO_2R'_6$ dans lequel R'_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, un cation de métal alcalin, un groupement ammonium ;
- R_6 représente un hydrogène, un groupement $-CO_2R'_6$ dans lequel R'_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, un cation de métal alcalin, un groupement ammonium ;

ou un extrait végétal comprenant lesdits composés de formule *(a)* et/ou de formule *(b)* choisi parmi les extraits de plantes suivantes :***Veronica persica;Apodytes dimidiata*; *Randia canthioides; Tarenna attenuata,***

ii) les iridoïdes non glycosylés de formule (c) suivante, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs sels d'acide minéral ou organique, leurs solvates :



(c)

Formule *(c)* dans laquelle :

- R_1 représente un radical hydroxyméthyle, un groupement $-CO_2R_4$ dans lequel R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_2 ; un radical sucre ;
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical sucre ;
- R_3, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyl(C_1-C_4)oxy ; le nombre de groupement hydroxyle n'étant pas supérieur à 2 ;
- R représente un radical sucre ;
- n est un entier compris entre 1 et 5 ;
- le radical sucre est un dérivé issu d'un aldose ou d'un dérivé d'aldose :
- Le ou les composés de formule *(c)* ayant subi, préalablement ou simultanément au procédé de coloration, une étape consistant à remplacer le radical R par un atome d'hydrogène ;

- le ou les composés de formule *(c)* ayant éventuellement subi une étape préalable consistant à remplacer le radical R par un atome d'hydrogène réalisée au moyen d'une enzyme ;

ou un extrait végétal comprenant ledit composé de formule *(c)* , choisi parmi les extraits de plantes suivantes : ***Abelia grandiflora, Adenorandia kalbreyeri, Adina polycephala, Aeginetia indica var. gracilis, Asperula sp, Asystasia bella, Aucuba japonica, Avicennia marina, Bartsia trixago, Buddleja Americana, Buddleja crispa, Buddleja japonica, Canthium schimperianum, Castilleja wightii, Chaenorhinum minus,Clerodendrum serratum, Coprosma sp, Cornus officinalis, Craibiodendron henryi, Cremaspora triflora, Crucianella sp, Daphniphyllum calycinum, Daphniphyllum humile, Daphniphyllum macropodum, Eremostachys glabra, Escallonia sp, Eucommia ulmoides, Feretia apodanthera, Galium humifusum, Galium verum, Gardenia jasminoïdes, Garrya elliptica, Globularia dumulosa, Hedyotis corymbosa, Hygrophila difformis, Ixeris chinensis, Lamiastrum galeobdolon (Lamium galeobdolon), Lamiophlomis rotata (Phlomis rotata), Leonotis nepetaefolia, Linaria sp, Morinda coreia, Mussaenda pubescens, Nepeta cilicia, Nepeta nuda ssp. Albiflora, Odeontites verna, Oldenlandia corymbosa, Paederia scandens, Pedicularis chinensis, Pedicularis condensata, Pedicularis dolichocymba, Penstemon confertus, Penstemon deutus, Penstemon richardsonii, Penstemon serrulatus, Pithecoctenium crucigerum, Plantago alpina, Plantago carinata, Plantago lagopus, Plantago lanceolata, Plantago subulata, Premna barbata, Randia dumetorum, Rhododendron latoucheae, Rothmannia withfieldii, Rubia peregrina, Rubia tinctorum, Saprosma scortechinii, Scrophularia korainensis, Scrophularia lepidota, Scrophularia ningpoensis, Scyphiphora hydrophyllacea, Swida controversa, Syringa vulgaris, Tarenna kotoensis, Tecoma heptaphylla, Thevetia gaumeri, Thevetia peruviana, Verbascum laxum, Verbascum nigrum, Verbascum phlomoides, Verbascum salviifolium, Verbascum sinuatum, Verbascum thapsus, Verbascum undulatum, Veronica derwentiana, Vitex nigrum, Wendlandia formosana, de préférence Gardenia jasminoïdes***

et leurs mélanges

Acide de Lewis

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend au moins un acide de Lewis, en particulier choisi parmi les halogénures de bore et les halogénures d'aluminium.

L'acide de Lewis peut être présente en une teneur allant de 0.001 à 10%, de préférence de 0.01 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Sels

La composition comprenant le ou les composés de formules (I) et/ou (II) peut éventuellement comprendre 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.

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

Les cations composant ces sels, associés aux 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 composant ces sels, associés aux anions précités, sont choisis parmi les métaux alcalins (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 20% en poids, par rapport au poids de la composition.

Autres ingrédients

Le milieu cosmétiquement acceptable comprend en général au moins de l'eau 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 C_1-C_4, 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 diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants lorsqu'ils sont présents le 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 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, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwittérioniques 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.

En particulier, la composition mise en œuvre peut comprendre au moins un composé additionnel choisi parmi la dihydroxyacétone, la vitamine C, la vitamine C oxydée, le protocatéchaldéhyde, l'isatine, l'hématoxyline et leurs mélanges.

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, plus préférentiellement entre 6 et 11 et de façon encore plus préférée entre 7 et 9,5. 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 qui seront détaillées plus loin.

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.

Procédé de coloration

Le procédé selon l'invention consiste donc à appliquer la composition précitée sur des fibres kératiniques.

Déprotection du groupement R_4, R''_4

Il est à noter que si le ou les composés de formule (I) et/ou (II) est (sont) protégé(s) par un groupement protecteur R_4 ou R''_4 différent d'un sucre, ces derniers sont avantageusement soumis préalablement ou simultanément au procédé de coloration, à une étape consistant à remplacer le radical R_4 ou R''_4 par un atome d'hydrogène.

Cette réaction peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier et notamment elle peut être effectuée au moyen d'un agent acide, choisi par exemple parmi l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide lactique, l'acide benzoïque, l'acide ascorbique, ou d'un agent alcalin, choisi par exemple parmi la soude, une amine primaire ou secondaire.

Ainsi, dans le cas où l'opération a lieu simultanément au procédé de coloration, l'agent alcalin ou l'agent acide est ajouté à la composition juste avant son application sur les fibres.

Dans le cas où l'opération a lieu avant l'application sur les fibres, l'agent alcalin ou l'agent acide est plus particulièrement ajouté à une solution aqueuse de composé de formule (I) et/ou (II).

L'opération a habituellement lieu à une température comprise entre 20 et 70°C et pendant une durée allant de 1 minute à 5 heures.

On peut utiliser le produit réactionnel directement dans le procédé de coloration selon l'invention, ou bien encore extraire le composé obtenu, par exemple en employant un solvant tel que l'acétate d'éthyle.

Déglycosylation

Il est à noter que si le ou les composés de formule (I) et/ou (II) est (sont) glycosylé(s), ces derniers sont avantageusement soumis préalablement ou simultanément au procédé de coloration, à une étape consistant à remplacer le radical R_4 ou R''_4 par un atome d'hydrogène.

Cette réaction peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier et notamment elle peut être effectuée au moyen d'une enzyme, choisie par exemple parmi l'isolase, la β-glucosydase issue par exemple d'amande douce (EC 3.2.1.21),

Ainsi, dans le cas où l'opération a lieu simultanément au procédé de coloration, l'enzyme est ajoutée à la composition juste avant son application sur les fibres.

Dans le cas où l'opération a lieu avant l'application sur les fibres, l'enzyme est plus particulièrement ajoutée à une solution aqueuse de composé de formule (I) et/ou (II), tamponnée (par exemple acétate, pH entre 5,5 et 6).

De préférence, la concentration en composé de formule (I) et/ou (II) varie entre 10 et 30 mM.

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.

L'opération a habituellement lieu à une température comprise entre 20 et 45°C et pendant une durée allant de 1 à 5 heures.

On peut utiliser le produit réactionnel directement dans le procédé de coloration selon l'invention, ou bien encore extraire le composé obtenu, par exemple en employant un solvant tel que l'acétate d'éthyle.

Deuxième composition

Selon une variante particulière de l'invention, la composition est appliquée en présence d'au moins une deuxième composition comprenant au moins un ingrédient choisi parmi les amines, les composés aldéhydiques ou iminiques, les composés nucléophiles, les composés carbonylés nucléophiles, les sels, seuls ou combinés.

Conformément à un premier mode de réalisation, la composition selon l'invention est appliquée successivement et sans rinçage intermédiaire à la deuxième composition comprenant un ou plusieurs des ingrédients précités.

Conformément à un deuxième mode de réalisation, préféré, la composition selon l'invention est mélangée préalablement à l'application sur les fibres, à au moins une composition comprenant au moins l'un ou plusieurs desdits ingrédients.

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

Comme indiqué précédemment, la deuxième composition comprend au moins un ingrédient choisi parmi les amines, les composés aldéhydiques ou iminiques, les composés nucléophiles, les composés carbonylés nucléophiles, les sels, seuls ou combinés.

Amine

Conformément à ce mode de réalisation de l'invention, l'amine ou les amines sont choisies parmi les amines primaires, secondaires ou leurs sels d'addition, l'ammoniaque, l'hydroxylamine, ou leurs mélanges.

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.

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

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

$R'_7R'_8NH$ (III)

Formule (III) 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, P=O, C=S, SO, SO_2 ou leurs combinaisons) et/ou le silicium; 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, peroxo ou diazo.

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

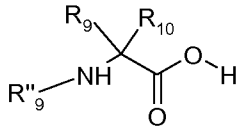
De préférence, les groupements présents comme substituants, s'ils le sont, sont choisis parmi les groupements carboxylique, sous forme acide ou salifiée ; hydroxyle ; alcoxy en C_1-C_4, alcoxy (C_1-C_8)carbonyle ; thiol ; alkyl(C_1-C_4)thio ; amino ; mono- et di-alkyl(C_1-C_4)amino ; aminocarbonyle ; mono- et di- alkyl(C_1-C_2)aminocarbonyle ; alkyl(C_1-C_4)carbonylamino ; phényle, indolyle, pyrrolinyle, imidazolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs alkyle en C_1-C_2, hydroxyle.

En particulier, la ou les amines de formule (III), identiques ou non, comprennent de une à cinq fonctions amine primaire et/ou secondaire ; la ou les amines ne

comportant pas de liaison N-N. Egalement, la ou les amines de formule (III) ne comprennent pas plus de deux hétéroatomes liés entre eux.

De préférence, la ou les amines sont des composés de formule (III), plus particulièrement choisies parmi les composés de formules (IIIa) à (IIIi), (IIIi') ci-dessous, ainsi que leurs sels d'addition, leurs solvates :

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



(IIIa)

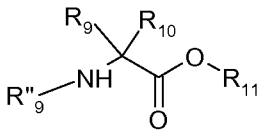
Formule (IIIa) dans laquelle :

- R_9 représente un atome d'hydrogène un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, hydroxycarbonyle, thiol, alkyl(C_1-C_4)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 C_1-C_2 ; ou un radical phényle non substitué
- R''_9 représente un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, ou un radical phényle non substitué
- R_{10} représente un hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.
- R''_9 et R_9 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 (IIIa) on peut citer notamment les composés suivants, leurs sels, leurs hydrates, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs énantiomères : 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.

Selon une autre variante, les composés de formule (IIIa) sont avantageusement choisis parmi les composés suivants, leurs sels, leurs hydrates, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs énantiomères : 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-methyl-D,L-tryptophane; le dichlorhydrate de D,L-alpha-méthylhistidine ; la L-2-méthylsérine ; le (S)-2-méthylcystéine ; l'acide (S)-2-méthyl-2-pyrrolidine carboxylique.

- **les esters issus d'acides aminés et/ou dérivés de formule générale (IIIb) :**



(IIIb)

Formule (IIIb) dans laquelle :

- R_9 représente un atome d'hydrogène un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, hydroxycarbonyle, alcoxy(C_1-C_4)carbonyle, thiol, alkyl(C_1-C_4)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 C_1-C_2 ; ou un radical phényle non substitué
- R''_9 représente un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, ou un radical phényle non substitué
- R_{10} représente un hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.
- R''_9 et R_9 pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons saturé.
- R_{11} représente :
  - un radical hydrocarboné en C_1-C_{18} 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, SO_2 ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ;
  - un radical benzyle non substitué.

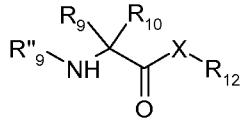
Selon une variante particulière, R_9 et R_{11} peuvent éventuellement former un cycle carboné saturé à 5 chaînons.

De préférence R_{11} représente un radical alkyle en C_1-C_{10}, linéaire ou ramifié éventuellement substitué ; un radical benzyle ; et de façon encore plus préférée, un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ; un radical benzyle.

A titre d'exemples de formule (IIIb) on peut citer les composés suivants, leurs sels, leurs hydrates, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs énantiomères : la méthoxytyrosine, le carboxylate d'éthylpipéridine-2 ; l'ester méthylique de la D,L phénylalanine ; le L-cystine diméthylester ; l'ester méthylique de la L-leucine ; l'ester méthylique de l'acide 2-amino-3-methyl-butyrique ; le L-phénylalanine éthyl ester ; le diéthylester d'acide L-glutamique ; l'éthyl-2- amino-3- méthylbutanoate ; l'ester méthylique de D,L, sérine ; l'ester méthylique de tyrosine ; l'ester éthylique de L-cystéine ; l'ester méthylique de L-histidine ; l'ester méthylique d'acide (S)pyrrolidine-2

carboxylique ; le méthyl 2-aminoacetate ; l'éthylglycine ; l'ester éthylique de H-DL-alanine ; l'ester éthylique de DL tyrosine ; le méthyl-2-(phénylamino)acétate ; l'éthylglutamate ; le diester alpha, béta, tertio-butylique d'acide DL aspartique ; l'ester éthylique d'acide L-alpha-aminoisocaproïque ; le paratoluène sulfonate de benzylglycinate ; l'ester méthylique de DL alanine ; l'ester méthylique de 5-hydroxy-DL-tryptophane ; l'ester méthylique de DL-thréonine ; l'ester tertiobutylique de DL proline ; l'ester méthylique de DL phénylalanine.

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



(IIIc)

Formule (IIIc) dans laquelle :

- R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy(C_1-C_4)carbonyle, hydroxycarbonyle, thiol, alkyl(C_1-C_4)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 C_1-C_2 ;
- R''_9 représente un hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un radical hydroxysulfonyle ;
- R_{10} représente un hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- R''_9 et R_9 pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 chaînons saturé ;
- R_{12} représente :
  - *un atome hydrogène
  - *un radical alkyle en C_1-C_6, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, thiol, alkyl(C_1-C_4)thio, amido, amino, 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 C_1-C_2 ;
- X représente un atome de soufre ou d'azote.

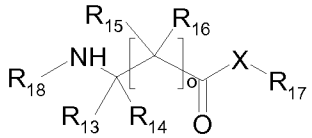
Selon une variante particulière, R_9 et R_{12} peuvent éventuellement former un cycle carboné saturé à 5, 6, 7 chaînons.

Dans le cas ou X représente un atome d'azote et R_{12} 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 pyrrolysine, la

sérine, la thréonine, le tryptophane, la tyrosine, la valine, la leucine, l'isoleucine, le composé de formule (IIIc) représente un dipeptide, un oligopeptide.

A titre d'exemples de composés de formule (IIIc) on peut citer les composés suivants, leurs sels, leurs hydrates, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs énantiomères : le 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-aminoacetamido)-3-(4-hydroxyphenyl)propanoique ; l'acide 2-(2-aminoacetylamino)-acétique ; le (R)-3-aminoazepane-2-one ; le glycinamide ; l'amide de L-Leucine ; le 2-aminopropanediamide ; l'acide 2-(2-amino-3-methylbutanamido)-propanoique ; 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 L-methionamide ; la 2-amino-3-methylbutanamide; le D-alaninamide ; le L-tyrosinamide ; l'amide d'acide aspartique ; lamide de L-tyrosine ; l'amide de L-arginine ; l'amide de lysine ; l'amide de thréonine ; l'amide d'isoleucine ; lamide d'histidine ; l 'amide de DL, alanine ; la 2-amino-3-(4-hydroxy-phenyl)-propionamide; le DL-triptophanamide ; l'acétate de N-hydroxy-L-arginine (H-ARG-NH2 2AcOH) ; l'amide d'asparagine ; le chlorhydrate de diamide alpha,gamma d'acide L-glutamique ; l'amide de D-phanylalanine ; le D-leucinamide ; l'acide L-glutamique alpha-amide; L-methionineamide ; le L-cystine bisamide ; l'acétate de glycinamide ; l'amide de D-lysine ; le glycinamide ; l'ester gamma-méthylique de la L-isoglutamine; lamide de D-arginine ; le 2 carboxamide de (S) pyrrolidine ; la prolyl histamine, ou leurs mélanges.

- **Des composés aminés de formule générale (IIId) :**



(IIId)

Formule (IIId) dans laquelle :

- R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16} représentent indépendamment les uns des autres :

*un atome hydrogène

*un radical hydrocarboné en C_1-C_{20}, 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 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, SO_2 ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_2, lesdits radicaux alkyle R_{13} et R_{14} ou R_{14} et R_{15} ou R_{15} et R_{16} 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 alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ; plus particulièrement un radical alkyle en C_1-C_{10}, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C_1-C_8 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(C_1-C_4)carbonyle ; un radical phenyle non substitué ;

- X représente un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre.
- R_{17} représente :

*un atome hydrogène

*un radical hydrocarboné en C_1-C_{18} 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, SO_2 ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ; plus particulièrement R_{17} représente un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10}, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué ; et de préférence, un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ;

- R_{18} représente :

*un atome d'hydrogène

*un radical alkyle en C_1-C_8 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, SO_2 ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_2 ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo,

- o est un entier compris entre 0 et 5.

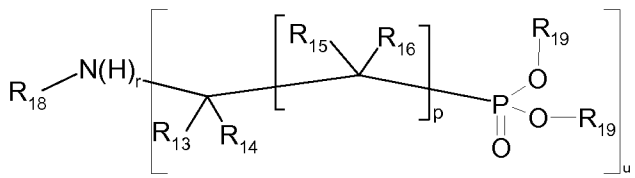
Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R_{16} et R_{17} peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R_{16} et l'atome X pour le radical R_{17} auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R_{18} et R_{15} peuvent éventuellement former avec l'atome de d'azote pour R_{18} et l'atome de carbone pour le

radical R_{15} 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.

A titre d'exemples de composés de formule (IIId), on peut citer les composés suivants, leurs sels, leurs hydrates, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs énantiomères, s'ils existent : l '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-carboyéthylamine ; l'acide DL béta-amino adipique ; l'ester éthylique de béta-alanine ; l'ester éthylique d'acide 3-amino-3-ureido-N-butyrique ; le diméthyl (S)-aminosuccinate ; l'ester méthylique de béta L-alanine ; la 4-carboxyyéthoxypiperidine ; l'acide 4-aminobutyrique ; l'acide DL-béta-amino adipique ; le 4-(méthylamino)butyrique ; l'éthyl-gamma-aminobutyrate ; l'hexahydronicotinamide ; le 4-carboxamide piperidine ; le 3-carbamoyl-2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine ; ou leurs mélanges.

- **Des composés aminés de formule générale (IIIe) :**



(IIIe)

Formule (IIIe) dans laquelle :

- R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16} et R_{18} ont la même signification que précédemment.
- R_{19} représente :

*un atome d'hydrogène

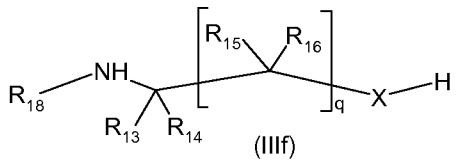
*un radical alkyle en C_1-C_8 linéaire ou ramifié éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO_2 ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_2 ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo,

- p est un entier compris entre 0 et 7.
- u est un entier égal à 1 ou 2. Lorsque u vaut 2 alors le radical R_{18} représente un hydrogène ;
- **r** vaut 0 ou 1, étant étendu que lorsque u vaut 1 alors r vaut 1 et lorsque u vaut 2, alors r vaut 0 ;

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R_{13} et R_{14} peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R_{13} et R_{14} auquel ces substituants sont rattachée, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé.

A titre d'exemples de composés (IIIe) on peut citer les acides suivants, leurs leurs isomères optiques, géométriques, 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 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- 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-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-aminoéthyl)phosphonique, diéthyl (2-aminoéthyl)phosphonique, (2-((2-pyrrolidinyl-carbonyl)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.

- **Des composés aminés de formule générale (IIIf) :**



(IIIf)

Formule **(IIIf)** dans laquelle :

- **R_{13}**, **R_{14}**, **R_{15}**, **R_{16}** et **R_{18}** ont la même signification que précédemment ; En outre, les radicaux **R_{13}**, **R_{14}**, **R_{15}** et **R_{16}** indépendamment les uns des autres peuvent aussi représenter un radical hydroxy, un radical (C_1-C_4)alkoxycarbonyle, un radical carboxaldéhyde, un (C_1-C_3)alkoxy ;
- **q** est un entier compris incusivement entre 1 et 18 ;

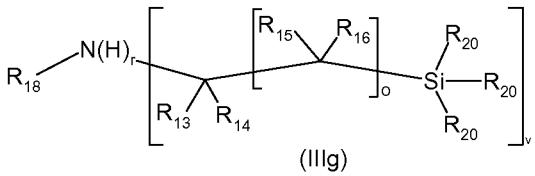
- **X** représente, un atome d'oxygène, ou de soufre, un groupement méthylène éventuellement substitué par un radical hydroxy ;
- étant entendu que lorsque **X** représente un atome d'oxygène, alors $\mathbf{R_{18}}$ forme un cycle à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy(méthyl), de préférence de 1 à 4 groupements hydroxy(méthyle).

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R_{16} et R_{18} ou R_{13} et R_{18} peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R_{16} (ou pour R_{13}) et l'atome d'azote pour le radical R_{18} 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 **(IIIf)** peut un β-aminoalcool provenant de la réduction de la fonction acide ou ester en alcool d'un des vingt acides aminés estérifiés ou non.

A titre d'exemples de composés (IIIf) on peut citer les composés suivants, leurs leurs isomères optiques, géométriques, leurs énantiomères s'ils existent,ainsi que leurs sels, leurs hydrates : isopropanolamine, isopropylamine, méthyléthanolamine, méthylglucamine, stéaramine, trométhamine, prométhazine, 1,3-Diméthylpentylamine, octodrine, spermidine, theanine, 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-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, éthyll 2-amino-4-mercaptobutanoate, 6-hydroxyhexylamine, beta-D-galactopyranosylamine, B-D-glucopyranosylamine, 1-amino-2,5-anhydro-D-mannitol, 1-amino-1-deosy-D-fructose, D-glucosamine, 2-pyrrolidinemethanol, 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)-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.

- **Des composés aminés de formule générale (IIIg) :**



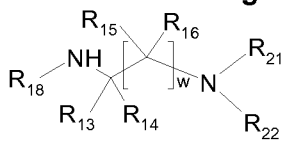
(IIIg)

Formule (IIIg) dans laquelle :

- R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16} et R_{18} ont la même signification que précédemment.
- R_{20} représente
  - *un radical alkyle linéaire en C_1-C_4
  - *un radical alcoxy linéaire en C_1-C_4
- o est un entier compris entre 0 et 5.
- v est un entier valant 1 ou 2. Lorsque v vaut 2 alors R_{18} représente un hydrogène ;
- **r** vaut 0 ou 1, étant étendu que lorsque v vaut 1 alors r vaut 1 et lorsque v vaut 2, alors r vaut 0.

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

- **Des composés aminés de formule générale (IIIh) :**



(IIIh)

Formule (IIIh) dans laquelle :

- R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16} et R_{18} ont la même signification que précédemment. En outre, les radicaux R_{13}, R_{14}, R_{15} et R_{16} indépendamment les uns des autres peuvent aussi représenter un radical hydroxy, un radical alcoxy (en C_1-C_4)carbonyl, un radical carboxaldéhyde, un alkoxy (en C_1-C_3) ;
- R_{21} et R_{22} 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, 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, SO_2 ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_2, plus particulièrement un radical alkyle en C_1-C_{10}, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ;

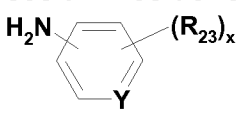
- R_{21} et R_{22} pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo,
- w est un entier compris entre 1 et 10.

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux alkyle R_{16} et R_{21} peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R_{16} et l'atome d'azote pour le radical R_{21} 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.

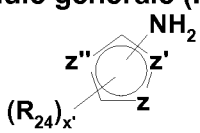
Selon une autre variante de l'invention, les radicaux alkyle R_{18} et R_{21} peuvent éventuellement former avec le premier atome d'azote pour R_{18} et le dernier atome d'azote pour le radical R_{21} auquel chacun est rattaché, un hétérocycle comprenant de à 5 à 14 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement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

Parmi les composés de formule (IIIh) on peut citer particulier les amines ci-dessous, leurs isomères optiques, géométriques, 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-hdroxypropane, 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-methyl)heptylamine) , éthylènediamine, N,N-bis (2-hydroxyéthyl)éthylènediamine, 3-amino- alanine, piperazine-2-carboxylic acid, beta-N-methylamino-alanine, l'ester methylique de la piperazine-2-carboxylic acid, ethyl 3-amino- prolinate, l'acide 2,4-diamino-N-butyrique, la N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylène diamine ou leurs mélanges.

- **Les composés aminés de formule générale (IIIi) et/ou (IIIi') :**



(IIIi)



(IIIi')

Formules (IIIi) et/ou (IIIi') dans laquelle :
- R_{23} et R_{24} représentent indépendamment l'un de l'autre :

*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, peroxo ou diazo ;

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

*un radical alkylsulfonyle (RSO_2-) dans lequel R représente un radical alkyle en C1-C_4.

*un radical (di-)(alkyl)aminosulfonyle ($(R)_2N$-SO_2-) dans lequel les radicaux R indépendamment représentent un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4.

*un radical (di-)(alkyl) aminocarbonyle ($(R)_2N$-CO-) dans lequel les radicaux R indépendamment représentent un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4.

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

*un groupement alcoxy en C_1-C_4 ;

*un groupement (poly)hydroxyalcoxy en C_2-C_4 ;

*un groupement hydroxycarbonyle (HO-CO-)

*un groupement alcoxycarbonyle (RO-CO-) dans lequel R représente un radical alkyle en C_1-C_4,

*un groupement alkylcarbonylamino (RCO-NR'-) dans lequel le radical R représente un radical alkyle en C_1-C_4 et le radical R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

*un radical alkylsulfonyle (RSO_2-) dans lequel le radical R représente un radical alkyle en C_1-C_4 ;

- 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
- 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.

Parmi les composés de formule (IIIi) et/ou (IIIi'), on peut citer en particulier les composés listés ci-dessous, leurs isomères optiques, géométriques, 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-diméthyl-pyridine-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-aminoanisole-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, l'anthranylate d'éthyle, 1H-pyrazol-3-ylamine, 3-amino-4-carbéthoxy-1H-pyrazole, 5-amino-1-éthyl-pyrazole, 1H-benzoimidazol-2-amine, 2-imidazolamine, 1-méthyl-benzoimidazol-2-amine, et leurs mélanges.

On peut également utiliser les amines suivantes, sous forme de sels ou non, lauroyl éthylenediamine, octopamine, oléamine, palmitamine, 2-(2-aminoéthoxy)-éthanol, 2-amino-4,5-diméthylthiazole, hexetidine, mécamylamine, tranylcypromine, triamterene, méthyl[2-(3-triméthoxysilyllpropyl amino)-éthylamino], bis(triéthoxysilyl-propylamine, N1-(3-(triméthoxysilyl)propyl)hexane-1,6-diamine, diéthylène triamino-propyl triméthoxy silane, N-(3-triéthoxysilylpropyl)éthylène diamine, N-(3-triméthoxysilyléthyl)éthylènediamine.

Selon une autre variante de l'invention, la ou les amines sont choisies parmi les polymères aminés, ainsi que leurs sels d'addition. On entend par polymère aminé des macromolécules possédant une ou plusieurs fonctions amines primaires ou secondaires, comportant au moins 5 motifs de répétition enchaînés par des liaisons covalentes.

Le polymère aminé peut être synthétisé :

- par des réactions radicalaires (polyacrylates, polyméthacrylates, polyvinyles…),
- par des réactions de condensation (polyesters, polyéthers, polyamides, polyuréthanes, polydiméthylsiloxanes, polypeptides…)
- par des réactions d'ouverture de cycle (polyesters …).

Il peut être d'origine naturelle, modifié chimiquement ou non, comme par exemple les oligosaccharides, les polysaccharides (cellulose, dextrane, chitosane, guar et leurs dérivés aminés ou thiolés,

Les polymères peuvent se présenter sous tout type de topologie : chaîne linéaire, ramifiée, en étoile ou hyperbranchée (comme les dendrimères par exemple), chaînes séquencées, statistiques ou alternées.

Les groupements chimiques peuvent être naturellement présents sur la chaîne polymérique, en bout de chaîne, greffés le long de la chaîne principale ou des chaînes secondaires, sur les branches des polymères en étoile ou hyperbranchés.

On préfère tout particulièrement :

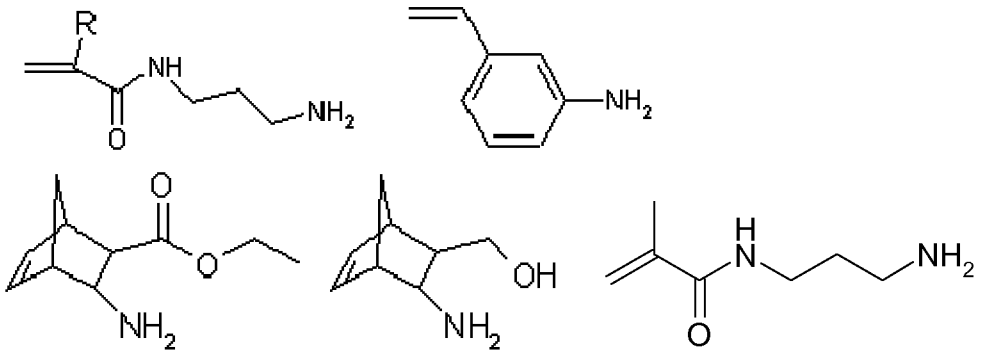
1/ les polyacides aminés présentant des groupes OH, ou SH ou COOH libres, outre les groupes NH_2, par exemple la polylysine

2/ les oligosaccharides, les polysaccharides naturels ou modifiés présentant des fonctions NH_2 et éventuellement SH

3/ les silicones aminées

4/ les polymères synthétiques à fonctions NH_2 ou SH en particulier les polyvinyliques vinyliques substitués par une fonction amine et les polymères réalisés

à partir des monomères commerciaux, ainsi que leur sels d'acide minéraux ou organiques, ci-après :



et en particulier parmi la polylysine ; le chitosan ; les amines polyéthoxylées, telles que les carboxyPEG8 amine, carboxyPEG12 amine, carboxyPEG24 amine ; ou leurs combinaisons.

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.

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

De préférence, si la composition est mise en œuvre en présence d'une ou plusieurs amines, ces dernières sont choisies parmi l'ammoniaque, les composés des formules (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IIIe), (IIIf) (IIIg) en particulier lorsque R_{20} représente un groupement alcoxy linéaire en C_1-C_4, (IIIi'), ou leurs mélanges.

Encore plus préférentiellement, on utilise les esters méthylique, éthylique des composés de formule (IIIb), les acides aminés (IIIa) (IIIe), (IIIf) (IIIg) et les polymères aminés comme la la polylysine et les oligosaccharides à fonction amine.

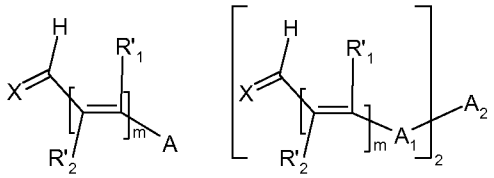
Selon un mode de réalisation encore plus avantageux, on peut citer les composés de formules (IIIa), (IIIb) (esters méthyliques, éthyliques), (IIIf) (IIIg) et les polymères aminés tels que la polylysine.

Si la composition est mise en œuvre en présence d'une ou plusieurs amines primaires ou secondaires, ammoniaque, hydroxylamine, leur teneur représente 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.

<u>Composé aldéhydique ou iminique</u>

Conformément à un autre mode de réalisation de l'invention, la composition est mise en œuvre en présence d'au moins un composé choisi parmi les formules suivantes (a) et (b) ci-dessous, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs sels

d'acide organique ou minéral, leurs solvates, ainsi que les oligo- ou polysaccharides oxydés comprenant au moins une fonction aldéhyde ou imine :



(a) (b)

Formules (a) et (b) dans lesquelles :

- m est un entier valant 0 ou 1.
- X représente un atome d'oxygène, NR''_1 avec R''_1 représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10} ;
- lorsque X représente un atome d'oxygène, les composés peuvent se trouver également :
    - sous la forme d'acétal cyclique à 5 ou 6 chaînons ou acyclique résultant de la condensation d'un monoalcool primaire additionnel (R'_3OH) dans lequel R'_3 représente un radical alkyle en C_1-C_5 ou un diol 1,2 ou 1,3 symétrique présentant une chaîne alkyle en C_2-C_3.
    - sous la forme d'hémiacetal résultant de la condensation d'un groupement hydroxyle présent sur A ou A_1 lorsque A ou A_1 représente un radical alkyle et lorsque n vaut 0 ;
- les radicaux R'_1 et R'_2, indépendamment l'un de l'autre représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire non substitué ;
- les radicaux A monovalent et A_1 divalent représentent un groupement choisi parmi :

<u>* un groupement hydroxycarbonyle (-CO-OH),</u>

<u>* un groupement aryle</u> en C_6 éventuellement substitué par au moins :

- un groupement hydroxyle,
- un radical alkyle en C_1-C_4,
- un radical aryle-éthylényle, le groupement aryle étant en C_6 et éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C_1-C_2, alcoxy en C_1-C_2,
- un groupement $–CO-OR'_4$ ou $–O-COR'_4$ où R'_4 représente un radical alkyle en C_1-C_2, un groupement phényle ;
- un groupement –COOH, sous forme acide ou salifiée,
- un groupement $–OR'_5$ où R'_5 représente un radical alkyle en C_1-C_8 éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, un groupement ammonium $–N^+R''_6$ avec R''_6, identiques ou non, représentant un radical alkyle en C_1-C_2, un groupement $–SiR'_7$ avec R'_7, identiques ou non, représentant un radical alkyle en C_1-C_2 ; un radical benzyle ($-CH_2-C_6H_6$),

- selon une variante particulière, deux radicaux –OR'$_5$ situés en ortho du groupement aryle en C_6 peuvent former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons par l'intermédiaire des deux radicaux R'$_5$

- un groupement –N(R'$_8$)$_2$ où R'$_8$, identiques ou non, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 éventuellement substitué par un groupement hydroxyle, carboxylique (-COOH) sous forme acide ou salifiée, sulfonique (-SO_3H) sous forme acide ou salifiée ; les radicaux R'$_8$ pouvant éventuellement former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons avec l'atome d'azote qui les porte, saturé ou non, comprenant éventuellement un autre hétéroatome choisis parmi O, N, NR'$_9$ où R'$_9$ représente un radical alkyle en C_1-C_2 ; l'hétérocycle étant éventuellement substitué par un groupement hydroxyle,

- un groupement –COR'$_{10}$ où R'$_{10}$ représente un groupement aryle en C_6 condensé à un cycle hydrocarboné à 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C_1-C_2,

- un –SR'$_{11}$ où R'$_{11}$ représente un radical alkyle en C_1-C_2,

- un atome d'halogène choisi de préférence le chlore, le brome,

- un groupement –O-SO_2-C_6H_6

- un groupement –SO_3H

- un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons insaturé, cationique ou non cationique, comprenant un ou deux hétéroatomes, choisis parmi O, N, NR'$_{12}$ où R'$_{12}$ représente un groupement alkyle en C_1-C_2, éventuellement condensé à un cycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou non, aromatique ou non, l'un des hétéroatomes pouvant éventuellement être inclus dans les deux cycles ; l'hétérocycle ou le cycle condensé pouvant être substitué par au moins un radical alcoxy en C_1-C_2

- ledit groupement aryle étant éventuellement condensé à un groupement hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, comprenant un ou deux hétéroatomes choisi parmi O, N, NR'$_{13}$ où R'$_{13}$ représente un radical alkyle en C_1-C_4, l'hétérocycle étant éventuellement condensé à un groupement aryle en C_6

- ledit groupement aryle étant éventuellement condensé à un groupement aryle en C_6 éventuellement substitué par au moins un groupement alcoxy en C_1-C_2;

  * un groupement hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, cationique ou non cationique, insaturé ou non, aromatique ou non, comprenant un ou deux hétéroatomes, identiques ou non, choisis de préférence parmi O, N, NR'$_{14}$ avec R'$_{14}$ représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou aryle en C_6 éventuellement substitué par un groupement (R'$_{15}$)$_2$NCO- ou (R'$_{15}$)CO-NH- où R'$_{15}$, identiques ou non représentent un radical alkyle en C_1-C_2;

- ledit groupement hétérocyclique étant éventuellement condensé à un groupement aryle à 6 chaînons lui-même éventuellement substitué par au moins un groupement alkyle en C_1-C_2, alcoxy en C_1-C_4 ; phénoxy;

- ledit groupement hétérocyclique étant éventuellement substitué par au moins :
  - un groupement hydroxyle,
  - un radical alkyle en C_1-C_2 éventuellement substitué par un radical hydroxyle
  - un radical amino $-N(R'_{16})_2$, où R'_{16}, identiques ou non, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un groupement hydroxyle, les radicaux R'_{16} pouvant éventuellement former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons avec l'atome d'azote qui les porte, saturé ou non, comprenant éventuellement un autre hétéroatome choisis parmi O, N, NR'_{17} où R'_{17} représente un radical alkyle en C_1-C_2,
  - un radical aryle en C_6 éventuellement substitué par au moins un groupement –COOH, $R'_{18}CONH$- avec R'_{18} représentant un radical alkyle en C_1-C_2 ; ledit radical aryle en C_6 étant éventuellement relié à un atome d'azote du groupement hétérocyclique ;

    Lorsque le radical aryle n'est pas substitué par un radical précédemment cité, les atomes de carbone le sont par un atome d'hydrogène ;

    * un radical alkyle en C_1-C_{10} linéaire ou ramifié, ou un radical alcényle en C_2-C_{10}, comprenant une ou plusieurs insaturations carbone-carbone, conjuguées entre elles ou non ; ledit radical alkyle ou alcényle étant éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle ;

- Le radical A_2 divalent représente une chaîne alkylène en C_1-C_{10} linéaire reliant deux radicaux A_1 par l'intermédiaire d'un atome de carbone, d'oxygène ou d'azote ;
- les composés de formules (i) et (ii) comprenant le cas échéant un anion An ou un mélange d'anions cosmétiquement acceptables, garantissant l'électroneutralité des formules.

Selon une première variante de l'invention, le ou les composés de formules (a) et (b) sont tels que X représente un atome d'oxygène.

Les composés (a) et (b) peuvent se trouver également sous la forme d'acétal cyclique à 5 ou 6 chaînons ou acyclique résultant de la condensation d'un monoalcool primaire additionnel (R'_3OH) dans lequel R'_3 représente un radical alkyle en C_1-C_5 ou un diol 1,2 ou 1,3 symétrique présentant une chaîne alkyle en C_2-C_3.

Ces composés peuvent se trouver également sous la forme d'hémiacétal résultant de la condensation d'un groupement hydroxyle présent sur A ou A_1 lorsque A ou A_1 représente un radical alkyle et lorsque n vaut 0.

Il est à noter que l'électroneutralité des formules (a) et (b) est vérifiée si nécessaire au moyen d'un anion ou un mélange d'anions, organiques ou minéraux permettant d'équilibrer la ou les charges desdits composés , par exemple choisi parmi

un halogénure tel que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkylsulfate pour lequel la partie alkyle, linéaire ou ramifiée, est en C_1-C_6, comme l'ion méthylsulfate ou éthylsulfate ; les carbonates et hydrogénocarbonates ; des sels d'acides carboxyliques tels que le formiate, l'acétate, le citrate, le tartrate, l'oxalate ; les alkylsulfonates pour lesquels la partie alkyle, linéaire ou ramifiée, est en C_1-C_6 comme l'ion méthylsulfonate ; les arylsulfonates pour lesquels la partie aryle, de préférence phényle, est éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 tel que par exemple le 4-toluylsulfonate ; les alkylsulfonyles tel que le mésylate.

Les oligosaccharides ou polysaccharides oxydés non ioniques ou anioniques comprennent un ou plusieurs groupes aldéhydes et éventuellement un ou plusieurs groupes anioniques. Ces groupes anioniques sont de préférence des groupes carboxyliques ou carboxylates.

Les oligosaccharides ou polysaccharides non ioniques ou anioniques oxydés mis en œuvre peuvent être représentés par la formule (c) suivante :

P–(CHO)m (COOX)n (c)

dans laquelle :

P représente une chaîne oligosaccharidique ou polysaccharidique constituée de monosaccharides comprenant au moins 5 atomes de carbone, de préférence au moins 6 atomes de carbone et plus particulièrement 6 atomes de carbone.

X est choisi parmi un atome d'hydrogène, les ions issus d'un métal alcalin ou alcalino terreux tels que sodium, potassium, l'ammoniaque, les amines organiques comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine et l'amino-3 propanediol-1,2 et les aminoacides basiques tels que la lysine, l'arginine, la sarcosine, l'ornithine, la citrulline,

m + n est supérieur ou égal à 1,

m est tel que le degré de substitution de l'oligosaccharide ou du polysaccharide par un ou plusieurs groupements aldéhydes (DS(CHO)), est compris dans l'intervalle allant de 0,001 à 2, de préférence de 0,005 à 1,5.

n est tel que le degré de substitution de l'oligosaccharide ou du polysaccharide par un ou plusieurs groupements carboxyliques (DS(COOX)), est compris dans l'intervalle allant de 0 à 2, de préférence de 0,001 à 1,5.

Par degré de substitution DS(CHO) ou DS (COOX) des oligosaccharides ou polysaccharides selon l'invention, on entend le rapport entre le nombre de carbones oxydés en un groupement aldéhyde ou carboxylique pour tous les motifs répétitifs et le nombre de monosaccharides élémentaires (même ouverts par préoxydation) constituant le polysaccharide.

Les groupes CHO et COOX peuvent être obtenus lors de l'oxydation de certains atomes de carbone, par exemple en position C2, C3 ou C6, d'un motif saccharidique 6 atomes de carbone ; De préférence, l'oxydation peut se faire en C2 et en C3, plus

particulièrement de 0,01% à 75% en nombre, et de préférence de 0,1% à 50% en nombre des cycles pouvant avoir été ouverts.

La chaîne oligosaccharidique ou polysaccharidique, représentée par P, est de préférence choisie parmi les inulines, celluloses, les amidons, les pectines, les gommes de guar, les gommes de xanthane, les gommes de pullulane, les gommes alginate les gommes d'agar-agar, les gommes de carragheenane, les gommes de gellane, les gommes arabique, les xyloses et les gommes adragante et leurs dérivés.

Par dérivé, on entend les composés obtenus par modification chimique des composés cités. Il peut s'agir d'esters, d'amides, d'éthers desdits composés.

L'oxydation peut se faire selon un procédé connu dans la technique, par exemple selon le procédé décrit dans FR 2 842 200, dans le document FR2854161 ou dans l'article "Hydrophobic films from maize bran hemicelluloses" de E. Fredon et al, Carbohydrate Polymers 49, 2002, pages 1 à 12. Un autre procédé d'oxydation est décrit dans l'article « water soluble oxidized starches by peroxide reaction extrusion » Industril Crops and Products 75 (1997) 45-52 – R. E. Wing, J. L. Willet. Ces procédés d'oxydation sont simples à mettre en oeuvre, sont efficaces, ne génèrent pas de sous-produits toxiques ou difficiles à éliminer.

Le peroxyde peut être un percarbonate ou un perborate de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, un peroxyde d'alkyle, l'acide peracétique ou le peroxyde d'hydrogène. La quantité de peroxyde dans le milieu réactionnel est généralement entre 0,05 et 1 équivalent molaire par unité glucose de l'oligosaccharide ou du polysaccharide.

On peut utiliser comme catalyseur une phtalocyanine unique ou un mélange de phtalocyanines, par exemple un mélange de phtalocyanine de Co et de phtalocyanine de Fe. La quantité de catalyseur dépend du degré de substitution souhaité. En général une faible quantité, par exemple une quantité correspondant à 0,003 à 0,016 équivalent molaire pour 100 unités glucose d'oligosaccharide ou de polysaccharide est convenable.

Le procédé peut également être mis en œuvre en mettant en contact l'oligosaccharide ou le polysaccharide à l'état pulvérulent avec le catalyseur dissous dans un faible volume d'eau et avec le peroxyde. Ce procédé est désigné par procédé « demi-sec ».

Plus préférentiellement, l'oligosaccharide ou le polysaccharide est obtenu par oxydation d'inuline, de cellulose, carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose, méthylcellulose, amidon, acétate d'amidon, hydroxyéthyl-amidon, hydroxypropylamidon, gomme de guar, gomme de carboxyméthylguar, gomme de carboxyméthylhydroxypropylguar, gomme d'hydroxyéthylguar, gomme d'hydroxy-propylguar, xylose ou gomme de xanthane, gomme de carraghenane, ou leurs mélanges.

Les oligosaccharides ou polysaccharides les plus particulièrement préférés dans l'invention sont ceux répondant à la formule (c) dans laquelle P représente une

chaîne polymérique issue d'inuline et d'amidon ; m est tel que le degré de substitution de l'oligosaccharide ou du polysaccharide par un ou plusieurs groupements aldéhydes (DS(CHO)), est compris dans l'intervalle allant de 0,005 à 2.5 ; n est tel que le degré de substitution de l'oligosaccharide ou du polysaccharide par un ou plusieurs groupements carboxyliques (DS(COOX)), est compris dans l'intervalle allant de 0,001 à 2.

De préférence, la composition comprend au moins un composé de formule (a).

Avantageusement, la formule (a) est telle que :

* m vaut 0 ou 1

* les radicaux R'_1 et R'_2, indépendamment l'un de l'autre représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire non substitué ;

* X représente un atome d'oxygène

A représente :

* un radical alkyle en C_5-C_{10} linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle ;

* un radical alcényle en C_2-C_8 comprenant une double liaison carbone-carbone

* un groupement hydroxycarbonyle (-COOH)

* un groupement aryle en C_6 éventuellement substitué par au moins :

  - un groupement hydroxyle,
  - un radical alkyle en C_1-C_4,
  - un groupement –CO-OR'$_4$ ou –O-COR'$_4$ où R'$_4$ représente un radical alkyle en C_1-C_2,
  - un groupement –OR'$_5$ où R'$_5$ représente un radical alkyle en C_1-C_6,
  - un radical aryle-éthylényle, le groupement aryle étant en C_6 et éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C_1-C_2, alcoxy en C_1-C_2,
  - un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons insaturé, cationique ou non cationique, comprenant un ou deux hétéroatomes, choisis parmi O, N, NR'$_{12}$ où R'$_{12}$ représente un groupement alkyle en C_1-C_2, éventuellement condensé à un cycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou non, aromatique ou non, l'un des hétéroatomes pouvant éventuellement être inclus dans les deux cycles ; l'hétérocycle ou le cycle condensé pouvant être substitué par au moins un radical alcoxy en C_1-C_2

- ledit groupement aryle étant éventuellement condensé à un groupement hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, comprenant un ou deux hétéroatomes choisi parmi O, N, NR'$_{13}$ où R'$_{13}$ représente un radical alkyle en C_1-C_4 ;

* un groupement hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, cationique ou non cationique, insaturé ou non, aromatique ou non, comprenant un ou deux hétéroatomes, identiques ou non, choisis de préférence parmi O, N, NR'$_{14}$ avec R'$_{14}$ représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6, ou aryle en C_6

éventuellement substitué par un groupement $(R'_{15})_2NCO$- ou $(R'_{15})CO$-NH- où R'_{15}, représentent un radical alkyle en C_1-C_2 ;

- ledit groupement hétérocyclique étant éventuellement condensé à un groupement aryle à 6 chaînons lui-même éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C_1-C_2, alcoxy en C_1-C_4 ;
- ledit groupement hétérocyclique étant éventuellement substitué par au moins :
  - un groupement hydroxyle,
  - un radical alkyle en C_1-C_2 éventuellement substitué par un radical hydroxyle ;
  - un radical amino $-N(R'_{16})_2$, où R'_{16}, identiques ou non, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un groupement hydroxyle, les radicaux R'_{16} pouvant éventuellement former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons avec l'atome d'azote qui les porte, saturé ou non, comprenant éventuellement un autre hétéroatome choisis parmi O, N, NR'_{17} où R'_{17} représente un radical alkyle en C_1-C_2,

* les composés de formules (a) comprenant le cas échéant un anion An ou un mélange d'anions cosmétiquement acceptables, garantissant l'électroneutralité des formules ;

* le ou les composés de formule (a) pouvant se trouver sous la forme d'acétal ou d'hémiacétal, tels que décrit précédemment.

A titre d'exemples de composés (a) préférés, on peut citer les composés suivants, leurs isomères, leurs sels leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélanges : le 2,4,6 trihydroxybenzaldéhyde, le 2,3,4-trihydroxybenzaldéhyde, le 2,4,5-trihydroxybenzaldéhyde, le 2,4-dihydroxybenzaldéhyde, le 3,4-dihydroxy-benzaldéhyde, la vanilline, l'éthyl-vanilline, le 4-formyl-1-méthylquinolinium 4-méthylbenzène sulfonate, l'acide oxyacétique, le méthyl 4-formylbenzoate, le benzaldéhyde, le 3-phénylprop-2-énal, le 2-hydroxy-5-(hydroxyméthyl)-2-méthylpyridine 4-carbaldéhyde, le 4-formyl-1-méthylpyridinium, le 1-(4-formylphényl)-6- méthoxy-1-méthylimidazo[1,2-a]pyridin-1-ium, le 8-méthyl-é-(morpholin-4-yl)quinoline-3-carbaldéhyde, le N-[4-(3-formyl-5,5diméthyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)phényl]acétamide ; le 6-déoxyhexose, le D-mannopyranose, le D-glucose, le D-galactose, le D-fructose, le 1,3-benzodioxole-5-carboxaldéhyde, le D-lyxopyranose, le 3,7-diméthylocta-2,6-diénal, le D-ribose, le 4-[-2-(4-méthoxy-2,3,6-triméthylphényl)éthényl] benzaldéhyde, le méthyl-4[-2-méthyl-3-oxoprop-1-en-1-yl]benzoate, le 4-formyl-2-méthoxyphényl acétate, le 1H-indole-3-carbaldéhyde, le 1-butyl-1H-indole-3-carbaldéhyde, le 2-hydroxy-3,4-diméthoxy 6-méthylbenzaldéhyde.

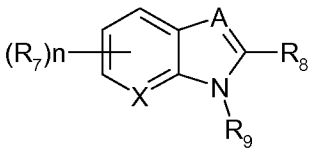
Plus particulièrement, quand ils sont présents, la teneur en composé(s) de formule (a), (b), ou d'oligo- ou poly-saccharides oxydés comprenant au moins une fonction aldéhyde ou imine est comprise entre 0,001% et 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

A titre d'exemples de d'oligo- ou poly-saccharides oxydés préférés, on peut citer les composés suivants :

- l'amidon oxydé (Rn 9047-50-1), amidon connue sous les noms commerciaux suivants : Caldas 10; Caldas 5; Caldas 5H; Caldas 5S; Caldas C 5; Caldas C 5GP; Caldas C 5GT; Caldas No. 5; DAS 100; Dialdehyde starch; Dialdehydostarch; Formamyl; Periodate starch; Polyaldehyde starch; Starch dialdehyde; Sumstar; Sumstar 150; Sumstar 190
- la cellulose oxydée (Rn 9032-52-4) connues sous les dénominations 2,3-dialdehyde cellulose; 2,3-Dialdehydocellulose; Aldehydocellulose; Cellulose 2,3-dialdehyde; Cellulose dialdehyde; Dialdehyde cellulose;
- l'inuline oxydée (Rn 82446-43-3)
- le dextran dialdehyde (Rn 37317-99-0).

Composés nucléophiles

Conformément à un autre mode de réalisation de l'invention, la composition est mise en œuvre en présence d'au moins un composé nucléophile choisi parmi les composés de formules suivantes, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs sels d'acide organique ou minéral, leurs solvates :



(c)

Dans laquelle :

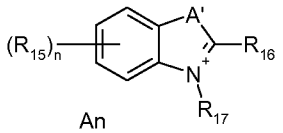
* n est un entier valant de 0 à 4 ; les atomes de carbone non substitués portant un atome d'hydrogène
* A représente $-CR_{10}-$, -N-, $-N^{+}R_{11}-$ avec R_{11} représentant un radical alkyle en C_1-C_4
* X représente N, CR'_7 et R'_7 représente un atome d'hydrogène ou R_7
* R_7 identiques ou non représentent :
  - un radical alkyle en C_1-C_4
  - un radical hydroxy,
  - un radical alcoxy en C_1-C_4,
  - un radical amino
  - un radical alkylamino en C_1-C_4
* deux radicaux R_7 situés en ortho l'un de l'autre peuvent former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant 1 ou 2 hétéroatome(s) choisi parmi l'oxygène, l'azote ou leur combinaison,
* R_8, R_{10}, identiques ou non, représentent
  - un atome d'hydrogène,
  - un radical hydroxyle,

- un radical amino
- un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par au moins un groupement $-COOR_{12}$ ou $-OCOR_{12}$ avec R_{12} représentant un radical alkyle en C_1-C_4, un groupement $-COR_{13}$ avec R_{13} représentant un radical alkyle en C_1-C_4,
- un groupement $-COOR_{14}$ ou $-OCOR_{14}$ avec R_{14} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par au moins un groupement alcoxy en C_1-C_4 ;
- un groupement $-OSO_3^-$

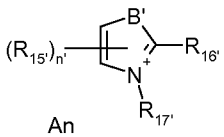
* R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, un groupement alkyl(C_1-C_4)-carbonyle ; un radical acétyle

* les radicaux R_8 et R_9 peuvent former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant éventuellement un autre hétéroatome choisi parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, ledit hétérocycle pouvant en outre être interrompu par un groupement CO,

* lorsque A représente N, que n vaut 0, X représente CH, et R_8 représente NH_2, alors R_9 n'est ni un atome d'hydrogène, ni un groupement méthyle ;



(d)



(e)

Dans lesquelles :

* n est un entier valant de 0 à 4 ; les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène

* n' est un entier valant de 0 à 2 ; les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène

* A' représente S, $-(CR_{18})_2-$, $-CR_{19}=CR'_{19}-$, avec R_{18}, représentant un atome d'hydrogène, radical alkyle en C_1-C_4, R_{19}, R'_{19}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

* B' représente S

* R_{15} identiques ou non représentent un radical alkyle en C_1-C_4, un atome d'halogène, de préférence le chlore, un radical alcoxy en C_1-C_4 ;

* $R_{15'}$ identiques ou non représentent un radical alkyle en C_1-C_2.

* R_{16}, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

* $R_{16'}$, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

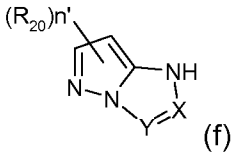
* R_{17} représente un radical alkyle en C_1-C_4, éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle.

* $R_{17'}$ représente :

- un atome d'hydrogène,

- un radical alkyle en C_1-C_4, éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle, éventuellement interrompu par un groupement CO, éventuellement porteur d'un radical phenyle

* les radicaux R_{16} et R_{17} peuvent former ensemble un hétérocycle condensé à 5 ou 6 chaînons, présentant éventuellement une ou plusieurs insaturations, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C_1-C_4 ;



(f)

Dans laquelle

* n' est un entier valant de 0 à 2, les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène

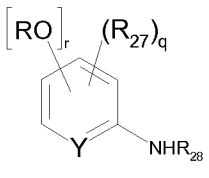
* R_{20}, identiques ou non, représentent un radical alkyle en C_1-C_4, un atome d'halogène (de préférence le chlore, le brome, l'iode), un radical -$COOR_{21}$ ou –$OCOR_{21}$ avec R_{21} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, un radical amino, un groupement aryle en C_6 (phényle) éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle

* X représente N, CR_{22}, -CR'_{22}-CO-, CR'_{22} étant relié à Y ou à X.

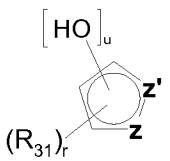
* Y représente N, CR''_{22}

* R_{22}, R'_{22}, R''_{22}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 éventuellement substitué par un radical amino, un radical benzyle, un radical phényle, -$COOR_{23}$ ou –$OCOR_{23}$ R_{23} représentant un radical alkyle en C_1-C_4, -SOR_{24} où R_{24} représente un radical alkyle en C_1-C_4

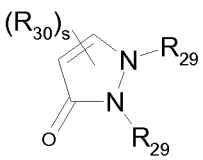
* R_{22} et R''_{22} peuvent former ensemble un cycle condensé à 6 chainons aromatique



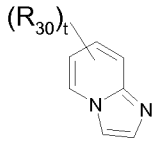
(g)



(g')



(g")



(g"')

Formules (g), (g'), (g''), (g''') dans lesquelles :

* Y représente CH, CR_{27}, N
* z représente N ; z' représente N, NR''_{27}
* q est un entier valant entre 0 et 3
* r vaut 1 ou 2
* s vaut 1 ou 2
* t est un entier compris entre 0 et 4
* u vaut 0 ou 1

* les atomes de carbone non substitués des hétérocycles portent un atome d'hydrogène

* R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4, ; au moins l'un des radicaux R représentant au moins un atome d'hydrogène

* R_{27} représentent indépendamment les uns des autres :
  - un radical alkyle linéaire en C_1-C_4
  - un halogène choisi parmi le chlore, le brome et le fluor

* R''_{27} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en C_1-C_4, un radical phényle

* R_{28} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en C_1-C_4

* les radicaux R_{27} situé en ortho du radical NHR_{28} et R_{28} peuvent former ensemble un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant 1 à 2 hétéroatome(s) choisi parmi l'oxygène et l'azote.

* si Y représente CR_{27}, alors q est de préférence différent de 0

* R_{29} identiques ou non, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire, les deux radicaux R_{29} pouvant former ensemble un hétérocycle saturé à 5 chaînons,

* R_{30} représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxyle, un radical amino, un radical pyrrolidinyle

* R_{31} représentent indépendamment les uns des autres :
  - un radical alkyle en C_1-C_4
  - un radical alcoxy en C_1-C_4 éventuellement substitué par un groupement hydroxyle
  - un radical amino éventuellement substitué par un groupement acétyle ($-COCH_3$)

* R''_{27} et R_{31} peuvent former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons présentant aromatique ou non éventuellement substitué par un radical alkyle en C_1-C_4.

* dans la formule (g'), au moins l'un des radicaux R_{31} est différent de l'hydrogène et/ou au moins u est égal à 1

* deux radicaux R_{31} peuvent former ensemble un cycle aromatique éventuellement substitué par un radical amino ;

* les composés de formules (d) à (g''') comprenant le cas échéant un anion An ou un mélange d'anions cosmétiquement acceptables, garantissant l'électroneutralité desdites formules ;

ainsi que parmi des oligomères ou polymères du type des polyallylimidazolium.

De préférence, les composés de formule (c) sont choisis parmi ceux dans lesquels :

* n est un entier valant de 0 à 4 ; les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène,

* A représente $-CR_{10}$-, -N-,

* X représente CR'_7 et R'_7 représente un atome d'hydrogène ou R_7

* R_7 identiques ou non représentent :

- un radical alkyle en C_1-C_4
- un radical hydroxy,
- un radical alcoxy en C_1-C_4,
- un radical amino
- un radical alkylamino en C_1-C_4

* deux radicaux R_7 situés en ortho l'un de l'autre peuvent former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant 1 ou 2 hétéroatome(s) choisi parmi l'oxygène, l'azote ou leur combinaison, de préférence l'oxygène,

* R_8, R_{10}, identiques ou non, représentent

- un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle en C_1-C_4
- un groupement $-COOR_{14}$ ou $-OCOR_{14}$ avec R_{14} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par au moins un groupement alcoxy en C_1-C_4 ;

* R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4,

* lorsque A représente N, que n vaut 0, X représente CH, et R_8 représente NH_2, alors R_9 n'est ni un atome d'hydrogène, ni un groupement méthyle.

A titre d'exemples de composés (c) plus particuliers, on peut citer les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélange : le 1-butyl-2-méthyl-1H-benzimidazol-7-ol, le 1H-benzimidazol-5-ol, le 1H-benzimidazol-4-ol, le 1H-benzimidazol-5,6-diol, le 2-méthyl- 1H-benzimidazol-4-amine, le 1,5,6-triméthyl-1H-benzimidazol-4-amine, 1H-benzimidazol-4-amine, 1H-benzimidazol-5-amine, le 2-méthyl- 1H-benzimidazol-5-amine, le 1H-benzimidazol-2,5,6-triamine, le 1H-benzimidazol 2,5 diamine, le 4-amino-1H-benzimidazol-7-ol, le 1H-indole-5,6-diol, le 5H-[1,3]dioxolo[4,5-f]indole, le 5,6-dihydroxy-1H-indole-2-carboxylate d'éthyle, le 6-hydroxy-1H-indole-2-carboxylate d'éthyle, le 1H-indol-5-ol, le 2-méthyl-1H-indol-4-ol, le 1H-indol-7-ol, le 1H-indol-6-ol, le 1H-indol-4-ol, le 5-méthoxy-1H-indole-2 carboxylate d'éthyle, le 5-hydroxy-1H-indole-2- carboxylate d'éthyle, le 2-méthyl-1H-indole-5,6-diol, l'acide 6-hydroxy-1H-indole-2-carboxylique, la 1H-indol-4-amine, le 3-méthoxypropanoate de 1H-indol-3-yle, la 1H-indol-6-amine, la 1H-indol-7-amine, la 1H-indol-5-amine, la N-éthyl-1H-indol-6-amine.

De préférence, le ou les composés sont de formules (d) et (e) tels que :

* n et n' valent 0 ; les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène ;

* A' représente S, $-(CR_{18})_2-$, avec R_{18}, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

* B' représente S

* R_{16}, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

* $R_{16'}$, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;

* R_{17} représente un radical alkyle en C_1-C_4, éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle.

* $R_{17'}$ représente :

- un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle en C_1-C_4, éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle,

* les radicaux R_{16} et R_{17} peuvent former ensemble un hétérocycle condensé à 5 ou 6 chaînons, présentant éventuellement une ou plusieurs insaturations, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C_1-C_4.

A titre d'exemples de composés nucléophiles plus particuliers, correspondant aux formules (d) ou (e), on peut citer les sels des composés suivants, leurs isomères, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélange : le 1,4-diméthylquinolinium, le 1,2-diméthylquinolinium, la 10,10-diméthyl-7,8,9,10-tétrahydro-6H-pyrido[1,2-a]indolium, le 2,3-diméthyl-1,3-thiazol-3-ium, le 3-(2-hydoxyéthyl)-2-méthyl-1,3-benzothiazol-3-ium.

Selon une variante particulière, le ou les composés sont de formules (f) tels que :

* n' est un entier valant de 0 à 2, les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène

* R_{20}, identiques ou non, représentent un radical alkyle en C_1-C_4, un atome de chlore, un radical $-COOR_{21}$ ou $-OCOR_{21}$ avec R_{21} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, un radical amino, un groupement phényle

* X représente N, CR_{22}, CR'_{22} étant relié à Y ou à X.

* Y représente N, CR''_{22}

* R_{22}, R'_{22}, R''_{22}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 éventuellement substitué par un radical amino, un radical benzyle, un radical phényle, -

* R_{22} et R''_{22} peuvent former ensemble un cycle condensé à 6 chainons aromatique.

En ce qui concerne les composés nucléophiles plus particuliers de formule (f), on peut citer à titre d'exemple les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélanges : le 1H-imidazo [1,2-b]pyrazole, le 3,6-diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole, le 2-méthyl-4H-pyrazolo[1,5-a]benzimidazole, le 7-chloro-2,6-diméthyl-1H-pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazole, le 7-chloro-3,6-diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole, le 6-éthyl-3-méthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole, le 3,6-diéthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole, le 3-

éthyl-6-méthyll-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole, le 3-phényl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole 6-carboxylate, le 3-phényl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazol-6-yl)méthanol, le 6-éthyl-3-(propan-2-yl)-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole, le 3,6-diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazol-7-amine, le 1H-imidazol[1,2-b]pyrazol-7-amine, le 2-(7-chloro-6-méthyl-1H-pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazol-2-yl)propan-1-amine, le 2-méthyl-4H-pyrazolo[1,5-a]benzimidazol-3-amine.

En ce qui concerne le ou les composés nucléophiles de formule (g), (g'), (g''), (g'''), on peut citer à titre d'exemple les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélanges : le 3-amino-1H-pyrazol-5-ol, le N-(5-hydroxy-1-phényl-1H-pyrazol-3-yl)acétamide, le 3-méthyl-1H-pyrazol-5-ol, le 5-(pyrrolidin-1-yl)imidazo[1,2-a]pyridin-8-amine, le 2-méthyl-2H-indazole-3,5-diamine, le 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, le 3-amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one, le 4-amino-1,2-diéthyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one, le 4,5-diamino-1,2-diéthyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one, le 3-amino-2-chloro-6-méthylphénol, le 3,4-dihydro-2H-1,4 benzoxazin-6-ol, le 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]éthanol, le 2-aminopyridin-3-ol.

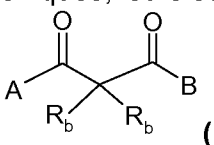
En ce qui concerne les oligomères ou polymères nucléophiles, ceux-ci sont choisis parmi les polymères du type des polyallylimidazolium, notamment ceux réalisés à partir de 1-allyl-3-butylimidazolium.

De préférence, le ou les composés carbonylés sont choisis parmi les composés de formules (c), (f), (g), (g'), (g''), (g''') ou leurs mélanges.

Plus particulièrement, s'ils sont présents, la teneur en composé(s) de formule(s) (c) à (g''') ou en oligomères ou polymères nucléophiles est comprise entre 0,001% et 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

Composés nucléophiles carbonylés

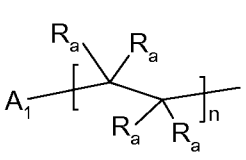
Conformément à un autre mode de réalisation de l'invention, la composition est mise en œuvre en présence d'au moins un composé nucléophile carbonylé choisi parmi les composés de formules suivantes (h) à (l), leurs isomères optiques ou géométriques, leurs sels d'acide organique ou minéral, leurs solvates:

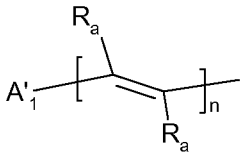


(h)

Formule dans laquelle :

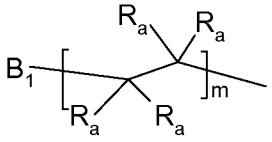
A représente :

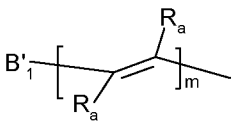


;


; A_2-O-

B représente :



;


; B_2-O-

* n vaut 0 ou 1 ; m vaut 0 ou 1 ;

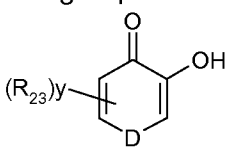
* R_a, identiques ou non représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4

* R_b représente un atome d'hydrogène, un groupement acétyle (CH_3CO-) ; l'un des deux radicaux R_b représentant un atome d'hydrogène, ou bien deux radicaux R_b représentant un groupement phényl-méthylényle, le radical phényle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle, alcoxy en C_1-C_4 ;

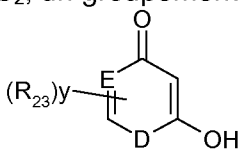
* A_1, B_1, A'_1, B'_1, identiques ou non, représentent ;
  - un groupement aryle en C_6
    - éventuellement substitué par au moins
      - un radical alkyle en C_1-C_{20} linéaire ou ramifié
      - un radical hydroxyle
      - un radical alcoxy -OR_1 où R_1 représente un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un groupement hydroxyle, un groupement –$Si(R_2)(OSi(R_3)_3)_3$ où R_2, R_3, identiques ou non, représentent un radical alkyle en C_1-C_4, de préférence méthyle
      - un groupement ester -$OCOR_4$ où R_4 représente un radical phényle
      - un groupement ammonium -$N^+(R_5)_3$ où R_5 identiques ou non, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle
      - un atome d'halogène, de préférence le chlore
    - éventuellement condensé à un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, insaturé ou aromatique, comprenant au moins un hétéroatome de préférence l'oxygène ;
  - un groupement pyridinyle ou pyridinium ; l'atome d'azote quaternisé étant substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle ;
  - un groupement alkyle en C_1-C_4 ;
  - les groupements A et B pouvant former ensemble un cycle ou hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant éventuellement un hétéroatome, de préférence l'oxygène ; ledit cycle ou hétérocycle étant éventuellement condensé à un radical phényle éventuellement substitué par au moins un

groupement acétyle (CH_3CO-), ester -$COOR_6$ ou -$OCOR_6$ avec R_6 représentant un radical alkyle en C_1-C_4 ;

* A_2, B_2, identiques ou non, représentent :
  - un radical alkyle en C_1-C_{10} linéaire ou ramifié, pouvant éventuellement présenter une ou plusieurs insaturations, éventuellement substitué par un groupement –SiR_3 les radicaux R, identiques ou non, représentant un radical alkyle en C_1-C_4
  - un radical alcényle en C_3-C_6
  - un atome d'hydrogène, un métal alcalin, alcalino-terreux, un groupement ammonium
  - les radicaux A_2 et B_2 pouvant éventuellement former ensemble un hétérocycle à 6 chaînons éventuellement substitué par un radical alkyle en C_1-C_2.
  - les radicaux R_b et A'_1, dans le cas où n vaut 1, peuvent former en semble un cycle hydrocarboné à 6 chaînons, éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1-C_2, un groupement hydroxyle ;



(j)

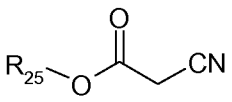


(k)

Dans lesquelles

* y est un entier valant de 0 à 3 ; les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène
* D représente -CR_{24}-, O, -CO-, -CR_{24}=CR_{24}-
* E représente –CR'_{23}-, O ; R'_{23} représente un atome d'hydrogène ou R_{23}
* R_{23} identiques ou non représentent un groupement hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle ;
* deux radicaux R_{23} portés par deux atomes de carbone adjacents, peuvent former ensemble un cycle aromatique condensé éventuellement substitué par au moins un radical alcoxy en C_1-C_4, un groupement hydroxyle ;

R_{24}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4.



(I)

Dans laquelle R_{25} représente un radical alkyle C_1-C_6 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un groupement –$SO_3^-Na^+$, -$C(NHR_{26})$=NR'_{26} où R_{26}, R'_{26} identiques ou non, représentent un radical alkyle en C_4-C_8 cyclique ;

les composés de formules (h) à (I) comprenant le cas échéant un anion An ou un mélange d'anions cosmétiquement acceptables, garantissant l'électroneutralité des formules ;

ainsi que parmi des oligomères ou polymères carbonylés choisis parmi les acides polymaloniques et leurs esters, les acides polysucciniques, les polymères d'acide sulfoacetique, ou leurs mélanges.

Selon une première variante, le composé nucléophile carbonylé est de formule (h) précitée, ses isomères, ou ses sels, ses solvates ; ce composé étant seul ou en mélange, en particulier choisi parmi : la 1-phényl-3-[4-(propan-2-yl)phényl]propan-1,3-dione, la 1-(2,4-dihydroxyphényl)-3-phénylpropane-1,3-dione, le sel de N,N,N-triméthyl-4-(3-oxo-3-phénylpropanoyl)anilinium, le sel de 4-[3-(2-butoxyphényl)-3-oxopropanoyl]-N,N,N-triméthylanilinium, le sel de N-(2-hydroxyéthyl)-N,N-diméthyl-4-(3-oxo-3-phénylpropanoyl)anilinium, le sel de 4-[3-(2,4-diméthoxyphényl)-3-oxopropanoyl]N,N,N-triméthylanilinium, la 1,7-bis(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)hepta-1,6-diène-3,5-dione, le sel de 1-(2-hydroxyéthyl)-3(3-oxo-3-phénylpropanoyl)pyridinium, la 1-phényl-3-(pyridin-3-yl)propane-1,3-dione, le sel de N,N,N-triméthyl-4-[3-(4-méthylphényl)-3-oxopropanoyl]anilinium, le sel de 1-éthyl-3-(3-oxo-3-phénylpropanoyl)pyridinium, la 1H-indène-1,3(2H)-dione, la 1,3-bis(4-méthoxyphényl)propane-1,3-dione, la 1,7-bis(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)heptane-3,5-dione, la 1,7-bis(3,4-dihydroxyphényl)heptane-3,5-dione, la 1,7-bis(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)hepta-1,6-diène-3,5-dione, la 1-phényl-3,[4-(propan-2-yl)phényl]-propane-1,3-dione, la 1-(4-tert-butylphényl)-3-(4-méthoxyphényl)propane-1,3-dione, la 1-(6-méthoxy-1-benzofuran-5-yl)-3-phénylpropane-1,3-dione, la 1-(4-tert-butylphényl)-3-(2-hydroxy-3,5-diméthylphényl)propane-1,3-dione, le sel de 1-méthyl-3-(oxo-3-phénylpropanoyl)pyridinium, le 1-[4-(diméthylamino)phényl]-3-phénylpropane-1,3 dione, le 1,3-bis(4-hydroxyphényl)propane-1,3-dione, le 1,7-bis(4-hydroxyphényl)haptane-3,5-dione, le propanedioate de dipropan-2-yl, le propanedioate de bis(2-methylpropyl), le sel de 3-ethoxy-3-oxopropanoate, le propanedioate de bis(2-éthylhexyl), le bis(2,2-diméthylpropyl) propanedioate, le 2,2-diméthyl-1,3-dioaxane-4,6-dione, le propanedioate d'éthyl 2-méthylprop-2-en-1-yl, le propanedioate de bis(4-methylpentan-2-yl), le propanedioate de bis[[(triméthylsilyl)méthyl], le propanedioate de bis(2-éthylpentyl)(4-hdyroxy-3,5-diméthoxybenzylidène.

Dans le cas où les composés nucléophiles carbonylés sont de formules (j) ou (k), ces derniers sont de préférence tels que :

* y est un entier valant de 0 à 2
* D représente -CO-, $-CR_{24}=CR_{24}-$
* E représente $-CR'_{23}-$, O ; R'_{23} représente un atome d'hydrogène ou R_{23},
* R_{23} identiques ou non représentent un groupement hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle ;

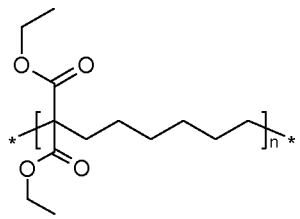
* deux radicaux R_{23} portés par deux atomes de carbone adjacents, peuvent former ensemble un cycle aromatique condensé éventuellement substitué par au moins un radical alcoxy en C_1-C_4, un groupement hydroxyle ;
* R_{24}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4.

A titre d'exemples de composés carbonylés de formules (j) ou (k) particulièrement appropriés, on peut citer les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélanges : la 2,5,7-trihydroxynaphtalène-1,4-dione, la 2-hydroxy-6-méthoxynaphtalene-1,4-dione, la 2,5-dihydroxycyclohexa-2,5-diene-1,4-dione, la 2,5-dihydroxy-3-methylcyclohexa-2,5-diene-1,4-dione, la 2,3,4,6-tétrahydroxy-5H-benzo[7]annulen-5-one, la 5-hydroxy-2-(hydroxyméthyl)-4H-pyran-4-one, la 2,5-dihydroxynaphtalene-1,4-dione, la 2-hydroxy-5-methoxynaphtalene-1,4-dione, la 4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one, la 2-hydroxycyclohepta-2,4,6-trien-1-one, la 2-hydroxy-4-(propan-2-yl)cyclohepta-2,4,6-trien-1-one.

En ce qui concerne les composés nucléophiles carbonylés de formule (l), on peut citer à titre d'exemple les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélanges : le cyanoacétate de 2-méthylpropyle, le carbamimidate de cyanoacétyl N,N'-dicyclohexyle, le cyanoacétate d'éthyle, le sel de 2-[(cyanoacétyl)oxy]éthanesulfonate.

En ce qui concerne les oligomères ou polymères carbonylés, ceux-ci sont choisis parmi les acides polymaloniques et leurs esters, les acides polysucciniques, les polymères d'acide sulfoacetique, ainsi que les sels de ces polymères.
Ces composés sont connus de l'homme du métier.

Il est à noter que les esters d'acide polymalonique sont notamment décrits dans US 4,444,928 , et tout particulièrement le polymère suivant :



De préférence, le ou les composés nucléophiles carbonylés sont choisis parmi les composés de formule (h) définie auparavant, ainsi que parmi les composés de formules (j) et (k), ou leurs mélanges.

Plus particulièrement, s'ils sont présents, la teneur en composé(s) de formule(s) (h) à (l) ou en oligomères ou polymères carbonylés est comprise entre 0,001% et 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

Sels

Conformément à un autre mode de réalisation de l'invention, la composition est mise en œuvre en présence d'au moins un sel. Ces sels peuvent être présents dans la composition selon l'invention ou dans une composition distincte.

On pourra se reporter à la liste d'ingrédients de ce type indiquée auparavant.

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 20% en poids, par rapport au poids de la composition.

Troisième composition

La composition selon l'invention peut avantageusement être mise en œuvre en présence d'une composition comprenant au moins un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air (troisième composition).

L'agent oxydant présent dans la troisième composition est de préférence un agent oxydant chimique.

Il 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 de métaux alcalins ou alcalino-terreux, comme le sodium, le potassium, le magnésium, les sels de métaux de transition choisis parmi les sels de zinc, de cuivre, de manganèse, de fer, sels pouvant être de nature organique ou minérale. Lorsque les sels de métaux de transition sont des sels d'acide organique, ils peuvent contenir une ou plusieurs fonctions acide carboxylique (-COOH) et/ou acide sulfonique (-SO3H), et/ou acide phosphonique (-H2PO3), et/ou acide phosphinique (-H2PO2 ou =HPO2), et/ou acide phosphineux (=POH).

De préférence, l'acide organique contient une ou plusieurs fonctions acide carboxylique et/ou sulfonique. L'acide organique selon l'invention peut être saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique. L'acide organique selon l'invention peut. notamment être choisi parmi le gluconate, le lactate, le glycinate, l'aspartate, le pyrrolidone carboxylate, le phénolsulfonate, le salicylate, le citrate, l'acétate et leurs mélanges.

Au sens de la présente invention, on entend par sels minéraux, des sels inorganiques, c'est-à-dire ne comprenant pas dans leur structure d'atome de carbone lié à au moins un atome d'hydrogène. Les sels minéraux sont des sels issus de l'action d'un acide minéral ou d'une base minérale sur le métal. Parmi les sels, on peut citer les halogénures tels que les chlorure, fluorure et iodure ; les sulfate,

phosphate, nitrate, les carbonate, perchlorate ainsi que leurs mélanges. De préférence, les sels minéraux utilisés sont le sulfate, le phosphate et le chlorure de zinc.

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

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

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

La troisième composition peut éventuellement comprendre un ou plusieurs solvants organiques. On pourra se reporter à la liste indiquée auparavant dans le cadre du descriptif de la composition selon l'invention.

Habituellement, le pH de cette troisième composition est inférieur à 7.

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

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.

Conditions d'application

La composition selon l'invention comprenant le ou les composés de formule (I) et/ou (II), éventuellement déglycosylé(s) ou déprotégé(s) et qui est dépourvue d'agent oxydant différent de l'oxygène de l'air, telle qu'elle vient d'être décrite, est donc appliquée sur les fibres kératiniques, notamment humaines, en particulier, les cheveux.

Conformément à un premier mode de réalisation, la formulation appliquée sur les fibres (c'est-à-dire la composition selon l'invention et le cas échéant la deuxième composition), ne comprend pas d'agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

La formulation appliquée sur les fibres peut résulter du mélange extemporané avant l'application, de la composition selon l'invention, avec la deuxième composition décrite précédemment (application simultanée). Elle peut également résulter de l'application successive et sans rinçage intermédiaire, de la composition selon l'invention et de la deuxième composition.

De préférence, la formulation appliquée résulte du mélange extemporané avant l'application, de la composition selon l'invention et de la deuxième composition.

Le temps de pause est alors plus particulièrement compris entre 1 minute à 5 heures, de préférence de 15 minutes à 3 heures.

La température est habituellement comprise entre 20 et 200°C, avantageusement comprise entre 20°C et 55°C.

Cette opération peut ainsi être réalisée, quand c'est nécessaire, en utilisant des moyens de chauffage, par exemple un casque chauffant, une lampe infrarouge, un fer à lisser ou à friser.

Conformément à un deuxième mode de réalisation, la formulation appliquée sur les fibres (c'est-à-dire la composition selon l'invention et le cas échéant la deuxième composition ; l'ensemble étant dépourvu d'agent oxydant différent de l'oxygène de l'air) est appliquée en présence d'au moins une troisième composition comprenant au moins un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

Selon une première variante de ce mode de réalisation, la formulation est appliquée simultanément à la troisième composition.

Selon cette variante, ladite formulation résulte de préférence du mélange extemporané avant l'application, de la composition selon l'invention avec la deuxième composition et avec la troisième composition (composition oxydante).

Selon une deuxième variante de ce mode de réalisation, la formulation et la troisième composition sont appliquées successivement et sans rinçage intermédiaire.

De manière particulièrement avantageuse, on applique d'abord ladite formulation puis ensuite la troisième composition comprenant au moins un agent oxydant.

La première étape consiste donc à appliquer la formulation dépourvue d'agent oxydant.

De préférence, ladite formulation comprend la composition selon l'invention et la deuxième composition.

De manière encore plus préférée, ladite formulation résulte du mélange extemporané avant l'application, de la composition selon l'invention avec la deuxième composition.

Il n'est cependant pas impossible de procéder en deux étapes successives sans rinçage intermédiaire. On peut ainsi appliquer la composition selon l'invention puis la deuxième composition ou l'inverse.

De préférence, la troisième composition comprenant au moins un agent oxydant est introduite après un temps de pause d'au moins 5 minutes, après l'application de la formulation (composition selon l'invention et le cas échéant de la deuxième

composition), et de préférence après un temps de pause compris entre 10 minutes et 1 heure.

La température à laquelle la première étape est effectuée est généralement comprise entre 20 et 200°C, avantageusement comprise entre 20°C et 55°C.

Cette opération peut ainsi être réalisée, quand c'est nécessaire, en utilisant des moyens de chauffage, par exemple un casque chauffant, une lampe infrarouge, un fer à lisser ou à friser.

A l'issue du temps de pause de la première étape, la troisième composition comprenant l'agent oxydant, est appliquée, de préférence à température ambiante (25°C), avec un temps de pause compris de préférence entre 1 minute et 20 minutes.

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/cm^2, de préférence comprise entre 0,1 et 0,2 milliwatt/cm^2, délivré par lampes à spectre continu ou par des lampes à spectre de raies) et/ou un rayonnement UVB (en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,20 milliwatt/cm^2, de préférence comprise entre 0,01 et 0,1 milliwatt/cm^2 délivré par lampes à spectre continu ou par des lampes à spectre de raies).

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.

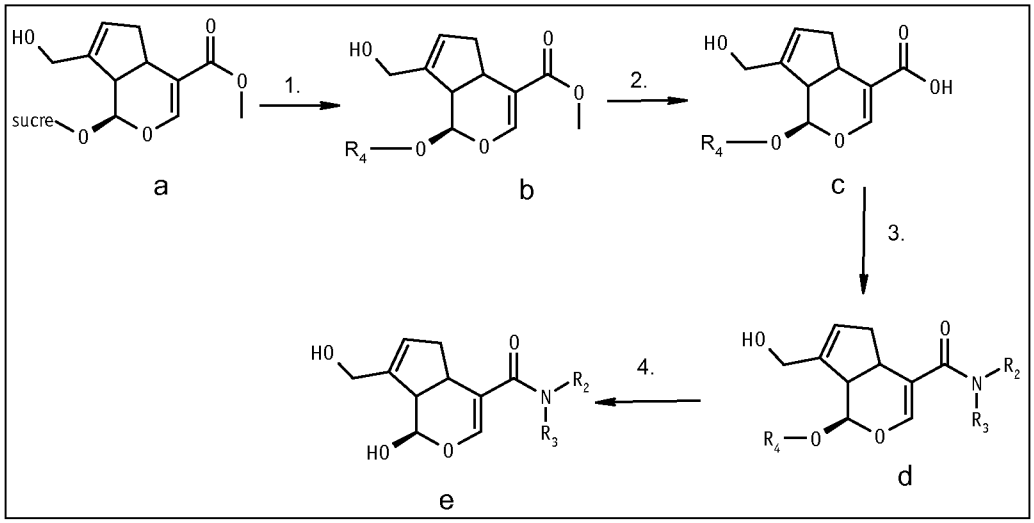
Procédés de préparation des composés de formule (I) et/ou (II) au départ du geniposide

Divers procédés de synthèses peuvent être envisagés pour obtenir les composés selon l'invention.

Le géniposide est un produit naturel provenant de l'extrait de *Gardenia jasminoides*. Il est présent à des teneurs variés.

Procédé 1 :

Selon une première variante, on peut mettre en œuvre le schéma réactionnel suivant :



Dans la partie 1. du schéma réactionnel ci-dessus, on effectue en premier lieu une étape de transacétalisation pour substituer le groupement « sucre » du composé (a) par un groupement R_4 alkyle en C_1-C_6 (étape 1).

Cette étape de transacétalisation a lieu de manière connue en elle-même, par exemple en mettant en contact le composé en présence d'un acide organique ou minéral, de préférence minéral comme l'acide chlorhydrique (0.1N à 1N), en présence d'un alcool R_4OH.

Cette opération est avantageusement réalisée en milieu aqueux.

On procède habituellement sous agitation, à une température comprise entre 0°C et 80°C, plus particulièrement à une température comprise entre 20°C et 60°C.

Généralement, la durée de la réaction est comprise entre 1 et 24 heures.

A l'issue de la réaction, le produit résultant est de préférence séparé en mettant en jeu les méthodes classiques telles que la précipitation, la purification sur une colonne, l'extraction.

Dans la partie 2. du schéma réactionnel ci-dessus, on effectue ensuite une étape de saponification pour substituer le groupement « ester » du composé (b) par un groupement « OH ».

Cette étape de saponification a lieu de manière connue en elle-même, par exemple en mettant en contact le composé en présence d'une base, de préférence minérale comme l'hydroxyde de sodium, de potassium.

Cette opération est avantageusement réalisée en milieu aqueux.

On procède habituellement sous agitation, à une température comprise entre 0°C et la température ambiante (20°C), plus particulièrement à une température voisine de la température ambiante.

Généralement, la durée de la réaction est comprise entre 1 et 24 heures.

A l'issue de la réaction, le produit résultant est de préférence séparé en mettant en jeu les méthodes classiques telles que la précipitation, la purification dans une colonne, extraction.

Dans une étape 3, on réalise une N-acétylation, en employant un agent de couplage classiquement utilisé dans ce but.

A titre d'exemple, on peut citer le HOBT (1-Hydroxybenzotriazole), le EDCI (1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide), le DCC (dicyclohexylcarbodiimide), le DIC (diisopropylcarbodiimide).

L'opération est en général réalisée avec 1 à 2 équivalents en agent de couplage en présence éventuellement d'une base organique comme la DMAP (4 - (N, N-diméthylamino) pyridine).

La réaction est avantageusement réalisée à une température comprise entre 0°C et 35°C, et plus particulièrement à une température voisine de la température ambiante.

Cette réaction est de préférence effectuée en présence d'un solvant polaire aprotique, comme notamment le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle.

La mise en contact des réactifs, habituellement sous agitation, dure environ entre 1 minute et 30 minutes.

Cette même étape consiste à mettre en contact le produit résultant avec une amine afin d'obtenir le produit (d).

L'amine mise en œuvre correspond à la formule HNR_2R_3 suivante, dans laquelle R_2, R_3 représentent préférentiellement et indépendamment l'un de l'autre un hydrogène, un radical W cité précédemment.

De manière classique et avantageuse, le produit directement issu de l'étape 3 précédente, est mis en contact avec ladite amine. Mais il ne serait pas exclu de séparer le produit résultant de manière classique.

L'amine est introduite dans le mélange réactionnel, de préférence sous agitation.

Une fois l'amine introduite, l'ensemble est laissé pendant une durée pouvant aller jusqu'à 48 heures.

Le solvant est plus particulièrement un solvant polaire aprotique, comme notamment le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle.

A l'issue de la réaction, le produit (d) est de préférence séparé du mélange réactionnel et éventuellement purifié de manière classique pour l'homme du métier.

L'étape 4. du procédé, optionnelle, consiste à déprotéger la fonction acétal pour la transformer en hémiacétal (élimination du groupement R_4).

Cette opération est réalisée en milieu acide, de telle sorte que la fonction amide ne soit pas éliminée.

L'acide est avantageusement choisi parmi les acides organiques ou minéraux tels que par exemple, l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique dilué dont le pH en solution est compris entre 2 et 6.

Cette réaction est avantageusement réalisée en milieu protique polaire, de préférence en milieu aqueux.

La température réactionnelle est de préférence comprise entre 0°C et 60°C, plus spécialement voisine de la température ambiante.

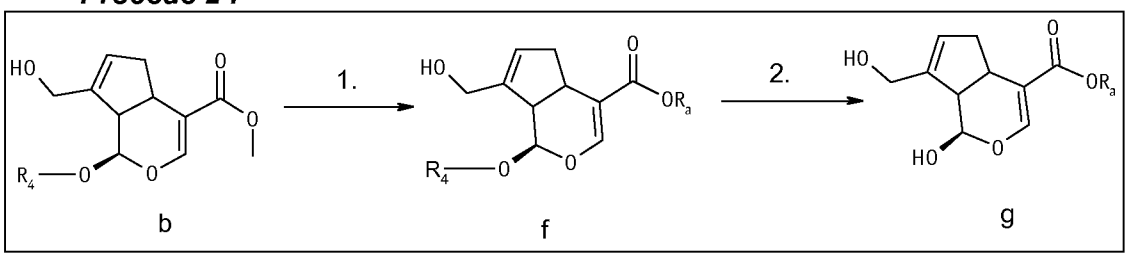
Quant à la durée de la réaction, celle-ci est comprise entre 1 et 24 heures, plus particulièrement entre 1 et 5 heures.

Le produit (e) résultant est avantageusement séparé et purifié en mettant en œuvre toute méthode classique.

Comme indiqué précédemment, l'étape 4. du procédé est optionnelle. Elle peut en effet être réalisée lors de la préparation même de la composition de coloration comprenant ledit composé, dès l'instant que le pH de cette composition est acide, plus particulièrement compris entre 3 et 7.

Cependant, il est préférable de mettre en œuvre l'étape 4 du procédé.

Procédé 2 :



Une étape de transacétalisation est préalablement réalisée afin de substituer le groupement « sucre » du composé (a) par un groupement R_4 alkyle en C_1-C_6 (étape 1, obtention du composé b). Les conditions sont les mêmes que celles indiquées dans le procédé 1.

L'étape 1. du schéma réactionnel ci-dessus l'étape permet de passer du composé (b) au composé (f) et consiste à remplacer le groupement méthyle de la fonction ester en un autre groupement ester dans lequel R_a représente préférentiellement un radical éthyle, pentyle, decyle.

On peut procéder en deux temps, en réalisant une saponification puis une estérification, ou bien en un temps, en effectuant une transestérification en milieu acide pour obtenir le composé (f).

On peut également réaliser une réaction dite de couplage peptidique (O-alkylation). Cette dernière méthode permet d'obtenir des composés (f) pour lesquels R_a et R_4 sont différents.

Selon la voie saponification / estérification, le composé issu de la première étape est tout d'abord saponifié dans les mêmes conditions de celle de la première étape décrite précédemment.

Il n'est pas nécessaire de séparer le produit issu de la réaction de saponification pour mettre en œuvre l'étape d'estérification.

Cette étape d'estérification est de préférence réalisée en présence d'acide organique ou minérale, de préférence en quantité catalytique comme par exemple, l'APTS (acide paratoluènesulfonique). Celui-ci joue en particulier le rôle de déshydratant.

Le milieu réactionnel comprend avantageusement l'alcool R_aOH correspondant comme solvant dans le cas de l'éthanol ou éventuellement du pentanol. Dans le cas de l'alcool décylique, un autre solvant aprotique apolaire comme le toluène est de préférence mis en œuvre.

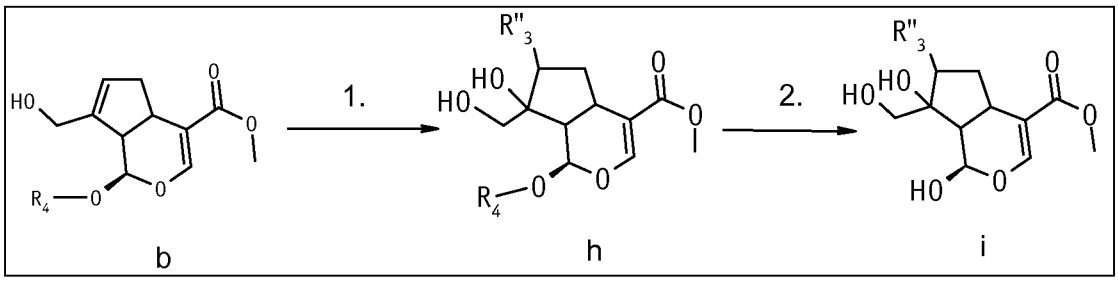
Habituellement, la température à laquelle la réaction est mise en œuvre varie de la température ambiante à celle de reflux de l'alcool ou du solvant sélectionné.

De manière classique on opère dans un appareillage de type Dean Stark ou tout autre permettant de déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester.

Si l'on met en œuvre une étape de transestérification, cette réaction étant réversible, celle-ci est en général catalysée par un acide ou une base. Pour rendre la réaction complète, le composé issu de la première étape, éventuellement purifié est mis en contact de l'alcoolate de métal alcalin ($R_aO^-M^+$) classiquement dans un milieu réactionnel polaire (a)protique. Le solvant est avantageusement choisi parmi le tétrahydrofurane, le méthyl tétrahydrofurane, le diéther éthylique, ainsi que l'alcool correspondant à l'alcoolate précité.

De même, l'étape 2. de ce procédé, conduisant au composé (g) est similaire à celle du procédé précédent et l'on pourra s'y reporter.

Procédé 3 :



Une étape de transacétalisation est préalablement réalisée afin de substituer le groupement « sucre » du composé (a) par un groupement R_4 alkyle en C_1-C_6 (étape 1, obtention du composé b). Les conditions sont les mêmes que celles indiquées dans le procédé 1.

L'étape 1. représentée dans le schéma réactionnel ci-dessus, consiste à réaliser une étape de fonctionnalisation de la double liaison du cycle à 5 chaînons, en particulier une étape d'époxydation de la double liaison, suivie d'une étape d'ouverture de ce même époxyde.

Classiquement, cette étape d'époxydation est réalisée au moyen de réactifs du type des peracides de formule R-COOOH comme le mCPBA (acide méta-chloroperoxybenzoïque), l'eau oxygénée (H_2O_2) connus tous les deux de l'homme de l'art et classiquement employés dans ce genre de réaction.

La réaction peut également être avantageusement réalisée en présence de peroxyde d'urée, de bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, de sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

En général, on met en œuvre le peracide en quantité telle qu'il représente avantageusement de 1 à 2 équivalents de peracide par rapport à un équivalent de composé comportant la double liaison à fonctionnaliser.

Généralement, le milieu réactionnel comprend un solvant aprotique polaire, tel que par exemple le diméthylformamide, le dichlorométhane,

La température de réaction est classiquement comprise entre 0°C et la température ambiante.

La durée de la réaction varie de quelques minutes à moins de 10 heures.

Une fois la réaction terminée, on neutralise de préférence le milieu réactionnel en introduisant un agent alcalin pour atteindre un pH allant aux alentours de 7 à 8.

Le composé résultant est ensuite séparé du mélange réactionnel et purifié de manière classique.

L'étape suivante consiste à ouvrir l'époxyde obtenu durant l'étape précédente. Ainsi, selon une première variante, on met en contact le produit époxydé issu de l'étape précédente en présence d'une quantité catalytique d'acide organique, inorganique en milieu aqueux pour obtenir le diol 1,2 correspondant.

On choisit un acide et des teneurs tels en acide que le pH du mélange réactionnel, voisine 3 à 5. Conviennent par exemple, l'acide citrique, l'acide chlorhydrique dilué, l'acide sulfurique dilué.

Habituellement, la durée de la réaction est comprise entre 1 minute et 5 heures.

Selon une deuxième variante, on peut mettre en contact le composé issu de l'étape précédente avec un agent nucléophile avantageusement choisi parmi les

amines primaires, secondaires ou tertiaires, en présence ou non d'un acide de Lewis, pour obtenir le β amino-alcool correspondant.

Les amines correspondent particulièrement à la formule suivante $-NR_{31}R_{32}$ avec R_{31} et R_{32} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W défini précédemment, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène.

Les acides de Lewis peuvent être à titre d'exemples choisis parmi le chlorure d'aluminium, le triflate d'ytterbium, le perchlorate de zinc hexahydrate, le chlorure de vanadium, le chlorure d'étain,…

Suivant la nature de l'acide de lewis utilisé, la réaction peut se faire avec ou sans solvant. Lorsque la réaction est réalisée en présence de solvant, celui-ci peut être choisi parmi les solvants éthérés comme l'éther diéthylique, l'éther diisopropylique, le tétrahydrofurane, le tert-butylmethylether ou dans d'autres solvants comme l'eau.

La durée de la réaction varie plus particulièrement de 5 minutes à 5 heures.

Quant à la température, elle est habituellement comprise entre 0°C et 80°C, de préférence entre la température ambiante et 80°C.

Selon une troisième variante, on peut mettre en contact l'époxyde issu de l'étape précédente avec un agent nucléophile avantageusement choisi parmi les alcools, les alcoolates de métaux alcalins, pour obtenir le composé α-hydroxy β-alcoxy correspondant.

Les alcools et alcoolates correspondent particulièrement à la formule suivante ROM avec R représente un groupement méthyle, éthyle, M représente un atome d'hydrogène, un ion sodium, potassium.

Ils sont en général introduits avec des teneurs allant de 1 à 2 équivalents par rapport au composé portant l'époxyde.

Le solvant correspond avantageusement à l'alcool mis en œuvre ou à son alcoolate.

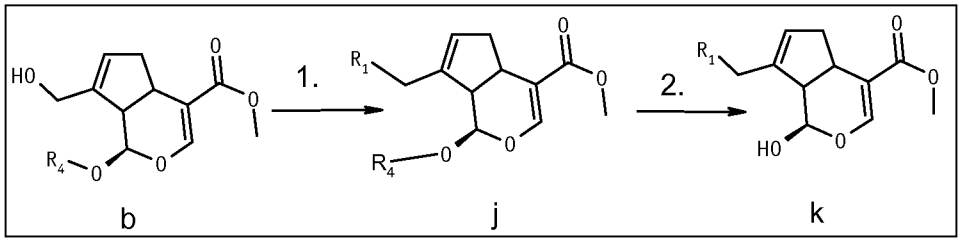
La durée de la réaction varie plus particulièrement de une à 4 heures.

Quant à la température, elle est habituellement comprise entre 0°C et celle de reflux de l'alcool présent.

Quelle que soit la variante mise en œuvre, on effectue à l'issue de la réaction, une neutralisation du mélange réactionnel en introduisant soit une base, soit un acide.

L'étape 2. du procédé, optionnelle, est similaire à celle mise en œuvre pour le procédé 1. et l'on pourra s'y reporter là encore.

Procédé 4 :



Une étape de transacétalisation est préalablement réalisée afin de substituer le groupement « sucre » du composé (a) par un groupement R_4 alkyle en C_1-C_6 (étape 1, obtention du composé b). Les conditions sont les mêmes que celles indiquées dans le procédé 1.

Dans l'étape 1. du schéma réactionnel ci-dessus, l'étape en question consiste à faire réagir l'alcool allylique (b) de telle sorte que la liaison C-O du cycle à 5 chainons soit remplacée par une liaison C-N, ou encore C-C.

Ainsi, on met à réagir le composé issu de l'étape 1 en présence d'un catalyseur métallique, par exemple un catalyseur à base de fer, d'iridium, de palladium, de platine, de nickel, d'or, sous une atmosphère inerte.

La réaction est réalisée en présence d'une amine $NR_{13}R_{14}$ avec R_{13} et R_{14} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène

Habituellement, on emploie 1 à 2 équivalent(s) de composé amine par rapport à l'alcool allylique (b).

Le milieu réactionnel est de préférence un solvant polaire aprotique comme par exemple, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane.

La température de réaction est classiquement comprise entre 0°C et 60°C, et avantageusement voisine de la température ambiante.

La durée de la réaction varie de quelques minutes à 48 heures.

A l'issue de la réaction, le mélange réactionnel est filtré pour récupérer le catalyseur métallique, par exemple sur alumine, silice désactivée, colonne célite.

Le mélange réactionnel est ensuite concentré et le produit séparé en mettant en œuvre tout moyen classique pour l'homme du métier.

Conformément à une deuxième variante, cette étape consiste également à fonctionnaliser le groupement hydroxyle du cycle à 5 chainons.

Un premier mode de réalisation consiste à réaliser cette étape pour éthérifier le groupement hydroxyle.

Ainsi, l'alcool allylique (b) est mis en contact avec un halogénure d'alkyle ou d'aryle, de préférence un chlorure d'alkyle.

Ledit composé est habituellement employé à hauteur de 1 à 2 équivalents par rapport à l'alcool allylique (b).

La réaction est réalisée de préférence en présence d'un agent alcalin, par exemple l'hydrure de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, le carbonate de potassium, de sodium ou encore de césium. La teneur est telle que le pH du mélange réactionnel est compris entre 8 et 11 environ.

La réaction a habituellement lieu en milieu aprotique polaire, comme par exemple, le diméthylformamide, le dichlorométhane ou encore les solvants éthérés comme le tétrahydrofurane.

Afin d'accélérer la cinétique de réaction, il est possible d'ajouter une quantité catalytique d'iodure de sodium ou de potassium.

Quant à la température de la réaction, elle dépend de la température d'ébullition du réactif halogéné. A titre d'exemple, elle est inférieure à 100°C, de l'ordre plus particulièrement de l'ordre de 60 à 70°C.

La réaction est en général réalisée pendant une durée comprise entre quelques minutes et 48 heures.

A l'issue de la réaction, le mélange est neutralisé par ajout d'une base.

Un deuxième mode de réalisation consiste à réaliser cette étape pour estérifier le groupement hydroxyle.

Ainsi, l'alcool allylique (b).est mis en contact avec un acide organique de formule $R_{15}COOH$, formule dans laquelle R_{15} représente un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié.

Ledit composé est habituellement employé à hauteur de 1 à 5 équivalents par rapport à l'alcool allylique (b).

Dans le cas ou un acide organique de formule $R_{15}COOH$ est mis en réaction, celle-ci pourra être réalisée en présence d'un acide en particulier minéral, comme l'acide chlorhydrique dilué.

Quant à la température de la réaction, elle pourra aller de la température ambiante au reflux.

L'alcool allylique (b).peut également être mis en contact avec un halogénure d'acide carboxylique ou sulfonique

Ledit halogénure est habituellement employé à hauteur de 1 à 5 équivalents par rapport à l'alcool allylique (b). .

La réaction est réalisée de préférence en présence d'une base, par exemple choisie parmi les amines, telles que la triéthylamine, la diisopropyléthylamine, la dimethylaminopridine.

La teneur en base est telle que le pH du mélange réactionnel soit supérieur à 7. Habituellement, on emploie 1 à 2 équivalents en poids d'amine.

La température à laquelle est réalisée la réaction est habituellement inférieure à la température ambiante, de préférence voisine de 0°C.

A l'issue de la réaction, la température du mélange réactionnel est laissée remonter à la température ambiante ou voisine.

Le mélange réactionnel est ensuite neutralisé par ajout d'un acide.

Un troisième mode de réalisation consiste à réaliser cette étape en oxydant le groupement hydroxyle, en aldéhyde, en acide, en ester ou encore en amide.

Ainsi, l'alcool allylique (b) peut être mis en contact avec un agent oxydant, par exemple un dérivé de manganèse, du type MnO_2, le permanganate de baryum, le dichromate de potassium, le cerium ammonium nitrate,…. On obtient alors un dérivé de type aldéhyde.

Le composé oxydant est habituellement employé à hauteur de 1 à 20 équivalents par rapport au composé issu de l'étape 1.

La réaction est réalisée avantageusement à température ambiante.

La réaction est en général réalisée pendant une durée comprise entre quelques minutes et 96 heures.

La réaction a habituellement lieu en milieu aprotique apolaire, comme par exemple, le toluène, le dichlorométhane.

A l'issue de la réaction, le mélange réactionnel est filtré pour récupérer l'oxydant, par exemple sur alumine, silice désactivée, colonne célite.

Le mélange réactionnel est ensuite concentré et le produit séparé en mettant en œuvre tout moyen classique pour l'homme du métier.

L'alcool allylique (b) peut également être mis en contact avec un agent oxydant, comme l'acide chromique, le permanganate de potassium, l'acide nitrique, de l'eau oxygénée à 30 %, le sulfate d'hydrogène tetrabutylammonium et un catalyseur au tungstène, des combinaisons acide orthoperiodique/acide chromique, pour obtenir le dérivé acide carboxylique.

L'agent oxydant est plus particulièrement employé à hauteur de 1 à 5 équivalents par rapport au composé issu de l'étape 1.

La température à laquelle est réalisée cette étape est plus particulièrement comprise entre 0°C et 100°C. Il est également possible de réaliser la réaction par irradiation micro-onde.

Suivant la nature de l'oxydant, La réaction a habituellement lieu en milieu (a)protique polaire, comme par exemple, le dimethylformamide, l'eau. Certaines réactions d'oxydation ne nécessitent parfois pas de solvant.

A l'issue de la réaction, le mélange réactionnel est filtré pour récupérer l'oxydant, par exemple sur alumine, silice désactivée, colonne célite.

Le mélange réactionnel est ensuite concentré et le produit séparé en mettant en œuvre tout moyen classique pour l'homme du métier.

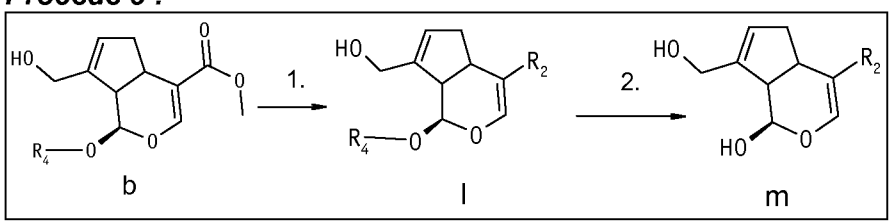
Le dérivé acide ainsi obtenu peut être estérifié de manière classique. On pourra se reporter à la description qui est donnée dans le procédé 2.

Le dérivé amide peut être obtenu par exemple en employant un agent de couplage classiquement utilisé dans ce but. On pourra se reporter à la description qui est donnée dans le procédé 1.

A l'issue des étapes précédemment décrites, le composé j obtenu est purifié de manière classique.

L'étape 2. du procédé, optionnelle, est similaire à celle mise en œuvre pour le procédé 1. et l'on pourra s'y reporter.

Procédé 5 :



Une étape de transacétalisation est préalablement réaliser afin de substituer le groupement « sucre » du composé (a) par un groupement R_4 alkyle en C_1-C_6 (étape 1, obtention du composé b). Les conditions sont les mêmes que celles indiquées dans le procédé 1.

Le composé (b) est dans une première variante, mis en contact avec un agent réducteur, dans le but de réduire la fonction ester portée par l'hétérocycle en une fonction alcool (R_2 = -CH_2OH).

Plus particulièrement, on utilise pour cette étape, un agent réducteur tel que $AlLiH_4$, DIBALH, triethylborohydrure de lithium, $LiAlH(Ot\text{-}Bu)_3$, BH_3-SMe_2.

Habituellement, le solvant est choisi parmi les composés polaires aprotiques, comme par exemple les solvants éthérés tels que les solvants éthérés comme l'éther diéthylique, l'éther diisopropylique, le tétrahydrofurane, le tert-butylmethylether.

La température à laquelle cette réaction est effectuée est classiquement comprise entre 0°C et 80°C.

La durée de la réaction est habituellement comprise entre 1 minute et 24 heures

A l'issue de la réaction, la température du mélange réactionnel est laissée remonter à une température voisine de la température ambiante.

Si l'alcool est souhaité, le composé (l) obtenu au cours de cette étape, est alors séparé et purifié de manière connue en soi.

Si le composé (I) est un éther (R_2 = -CH_2OZ), alors l'alcool obtenu par réduction de la fonction ester est traité comme indiqué précédemment dans l'étape d'éthérification du procédé 4. Il sera au préalable nécessaire de protéger au préalable la fonction alcool du composé (b) avant réduction, en particulier par un groupement protecteur inerte chimiquement vis-à-vis du réducteur utilisé.

Si le composé (I) est un ester (R_2 = -$CH_2OC(O)R_{28}$), alors l'alcool obtenu par réduction de la fonction ester est traité de manière similaire à l'estérification décrite dans le procédé 4. Comme précédemment, il sera au préalable nécessaire de protéger au préalable la fonction alcool du composé (b) avant réduction, plus particulièrement par un groupement protecteur inerte chimiquement vis-à-vis du réducteur utilisé et des conditions d'estérification.

Selon une deuxième variante, le composé (b) est traité de telle sorte que l'ester est réduit en alcool tertiaire (R_2 = -$C(OH)R_{26}R_{27}$).

Cette opération a lieu habituellement en mettant en contact le composé issu (b) avec un composé de type organomagnésien de formule $R_{26}MgBr$ ou $R_{27}MgBr$ avec R_{26}, R_{27} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié, phényl non substitué, ou benzyle non substitué.

Le nombre d'équivalents de composé organomagnésien est compris entre 2 et 3.

Habituellement le solvant de la réaction est choisi parmi les composés aprotiques polaires tels que le tétrahydrofurane, l'ether diéthylique, l'éther diisopropylique.

La température à laquelle cette réaction est effectuée est classiquement inférieure à la température ambiante, plus particulièrement inférieure à 10°C.

La durée de la réaction est habituellement comprise entre 1 minute et 5 heures.

La réaction est également réalisée sous une atmosphère inerte.

A l'issue de la réaction, le mélange réactionnel est neutralisé par ajout d'un acide en quantité telle que le pH soit d'environ 7.

A l'issue des étapes précédemment décrites, le composé (I) obtenu est purifié de manière classique.

L'étape 2. du procédé, optionnelle, est similaire à celle mise en œuvre pour le procédé 1. et l'on pourra s'y reporter.

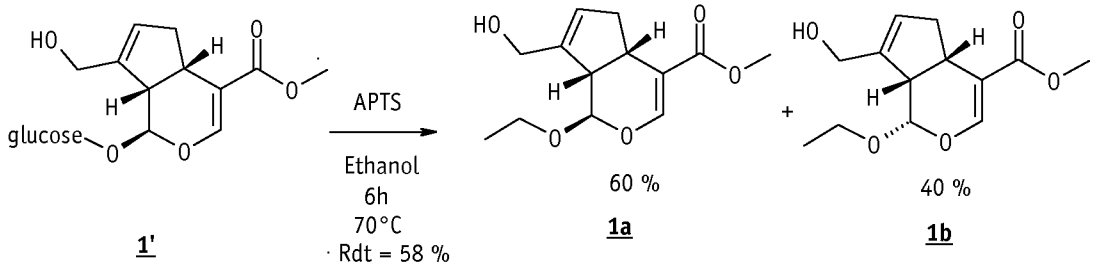
Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples

Réaction de transacétalisation de la géniposide par un groupement alkyle.

Synthèse des :

- Methyl (1R,4aS,7aS)-1-ethoxy-7-(hydroxymethyl)-1,4a,5,7a-tetrahydrocyclopenta[c]pyran-4-carboxylate (1a)
- methyl (1S,4aS,7aS)-1-ethoxy-7-(hydroxymethyl)-1,4a,5,7a-tetrahydrocyclopenta[c]pyran-4-carboxylate (1b)



1' 1a 1b

Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée, on ajoute 10g de géniposide à une solution de 200mL d'éthanol à 70°C. Puis on ajoute au fur et à mesure, 0,44g d'acide p-toluènesulfonyle (APTS) et l'on agite l'ensemble pendant 6 heures. La solution se colore en marron foncé.

On évapore le solvant et l'on récupère 15,94 g d'une huile marron.

On extrait le mélange récupéré avec une solution de dichlorométhane / eau. La phase aqueuse est à pH 9.

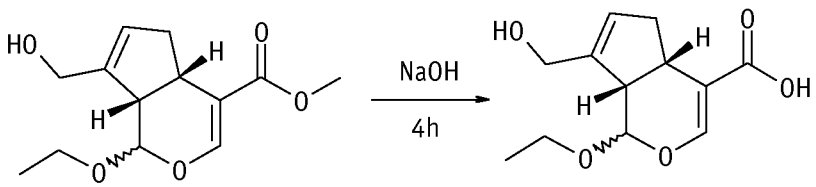
On évapore ensuite la phase organique et l'on obtient une huile marron.

Les analyses confirment la présence du produit souhaité.

Réaction de saponification de la géniposide transacétalisée

Synthèse de :

- L'acide (1R,4aS,7aS)-1-ethoxy-7-(hydroxymethyl)-1,4a,5,7a-tetrahydrocyclopenta[c]pyran-4-carboxylique (2a)
- L'acide (1S,4aS,7aS)-1-ethoxy-7-(hydroxymethyl)-1,4a,5,7a-tetrahydrocyclopenta[c]pyran-4-carboxylique (2b)



1a/1b 2a/2b (60%/40%)

Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée, on introduit environ 4mL de méthanol et l'on ajoute au fur et à mesure 500 mg de géniposide transacétalisée.

Une fois le produit totalement dissout, on verse une solution de 10mL d'hydroxyde de sodium 0,5 N (1 équivalent) sur le milieu réactionnel à température ambiante.

La solution initialement incolore au jaune clair lors de l'ajout.

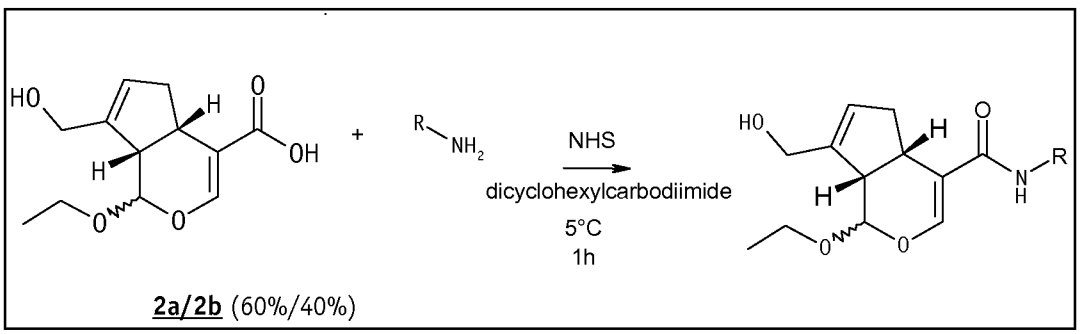
On agite le mélange résultant à température ambiante pendant 4 heures puis on ajoute une solution d'acide chlorhydrique jusqu'à obtenir un pH de 3.

On extrait ensuite la phase aqueuse avec de l'acétate d'éthyle (3 x 20mL) et l'on sèche la phase organique avec Na2SO3. La phase organique est ensuite concentrée et l'on récupère une huile incolore.

Le produit est ensuite purifié avec un mélange éther / heptane. On récupère un solide blanc qui précipite au fond du ballon.

Les analyses confirment la présence du produit souhaité.

Réaction de N-acétylation d'amine avec l'acide géniposique transacétalisé



2a/2b (60%/40%)

Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée, on introduit 47,2mg de N-hydroxysuccinimide à une solution d'acide géniposique transacetalisé (100mg) en solution dans 2mL de dichlorométhane sous argon à 5°C.

On agite l'ensemble à 0°C pendant 30 minutes puis on ajoute 82,4mg de dicyclohexylcarbodiimide en solution dans 1mL de dichlorométhane au milieu réactionnel à température ambiante durant 1 heure.

On observe la formation d'un précipité blanc.

On filtre le milieu réactionnel et l'on ajoute 60 microlitres d'hexylamine au milieu réactionnel. On agite l'ensemble à température ambiante pendant 10 minutes.

On effectue par la suite une première extraction avec un mélange dichlorométhane / eau : pH de l'eau = 2 pour éliminer l'amine.

On réalise une deuxième extraction avec un mélange dichlorométhane / eau : pH de l'eau = 9 pour éliminer l'acide

On sèche la phase organique obtenue avec Na_2SO_4. Et l'on évapore la phase organique.

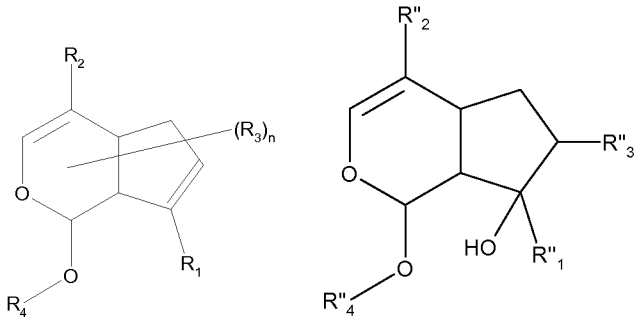
On obtient les produits suivants :

Amine utilisée	N° molécules
Pyrrolidine	3a/3b
Hexylamine	4a/4b
Décylamine	5a/5b
Tétradécylamine	6a/6b

Les analyses confirment la présence du produit souhaité.

REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) et (II) suivantes, leurs sels d'acide organique ou minéral, et leurs solvates, leurs isomères optiques, géométriques, leurs isomères, leurs tautomères s'ils existent :



Formules (I) et (II) dans lesquelles :

R_1 et R''_1 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :

-CH_3 ;

-CH_2OZ ;

-CHO ;

-$COOR_{10}$, R_{10} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} ;

-$CONR_{11}R_{12}$, dans laquelle R_{11} et R_{12}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

-$CH_2NR_{13}R_{14}$ avec R_{13} et R_{14} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

-COR_{15} avec R_{15} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12},

R_2 et R''_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :

un atome d'hydrogène ;

un radical méthyle ;

-CH_2OZ ;

-COR_{20} avec R_{20} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12},

-$COOR_{21}$, R_{21} représentant un atome d'hydrogène ;

-$CONR_{22}R_{23}$, R_{22}, R_{23}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

-$CH_2NR_{24}R_{25}$ avec R_{24} et R_{25} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

- $C(OH)R_{26}R_{27}$ avec R_{26}, R_{27}, identiques ou non, représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié, phényle non substitué, ou benzyle non substitué.

R_3 et R''_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical -OZ, un méthyle ; un radical $-NR_{31}R_{32}$ avec R_{31} et R_{32} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ; un radical alkylthio en C_1-C_{12}; R''_3 pouvant en outre représenter un atome d'hydrogène ;

R_4 et R''_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :
un atome d'hydrogène,
un radical alkyle en C_1-C_{12},
$-COOR_{41}$, avec R_{41} représente un radical alkyle en C_1-C_{12} ;
$-CONR_{42}R_{43}$, avec R_{42}, R_{43}, identiques ou non représentant un atome d'hydrogène, un groupement W ;
$-Si(R_{44})_3$ où R_{44} représente un radical alkyle en C_1-C_4 ;

Z représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, un groupement sulfonique, alkyle(C_1-C_2) sulfonate, phényle sulfonate ou alkyl(C_1-C_2)-phényle sulfonate, un groupement -CORz avec Rz représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, un motif sucre ;

W représente un radical hydrocarboné en C_1-C_{40}, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé insaturé, aromatique ou non, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone ; éventuellement substitué ; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome (de préférence choisi parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, P=O, SO, SO_2 ou leurs combinaisons) et/ou le silicium ; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ;lesdits radicaux (R_{11}, R_{12}), (R_{13}, R_{14}), (R_{22}, R_{23}), (R_{24}, R_{25}), (R_{31}, R_{32}) et (R_{42}, R_{43}), pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote;

n entier varie de 0 à 5 ; plus particulièrement de 0 à 3, de préférence de 0 à 2 ;

Exclusions de la formule (I) :

* lorsque R_4 représente un groupement alkyl(C_1-C_4)carbonyle, un groupement mono- ou di- alkyl(C_1-C_4)aminocarbonyle, alors R_2 ne représente pas un groupement alcoxy(C_1-C_2)carbonyle, hydroxycarbonyle, hydroxyméthyle (-CH_2OH);

** Lorsque R_4 représente un atome d'hydrogène et R_1 représente $-CH_3$, $-CH_2OH$, alors R_2 ne représente pas H, $-CH_3$, -COOH, $-COOCH_3$.

2. Composés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que R_1 et R''_1 représentent indépendamment l'un de l'autre:
   * $-CH_3$,
   * -CHO,
   * $-CH_2OZ$, Z représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, un groupement sulfonique, alkyle(C_1-C_2)-, phényle ou alkyl(C_1-C_2)-phényle sulfonate, un groupement CORz avec Rz représentant un radical alkyle en C_1-C_6, un motif sucre ;
   * $-COOR_{10}$, R_{10} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10} ;
   * $-CH_2NR_{13}R_{14}$ avec R_{13} et R_{14} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;
   * $-CONR_{11}R_{12}$ avec R_{11} et R_{12} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène.

3. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que R_2 et R''_2 représentent indépendamment l'un de l'autre:
   * $-CH_3$
   * $-CH_2OZ$ avec Z représentant un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, -CORz avec Rz représentant un radical alkyle en C_1-C_6,
   * $-COOR_{21}$, R_{21} représentant un atome d'hydrogène;
   * $-CONR_{22}R_{23}$, R_{22}, R_{23}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène.
   * $-CH_2NR_{24}R_{25}$ avec R_{24} et R_{25} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;
   * $-C(OH)R_{26}R_{27}$ avec R_{26}, R_{27}, identiques ou non, représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié, phényle non substitué, ou benzyle non substitué.

4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que R_3 représente un radical hydroxyle, un radical methoxy, ethoxy, un radical -$NR_{31}R_{32}$ avec R_{31} et R_{32} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène.

5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que R''_3 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical methoxy, ethoxy, un radical -$NR_{31}R_{32}$ avec R_{31} et R_{32} représentant indépendamment

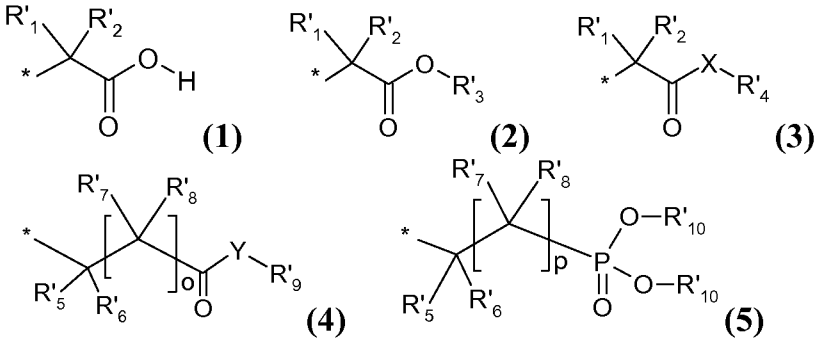
l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène, un radical dodecylthio.

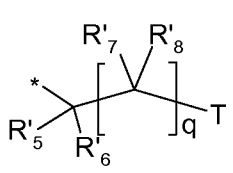
6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que R_4 R''_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :
un atome d'hydrogène,
un radical alkyle en C_1-C_{12},
-$COOR_{41}$, avec R_{41} représente un radical alkyle en C_1-C_6 ;
-$CONR_{42}R_{43}$, avec R_{42}, R_{43}, identiques ou non représentant un atome d'hydrogène, un groupement W ;
-$Si(R_{44})_3$ où R_{44} représente un radical alkyle en C_1-C_4.

7. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le motif sucre contient une ou deux unités de type sucre, se trouvant sous forme cyclisée, choisies parmi les pentoses, les hexoses, ou les diholosides.

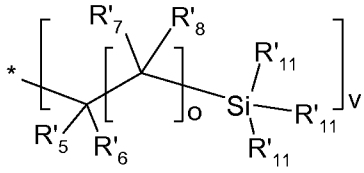
8. Composés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que le motif sucre est choisi parmi les pentoses tels que les formes cyclisées de ribulose, xylulose, arabinose, lyxose, ribose, xylose, désoxyribose ; parmi les hexoses tels que les formes cyclisées de fructose, psicose, sorbose, tagatose, allose, altrose, galactose, glucose, gulose, idose, mannose, fucose, fuculose, pneumose, quinovose, rhamnose ; parmi les diholosides tels que le cellobiose, gentiobiose, inulobiose, isomaltose, isomaltulose, kojibiose, lactose, lactulose, laminaribiose, leucrose, maltose, maltulose, mélibiose, nigerose, robinose, rutinose, saccharose, sophorose, tréhalose, tréhalulose, turanose ; et de préférence le maltose, le glucose, le rhamnose.

9. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le groupement W est choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_{14}, éventuellement substitué(s) par un ou deux groupements hydroxy, par un ou deux groupements amino éventuellement substitué par un groupement fluorenylmethyloxycarbonyl ou l'un des groupements suivants,





(6)



(7)

Formules dans lesquelles

R'$_1$ représente :

° un atome d'hydrogène

° un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, hydroxycarbonyle, thiol, alkyl(C_1-C_4)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 C_1-C_2 ; ou un radical phényle non substitué

R'$_2$ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.

R'$_3$ représente :

° un radical hydrocarboné en C_1-C_{18} 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, SO_2 ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ;

° un radical benzyle non substitué ;

* liaison rattachant le radical W à la molécule.

R'$_1$ et **R'$_3$** peuvent former un cycle carboné saturé à 5 chaînons ;

R'$_4$ représente :

* un atome hydrogène

* un radical alkyle en C_1-C_6, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, thiol, alkyl(C_1-C_4)thio, amido, amino, 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 C_1-C_2 ;

R'$_1$ et **R'$_4$** peuvent former un cycle carboné saturé à 5, 6, 7 chaînons.

Dans le cas ou **X** représente un atome d'azote et **R'$_4$** 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 pyrrolysine, la

sérine, la thréonine, le tryptophane, la tyrosine, la valine, la leucine, l'isoleucine, le composé de formule (3) représente un dipeptide, un oligopeptide.

R'$_5$, R'$_6$, R'$_7$, R'$_8$, représentent indépendamment les uns des autres :

* un atome hydrogène

* un radical hydrocarboné en C_1-C_{20}, 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 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, SO_2 ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_2, lesdits radicaux alkyle **R'$_5$** et **R'$_6$** ou **R'$_7$** et **R'$_8$** 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 alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ; plus particulièrement un radical alkyle en C_1-C_{10}, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C_1-C_8 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 alcoxy(C_1-C_4)carbonyle ; un radical phényle non substitué ;

Dans le cas de la formule (6), les radicaux **R'$_5$, R'$_6$, R'$_7$, R'$_8$,** indépendamment les uns des autres peuvent aussi représenter un radical hydroxy, un radical alkoxy (C_1-C_4)carbonyle, un radical carboxaldéhyde, un alkoxy (C_1-C_3)

R'$_5$ et **R'$_6$** peuvent former avec l'atome de carbone auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ;

R'$_9$ représente :

* un atome hydrogène

* un radical hydrocarboné en C_1-C_{18} 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, SO_2 ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ; plus particulièrement **R'$_9$** représente un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10}, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué ; et de préférence, un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle

R'$_{10}$ représente :

* un atome d'hydrogène

* un radical alkyle en C_1-C_8 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, SO_2 ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_2 ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo,

R'$_{11}$ représente

* un radical alkyle linéaire en C_1-C_4

* un radical alcoxy linéaire en C_1-C_4

X représente un atome de soufre ou d'azote ; un groupement amino ;

Y représente un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre ; un groupement amino ;

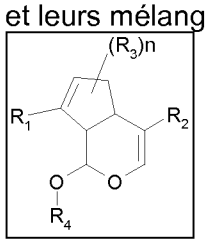
T représente, un atome d'oxygène, un groupement SH ou OH, un groupement méthylène éventuellement substitué par un radical hydroxy ; Lorsque T représente un atome d'oxygène, alors R_{11} ou R_{12}, R_{13} ou R_{14}, R_{22} ou R_{23}, R_{24} ou R_{25}, R_{42} ou R_{43}, forment un cycle à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy(méthyl), de préférence de 1 à 4 groupements hydroxy(méthyle) ;

p est un entier compris entre 0 et 7 ;

q est un entier compris entre 1 et 18

o est un entier compris entre 0 et 5.

10. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les composés de formule (I) sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères optiques, géométriques, leurs tautomères, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates, et leurs mélanges :

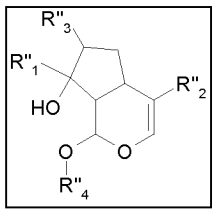


Composés de formule (I) préférés avec n valant 0 ou 1, et de préférence n valant 0,

R_1	R_2	R_3	R_4
$HOCH_2$-	HOC(O)-, CH_3-, H	HO-	CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, CH_3CHCH_2-,
$HOCH_2$-	HOC(O)-, -CH_2OH	HO-	CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, CH_3CHCH_2-
HC(O) --	HOC(O)-, $HOCH_2$-, CH_3-	HO-	H-, CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, $(CH_3)_2NC(O)$-, CH_3CHCH_2-,
$CH_3CH_2OC(O)$-, HOC(O)-, $CH_3[CH_2]_5NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_5NHCH_2$-, $CH_3[CH_2]_4NHCH$-, $CH_3[CH_2]_3NHCH$-, $CH_3CH_2CH_2NHCH$-, CH_3CH_2NHCH-, CH_3NHCH-, $CH_3OC(O)CH(CH_3)NHC(O)$-	HOC(O)-, $HOCH_2$-, CH_3-	HO-	H-, CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, $(CH_3)_2NC(O)$-, CH_3CHCH_2-,
$HOCH_2$-	$CH_3CH_2NHC(O)$-, $HO[CH_2]_2NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_2NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_3NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_4NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_5NHC(O)$-, $FmocNH[CH_2]_6NHC(O)$-, $NH_2[CH_2]_6NHC(O)$-, -CH(O), -$C(OH)(CH_3)_2$, -$C(OH)(C_6H_5)_2$, -$C(OH)(CH_2C_6H_5)_2$, -$C(O)N(C_4H_8)$, -$C(O)NHCH(CH_3)C(O)OCH_3$ -$C(O)NH(CH_2)_{13}CH_3$, -CH_2OCOCH_3,	HO-	H-, CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ $(CH_3)_3COC(O)$-, $(CH_3)_2NC(O)$-, CH_3CHCH_2-,

	$-CH_2OCOCH_2CH_3$, $-CH_2OCO[CH_2]_2CH_3$, $-CH_2OCO[CH_2]_3CH_3$, $-CH_2OCO[CH_2]_4CH_3$, $CH_2OCO[CH_2]_5CH_3$		

11. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les composés de formule (II) sont choisis parmi les composés suivants leurs isomères optiques, géométriques, leurs tautomères, leurs énantiomères s'ils existent, leurs sels, leurs solvates, et leurs mélanges :



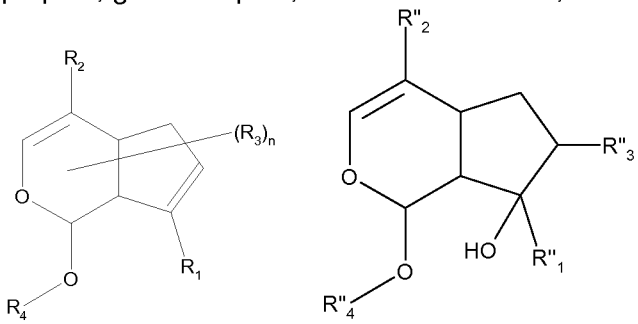
Composés de formule (II)

R''_1	R''_2	R''_3	R''_4
$HOCH_2$ -	HOC(O)-, CH_3-, H, $-CH_2OH$	HO-, $CH_3[CH_2]_5NH$-, $CH_3[CH_2]_4NH$-, $CH_3[CH_2]_3NH$-, $CH_3[CH_2]_2NH$-, CH_3CH_2NH-, CH_3NH-, $C_{12}H_{25}S$-, $-NHCH(CH_3)C(O)OCH_3$ CH_3CH_2O-	H-, CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, $(CH_3)_2NC(O)$-, CH_2CHCH_2-,
$HOCH_2$ -	$CH_3CH_2NHC(O)$-, $HO[CH_2]_2NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_2NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_3NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_4NHC(O)$-, $CH_3[CH_2]_5NHC(O)$-, $FmocNH[CH_2]_6NHC(O)$-, $NH_2[CH_2]_6NHC(O)$-, -CH(O), $-C(OH)(CH_3)_2$, $-C(OH)(C_6H_5)_2$, $-C(OH)(CH_2C_6H_5)_2$, $-C(O)N(C_4H_8)$, $-C(O)NHCH(CH_3)C(O)OCH_3$ $-C(O)NH(CH2)13CH_3$, $-CH_2OCOCH_3$, $-CH_2OCOCH_2CH_3$, $-CH_2OCO[CH_2]_2CH_3$, $-CH_2OCO[CH_2]_3CH_3$, $-CH_2OCO[CH_2]_4CH_3$, $CH_2OCO[CH_2]_5CH_3$	H-, HO-	H-, CH_3CH_2-, $CH_3[CH_2]_2$-, $CH_3[CH_2]_3$-, $CH_3[CH_2]_4$-, $(CH_3)_3Si$-, $CH_3CH_2OC(O)$ -, $(CH_3)_3COC(O)$-, $(CH_3)_2NC(O)$-, CH_2CHCH_2-,

12. Composition comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs composés de formule (I) et/ou (II) tels que définis dans l'une quelconque des revendications précédentes.

13. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en composés de formules (I) et/ou (II) représente entre 0,001 et 10 % en poids par rapport au poids de la composition.

14. Procédé de coloration des fibres kératiniques notamment humaines dans lequel on applique une composition, comprenant un ou plusieurs composés de formules (I) et/ou (II) leurs sels d'acide organique ou minéral, et leurs solvates, leurs isomères optiques, géométriques, leurs énantiomères, leurs tautomères s'ils existent :



Formules (I) et (II) dans lesquelles :

R_1 et R''_1 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :

-CH_3 ;

-CH_2OZ ;

-CHO ;

-$COOR_{10}$, R_{10} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} ;

-$CONR_{11}R_{12}$, dans laquelle R_{11} et R_{12}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

-$CH_2NR_{13}R_{14}$ avec R_{13} et R_{14} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

-COR_{15} avec R_{15} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12},

R_2 et R''_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :

un atome d'hydrogène ;

un radical méthyle ;

-CH_2OZ ;

-COR_{20} avec R_{20} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12},

-$COOR_{21}$, R_{21} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} ;

-$CONR_{22}R_{23}$, R_{22}, R_{23}, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

-$CH_2NR_{24}R_{25}$ avec R_{24} et R_{25} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ;

- $C(OH)R_{26}R_{27}$ avec R_{26}, R_{27}, identiques ou non, représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié, phényle non substitué, ou benzyle non substitué.

R_3 et R''_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical -OZ, un méthyle ; un radical $-NR_{31}R_{32}$ avec R_{31} et R_{32} représentant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement W, au moins l'un des deux groupements étant différents de l'hydrogène ; un radical alkylthio en C_1-C_{12}; R''_3 pouvant en outre représenter un atome d'hydrogène ;

R_4 et R''_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi :
un atome d'hydrogène,
un radical alkyle en C_1-C_{12},
un sucre;
-COR_{40}, avec R_{40} représentant un radical alkyle en C_1-C_{12} ;
-$COOR_{41}$, avec R_{41} représente un radical alkyle en C_1-C_{12} ;
-$CONR_{42}R_{43}$, avec R_{42}, R_{43}, identiques ou non représentant un atome d'hydrogène, un groupement W ;
-$Si(R_{44})_3$ où R_{44} représente un radical alkyle en C_1-C_4 ;

Z représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2, un groupement sulfonique, alkyle(C_1-C_2) sulfonate, phényle sulfonate ou alkyl(C_1-C_2)-phényle sulfonate, un groupement -CORz avec Rz représentant un radical alkyle en C_1-C_{12}, un motif sucre ;

W représente un radical hydrocarboné en C_1-C_{40}, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé insaturé, aromatique ou non, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone ; éventuellement substitué ; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome (de préférence choisi parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, P=O, SO, SO_2 ou leurs combinaisons) et/ou le silicium ; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxo ou diazo ;lesdits radicaux (R_{11}, R_{12}), (R_{13}, R_{14}), (R_{22}, R_{23}), (R_{24}, R_{25}), (R_{31}, R_{32}) et (R_{42}, R_{43}), pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou

insaturé, éventuellement substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote;

n entier varie de 0 à 5 ; plus particulièrement de 0 à 3, de préférence de 0 à 2 ;

Exclusions de la formule (I) :

* lorsque R_4 représente un motif sucre, un groupement alkyl(C_1-C_4)carbonyle, un groupement mono- ou di- alkyl(C_1-C_4)aminocarbonyle, alors R_2 ne représente pas un groupement alcoxy(C_1-C_2)carbonyle, hydroxycarbonyle, hydroxyméthyle (-CH_2OH), R_2 ne représente également pas un atome d'hydrogène lorsque R_4 représente un sucre ;

** Lorsque R_4 représente un atome d'hydrogène et R_1 représente -CH_3, -CH_2OH, alors R_2 ne représente pas H, -CH_3, -COOH, -$COOCH_3$.

15. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la composition est appliquée en présence d'une deuxième composition comprenant au moins un ingrédient choisi parmi les amines, les composés aldéhydiques ou iminiques, les composés nucléophiles, les composés carbonylés nucléophiles, les sels, seuls ou combinés.

16. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que la composition et la deuxième composition sont appliquées simultanément ou successivement et sans rinçage intermédiaire, de préférence simultanément.

17. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la composition, le cas échéant la deuxième composition, est appliquée en présence d'une troisième composition comprenant au moins un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air ; la composition, le cas échéant la deuxième composition, d'une part, et la troisième composition d'autre part, pouvant être appliquées simultanément ou successivement sans rinçage intermédiaire, de préférence successivement,

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D311/94 A61K8/49 A61Q5/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D A61K A61Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/117553 A1 (OREAL [FR]; CHOISY PATRICK [FR]; DAVID HERVE [FR]; CAVEZZA ALEXANDRE []) 29 September 2011 (2011-09-29) the whole document	1-17
X	WO 2011/117554 A1 (OREAL [FR]; CHOISY PATRICK [FR]; DAVID HERVE [FR]; CAVEZZA ALEXANDRE []) 29 September 2011 (2011-09-29) the whole document	1-17

-/--

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

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 May 2014	04/06/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gregoire, Ariane

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NISHIDA, JUICHI ET AL: "Hair -dyeing and hair damage-preventing compositions containing (seco)iridoids, amino acids, and alcohols", XP002702754, retrieved from STN Database accession no. 1996:649312 abstract & JP 8 208448 A (LION CORP, JAPAN) 13 August 1996 (1996-08-13) -----	1-17
A	EP 0 440 494 A2 (TOKIWA KANPO PHARMA [JP]) 7 August 1991 (1991-08-07) cited in the application the whole document -----	1-17
X	EP 0 889 041 A1 (TSUMURA & CO [JP]) 7 January 1999 (1999-01-07) claims 2-3, 9-10; compounds I-282, I-283, I-307-I311, II-15 -----	1-9
X	WO 98/17663 A1 (CHOONGWAE PHARMA CORP [KR]; MOON SUNG HWAN [KR]; CHOI HEA JIN [KR]; LE) 30 April 1998 (1998-04-30) Intermediaire page 18 lignes 11-12; claim 1 -----	1-9
X	XIAN-WEN YANG ET AL: "Iridoid Constituents of Tarenna a ttenuata", JOURNAL OF NATURAL PRODUCTS, vol. 69, no. 6, 1 June 2006 (2006-06-01), pages 971-974, XP055120541, ISSN: 0163-3864, DOI: 10.1021/np0600301 page 433; compound 1 -----	1-3,5,6
X	Jun-Gang Yin ET AL: "A new iridoid and other chemical constituents from Pedicularis kansuensis forma albiflora Li", Archives of pharmacal research, 1 April 2007 (2007-04-01), pages 431-435, XP055120543, Korea (South) Retrieved from the Internet: URL:http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17489358 figure 1; compound 1 -----	1-3,6

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2014/050739

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011117553 A1	29-09-2011	FR 2957794 A1	30-09-2011
		WO 2011117553 A1	29-09-2011
WO 2011117554 A1	29-09-2011	FR 2957795 A1	30-09-2011
		WO 2011117554 A1	29-09-2011
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 H03227913 A	08-10-1991
		US 5078750 A	07-01-1992
EP 0889041 A1	07-01-1999	AT 221073 T	15-08-2002
		AU 717878 B2	06-04-2000
		AU 2231797 A	22-09-1997
		CA 2248725 A1	12-09-1997
		DE 69714230 D1	29-08-2002
		DE 69714230 T2	27-03-2003
		EP 0889041 A1	07-01-1999
		ES 2180936 T3	16-02-2003
		US 6022888 A	08-02-2000
		WO 9732868 A1	12-09-1997
WO 9817663 A1	30-04-1998	AU 4473697 A	15-05-1998
		DE 69712101 D1	23-05-2002
		DE 69712101 T2	31-10-2002
		EP 0956285 A1	17-11-1999
		ES 2173487 T3	16-10-2002
		JP 2001502687 A	27-02-2001
		US 6162826 A	19-12-2000
		WO 9817663 A1	30-04-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2014/050739

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07D311/94 A61K8/49 A61Q5/06
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07D A61K A61Q

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2011/117553 A1 (OREAL [FR]; CHOISY PATRICK [FR]; DAVID HERVE [FR]; CAVEZZA ALEXANDRE []) 29 septembre 2011 (2011-09-29) le document en entier	1-17

X	WO 2011/117554 A1 (OREAL [FR]; CHOISY PATRICK [FR]; DAVID HERVE [FR]; CAVEZZA ALEXANDRE []) 29 septembre 2011 (2011-09-29) le document en entier	1-17

	-/--	

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

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 mai 2014	04/06/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gregoire, Ariane

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NISHIDA, JUICHI ET AL: "Hair -dyeing and hair damage-preventing compositions containing (seco)iridoids, amino acids, and alcohols", XP002702754, extrait de STN Database accession no. 1996:649312 abrégé & JP 8 208448 A (LION CORP, JAPAN) 13 août 1996 (1996-08-13)	1-17
A	EP 0 440 494 A2 (TOKIWA KANPO PHARMA [JP]) 7 août 1991 (1991-08-07) cité dans la demande le document en entier	1-17
X	EP 0 889 041 A1 (TSUMURA & CO [JP]) 7 janvier 1999 (1999-01-07) revendications 2-3, 9-10; composés I-282, I-283, I-307-I311, II-15	1-9
X	WO 98/17663 A1 (CHOONGWAE PHARMA CORP [KR]; MOON SUNG HWAN [KR]; CHOI HEA JIN [KR]; LE) 30 avril 1998 (1998-04-30) Intermediaire page 18 lignes 11-12; revendication 1	1-9
X	XIAN-WEN YANG ET AL: "Iridoid Constituents of Tarenna a ttenuata", JOURNAL OF NATURAL PRODUCTS, vol. 69, no. 6, 1 juin 2006 (2006-06-01), pages 971-974, XP055120541, ISSN: 0163-3864, DOI: 10.1021/np0600301 page 433; composé 1	1-3,5,6
X	Jun-Gang Yin ET AL: "A new iridoid and other chemical constituents from Pedicularis kansuensis forma albiflora Li", Archives of pharmacal research, 1 avril 2007 (2007-04-01), pages 431-435, XP055120543, Korea (South) Extrait de l'Internet: URL:http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17489358 figure 1; composé 1	1-3,6

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2014/050739

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011117553 A1	29-09-2011	FR 2957794 A1	30-09-2011
		WO 2011117553 A1	29-09-2011
WO 2011117554 A1	29-09-2011	FR 2957795 A1	30-09-2011
		WO 2011117554 A1	29-09-2011
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 H03227913 A	08-10-1991
		US 5078750 A	07-01-1992
EP 0889041 A1	07-01-1999	AT 221073 T	15-08-2002
		AU 717878 B2	06-04-2000
		AU 2231797 A	22-09-1997
		CA 2248725 A1	12-09-1997
		DE 69714230 D1	29-08-2002
		DE 69714230 T2	27-03-2003
		EP 0889041 A1	07-01-1999
		ES 2180936 T3	16-02-2003
		US 6022888 A	08-02-2000
		WO 9732868 A1	12-09-1997
WO 9817663 A1	30-04-1998	AU 4473697 A	15-05-1998
		DE 69712101 D1	23-05-2002
		DE 69712101 T2	31-10-2002
		EP 0956285 A1	17-11-1999
		ES 2173487 T3	16-10-2002
		JP 2001502687 A	27-02-2001
		US 6162826 A	19-12-2000
		WO 9817663 A1	30-04-1998