

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

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

2 980 702

21 N° d'enregistrement national : 11 58748

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

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.09.11.

30 Priorité :

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

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

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

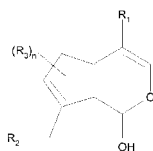
73 Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

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

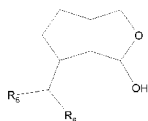
54 COMPOSITION DE COLORATION COMPRENANT UN COMPOSE IRIDOIDE NON GLYCOSYLE ET UN NUCLEOPHILE PARTICULIER, PROCEDE DE COLORATION, ET DIPOSITIF.

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

* un composé de formule (I) et/ou de formule (II) suivantes, ou un extrait végétal en comprenant :

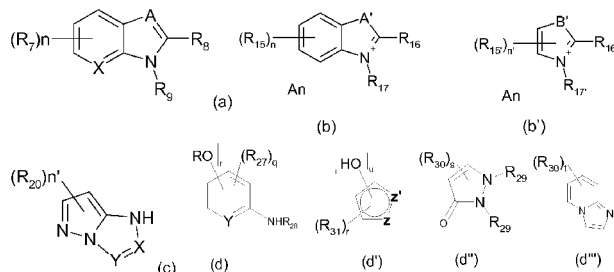


(I)



Avec R₁ : hydrogène, (hydroxy)méthyle, aldéhyde, -CO₂R₄ et R₄, hydrogène, alkyle, -CH₂-glucose; R₂ : hydrogène, hydroxyle, glucose; R₃ : hydrogène, hydroxyle, alkyloxy; n variant de 1 à 5; R₅ : -CO₂R₆ et R₆ : hydrogène, alkyle, cation;

** au moins un composé nucléophile de formules suivantes :



ainsi que parmi des oligomères ou polymères nucléophiles du type des polyallylimidazolium, ou leurs mélanges.

Elle a également pour objet un procédé mettant en oeuvre une telle composition ainsi qu'un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier renfermant au moins un composé de formule (I) et/ou (II) ou un extrait végétal en comprenant, et un deuxième compartiment renfermant au moins un composé nucléophile de formules (a) à (d'') et le ou les oligomères ou polymères nucléophiles du type des polyallylimidazolium.

FR 2 980 702 - A1



**COMPOSITION DE COLORATION COMPRENANT UN COMPOSE IRIDOIDE NON
GLYCOSYLE ET UN NUCLEOPHILE PARTICULIER, PROCEDE DE COLORATION, ET
DIPOSITIF**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- un radical alkylamino en C₁-C₄

* deux radicaux R₇ 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,

5 * R₈, R₁₀, identiques ou non, représentent

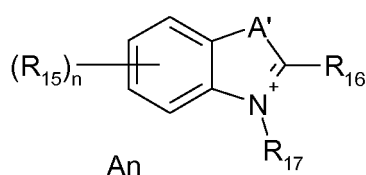
- un atome d'hydrogène,
- un radical hydroxyle,
- un radical amino
- un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par au moins un groupement -COOR₁₂ ou -OCOR₁₂ avec R₁₂ représentant un radical alkyle en C₁-C₄, un groupement -COR₁₃ avec R₁₃ représentant un radical alkyle en C₁-C₄,
- 10 • un groupement -COOR₁₄ ou -OCOR₁₄ avec R₁₄ représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par au moins un groupement alcoxy en C₁-C₄ ;
- 15 • un groupement -OSO₃⁻

* R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un groupement alkyl(C₁-C₄)-carbonyle ; un radical acétyle

* les radicaux R₈ et R₉ 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,

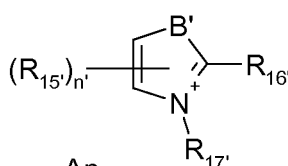
20

* lorsque A représente N, que n vaut 0, X représente CH, et R₈ représente NH₂, alors R₉ n'est ni un atome d'hydrogène, ni un groupement méthyle ;



An

(b)



An

(b')

25

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

30

* A' représente S, -(CR₁₈)₂⁻, -CR₁₉=CR'₁₉⁻, avec R₁₈, représentant un atome d'hydrogène, radical alkyle en C₁-C₄, R₁₉, R'₁₉, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;

* B' représente S

35

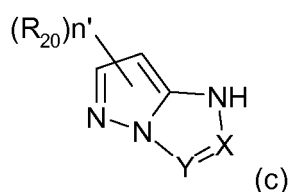
* R₁₅ identiques ou non représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, de préférence le chlore, un radical alcoxy en C₁-C₄ ;

* R_{15'} identiques ou non représentent un radical alkyle en C₁-C₂.

- * R₁₆, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- * R₁₆, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- * R₁₇ représente un radical alkyle en C₁-C₄, éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle.

- 5 * R₁₇ représente :
- un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C₁-C₄, éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle, éventuellement interrompu par un groupement CO, éventuellement porteur d'un radical phényle

- 10 * les radicaux R₁₆ et R₁₇ 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 C₁-C₄ ;



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

- 20 * R₂₀, identiques ou non, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un atome d'halogène (de préférence le chlore, le brome, l'iode), un radical -COOR₂₁ ou -OCOR₂₁ avec R₂₁ représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical amino, un groupement aryle en C₆ (phényle) éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle

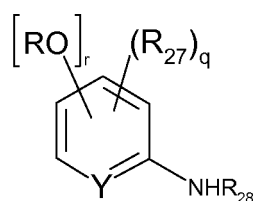
* X représente N, CR₂₂, -CR'₂₂-CO-, CR'₂₂ étant relié à Y ou à X.

* Y représente N, CR''₂₂

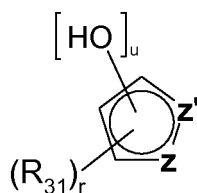
- 25 * R₂₂, R'₂₂, R''₂₂, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ éventuellement substitué par un radical amino, un radical benzyle, un radical phényle, -COOR₂₃ ou -OCOR₂₃ R₂₃ représentant un radical alkyle en C₁-C₄, -SOR₂₄ où R₂₄ représente un radical alkyle en C₁-C₄

* R₂₂ et R''₂₂ peuvent former ensemble un cycle condensé à 6 chaînons aromatique

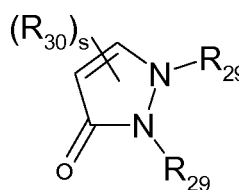
30



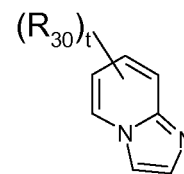
(d)



(d')



(d'')



(d''')

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

- * Y représente CH, CR₂₇, N
- * z représente N ; z' représente N, NR''₂₇
- * q est un entier valant entre 0 et 3
- * r vaut 1 ou 2
- 5 * 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
- 10 * R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; au moins l'un des radicaux R représentant au moins un atome d'hydrogène
- * R₂₇ représentent indépendamment les uns des autres :
- un radical alkyle linéaire en C₁-C₄
 - un halogène choisi parmi le chlore, le brome et le fluor
- 15 * R''₂₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en C₁-C₄, un radical phényle
- * R₂₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en C₁-C₄
- * les radicaux R₂₇ situé en ortho du radical NHR₂₈ et R₂₈ peuvent former ensemble un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant 1 à 2 hétéroatome(s) choisi parmi
- 20 l'oxygène et l'azote.
- * si Y représente CR₂₇, alors q est de préférence différent de 0
- * R₂₉ identiques ou non, représentent un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire, les deux radicaux R₂₉ pouvant former ensemble un hétérocycle saturé à 5 chaînons,
- * R₃₀ représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxyle, un
- 25 radical amino, un radical pyrrolidinyle
- * R₃₁ représentent indépendamment les uns des autres :
- un radical alkyle en C₁-C₄
 - un radical alcoxy en C₁-C₄ éventuellement substitué par un groupement hydroxyle
 - 30 - un radical amino éventuellement substitué par un groupement acétyle (-COCH₃)
- * R''₂₇ et R₃₁ peuvent former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons présentant aromatique ou non éventuellement substitué par un radical alkyle en C₁-C₄.
- * dans la formule (d'), au moins l'un des radicaux R₃₁ est différent de l'hydrogène
- 35 et/ou au moins u est égal à 1
- * deux radicaux R₃₁ peuvent former ensemble un cycle aromatique éventuellement substitué par un radical amino ;
- * les composés de formules (a) à (d''') comprenant le cas échéant un anion An ou un mélange d'anions cosmétiquement acceptables, garantissant l'électroneutralité
- 40 desdites formules ;
- ainsi que parmi des oligomères ou polymères du type des polyallylimidazolium.

Un autre objet de la présente invention est représenté par un procédé de coloration des fibres kératiniques humaines, dans lequel on met en œuvre une telle composition.

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

La composition selon l'invention permet d'obtenir des colorations variées, ne dégradant pas les cheveux, tenaces aux shampooings.

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

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

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

Les solvates sont plus particulièrement des hydrates.

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

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

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

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

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

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

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

De préférence, R₆ représente un hydrogène, un radical hydroxycarbone, un radical méthoxycarbone, un radical éthoxycarbone.

Conformément à un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le composé de formule (I) et/ou de formule (II) est la génipine (R₁ représente un groupement méthoxycarbone) et/ou l'acide géniposique ou l'un de ses sels (R₁ représente un groupement carboxylique sous forme acide ou salifiée) et/ou l'acide génipique (R₅ représente un radical hydroxycarbone et R₆, un atome d'hydrogène) et/ou l'acide génipinique (R₅ représente un radical hydroxycarbone et R₆, un radical méthoxycarbone).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5

Colorants additionnels

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

10 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.

15 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 tétraazapentaméthaniques, 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.

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

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.

30 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.

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

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

40 D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les

succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

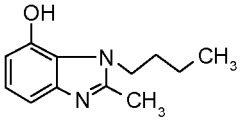
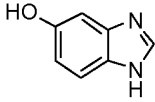
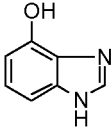
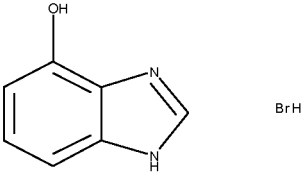
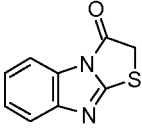
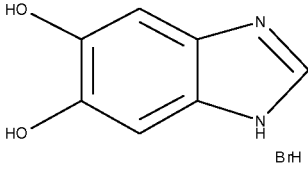
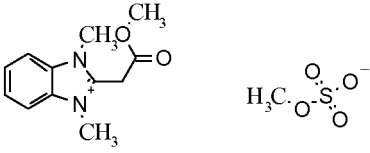
Composés nucléophiles

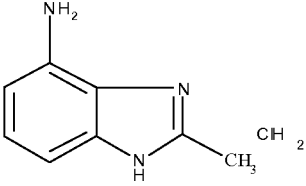
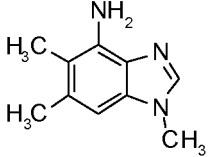
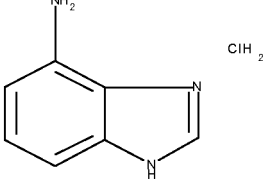
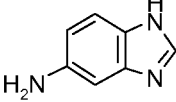
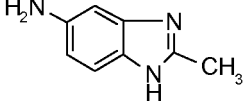
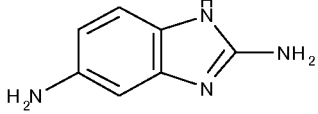
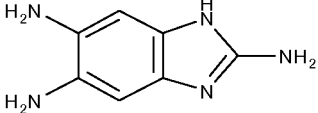
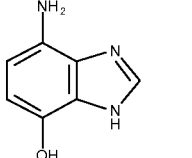
5 Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la composition selon l'invention comprend au moins un composé nucléophile de formules (a) à (d''') ou au moins un polymère nucléophile particulier.

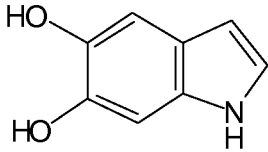
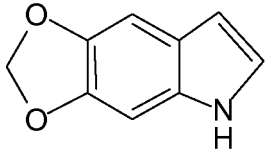
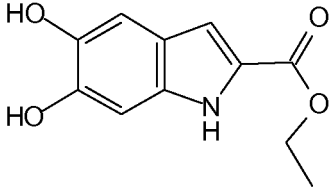
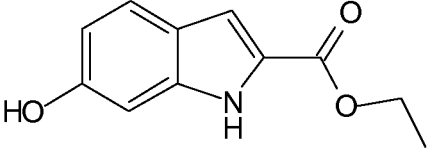
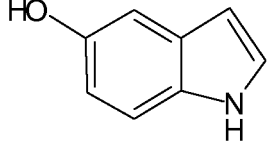
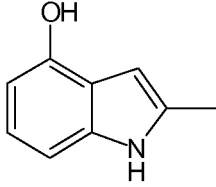
10 Il a été constaté de manière surprenante que l'association des composés de formules (I) et/ou (II) avec ces composés nucléophiles particuliers, permettait d'améliorer l'efficacité de la réaction de coloration.

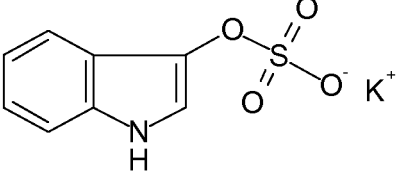
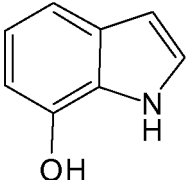
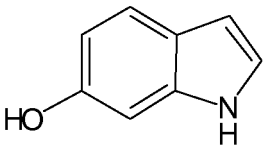
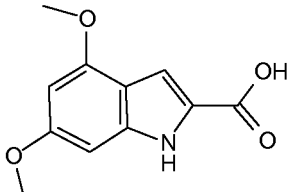
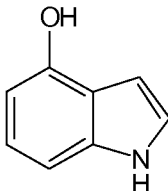
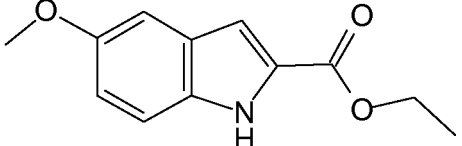
 Selon une première variante, le composé nucléophile est de formule (a) précitée, ses isomères, ou ses sels, ce composé étant seul ou en mélange.

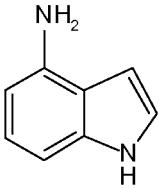
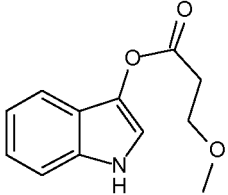
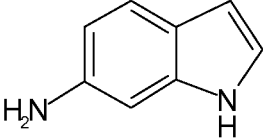
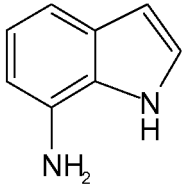
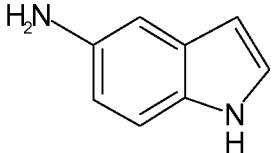
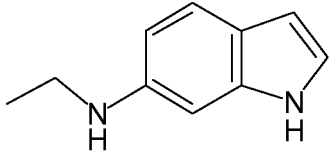
15 A titre d'exemples de composés de ce type (formule (a)), on peut citer les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélange :

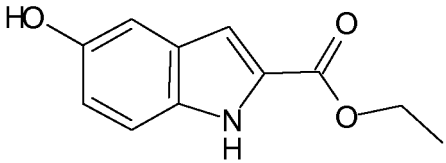
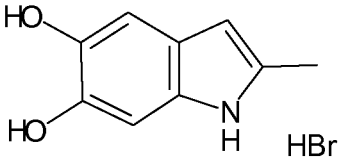
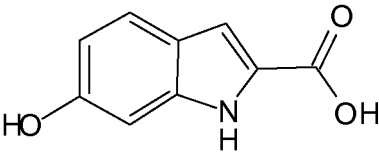
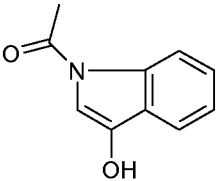
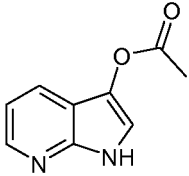
Structure	Nom chimique
	le 1-butyl-2-méthyl-1H-benzimidazol-7-ol
	le 1H-benzimidazol-5-ol
	le 1H-benzimidazol-4-ol
	le bromhydrate de 1H-benzimidazol-4-ol
	la [1,3]thiazolo[3,2-a]benzimidazol-3(2H)-one
	le bromhydrate de 1H-benzimidazole-5,6-diol
	le méthosulfate de 2-(2-méthoxy-2-oxoéthyl)-1,3-diméthyl-1H-3,1-benzimidazol-3-ium

Structure	Nom chimique
 <p>Chemical structure of 2-methyl-1H-benzimidazol-4-amine. It consists of a benzimidazole ring system with a methyl group (CH₃) at position 2 and an amino group (NH₂) at position 4. The structure is shown with a label 'CH₂' next to the methyl group, likely indicating its attachment point.</p>	le dichlorhydrate de 2-méthyl-1H-benzimidazol-4-amine
 <p>Chemical structure of 1,5,6-trimethyl-1H-benzimidazol-4-amine. It features a benzimidazole ring system with an amino group (NH₂) at position 4 and methyl groups (H₃C) at positions 1, 5, and 6.</p>	1,5,6-triméthyl-1H-benzimidazol-4-amine
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazol-4-amine. It shows a benzimidazole ring system with an amino group (NH₂) at position 4. The structure is shown with a label 'ClH₂' next to it, indicating it is a dihydrochloride salt.</p>	le dichlorhydrate de 1H-benzimidazol-4-amine dihydrochloride
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazol-5-amine. It consists of a benzimidazole ring system with an amino group (H₂N) at position 5.</p>	1H-benzimidazol-5-amine
 <p>Chemical structure of 2-methyl-1H-benzimidazol-5-amine. It features a benzimidazole ring system with an amino group (H₂N) at position 5 and a methyl group (CH₃) at position 2.</p>	2-méthyl-1H-benzimidazol-5-amine
Structure	Nom chimique
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazole-2,5-diamine. It shows a benzimidazole ring system with amino groups (H₂N) at positions 2 and 5. The structure is shown with a label '2 ClH' below it, indicating it is a dihydrochloride salt.</p>	le dichlorhydrate de 1H-benzimidazole-2,5-diamine
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazole-2,5,6-triamine. It features a benzimidazole ring system with amino groups (H₂N) at positions 2, 5, and 6. The structure is shown with a label '2 ClH' below it, indicating it is a dihydrochloride salt.</p>	le dichlorhydrate de 1H-benzimidazole-2,5,6-triamine
 <p>Chemical structure of 4-amino-1H-benzimidazol-7-ol. It consists of a benzimidazole ring system with an amino group (NH₂) at position 4 and a hydroxyl group (OH) at position 7. The structure is shown with a label '2 ClH' below it, indicating it is a dihydrochloride salt.</p>	le dichlorhydrate de 4-amino-1H-benzimidazol-7-ol

Structure	Nom chimique
	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 sel de 1H-indol-3-yl sulfate de potassium
	le 1H-indol-7-ol
	le 1H-indol-6-ol
	l'acide 4,6-dimethoxy-1H-indole-2-carboxylique
	le 1H-indol-4-ol
	le 5-methoxy-1H-indole-2-carboxylate d'éthyle

Structure	Nom chimique
 <p>The structure shows an indole ring system with an amino group (-NH₂) attached to the 4-position of the benzene ring.</p>	la 1H-indol-4-amine
 <p>The structure shows an indole ring system with a 3-methoxypropanoate ester group attached to the 3-position of the indole ring.</p>	le 3-methoxypropanoate de 1H-indol-3-yle
 <p>The structure shows an indole ring system with an amino group (-NH₂) attached to the 6-position of the benzene ring.</p>	la 1H-indol-6-amine
 <p>The structure shows an indole ring system with an amino group (-NH₂) attached to the 7-position of the benzene ring.</p>	la 1H-indol-7-amine
 <p>The structure shows an indole ring system with an amino group (-NH₂) attached to the 5-position of the benzene ring.</p>	la 1H-indol-5-amine
 <p>The structure shows an indole ring system with an N-ethylamino group (-NHCH₂CH₃) attached to the 6-position of the benzene ring.</p>	la N-ethyl-1H-indol-6-amine

	le 5-hydroxy-1H-indole-2-carboxylate d'éthyle
	le bromhydrate de 2-méthyl-1H-indole-5,6-diol
	l'acide 6-hydroxy-1H-indole-2-carboxylique
	1-(3-hydroxy-1H-indol-1-yl)éthanone
	1H-pyrrolo[2,3-b]pyridine-3-yl acétate

De préférence, les composés de formule (a) 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,

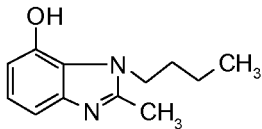
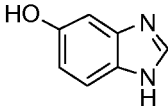
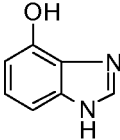
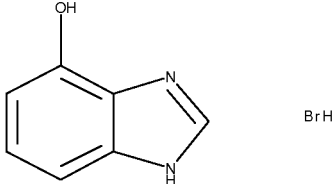
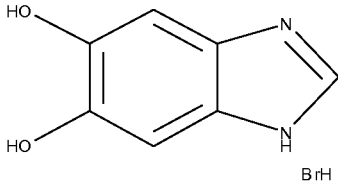
* R_8, R_{10} , identiques ou non, représentent

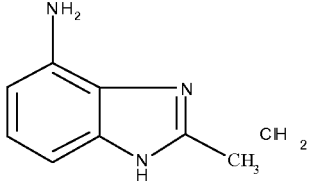
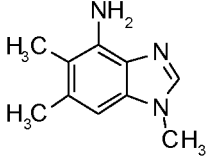
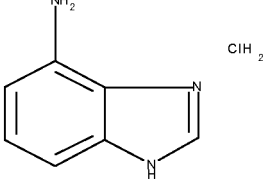
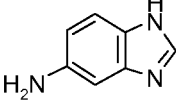
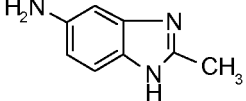
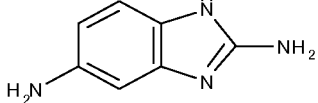
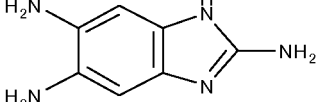
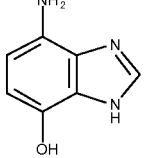
- un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle en C_1-C_4
- un groupement $-COOR_{14}$ ou $-OCOR_{14}$ avec R_{14} représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par au moins un groupement alcoxy en C_1-C_4 ;

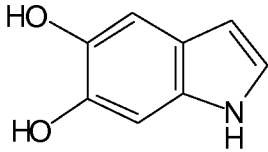
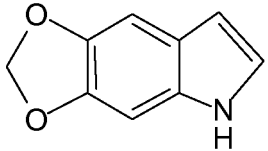
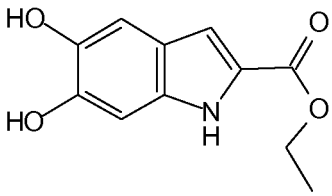
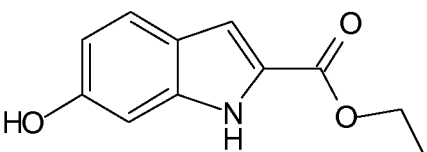
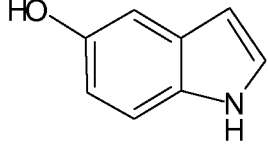
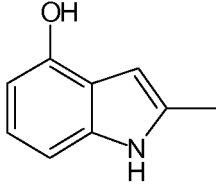
* R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ,


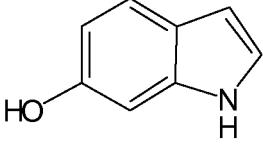
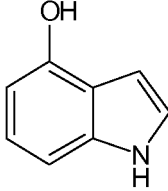
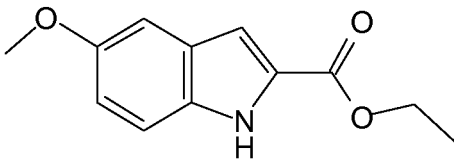
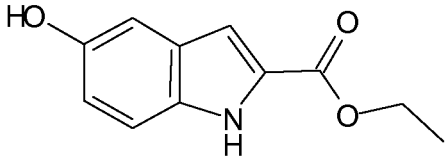
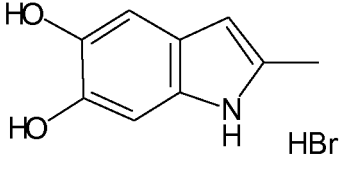
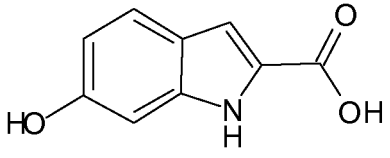
* lorsque A représente N, que n vaut 0, X représente CH, et R_8 représente NH_2 , alors R_9 n'est ni un atome d'hydrogène, ni un groupement méthyle.

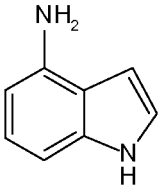
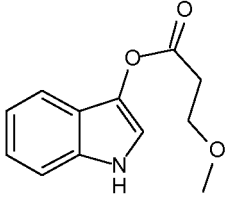
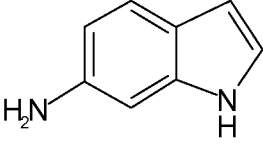
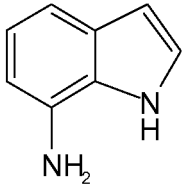
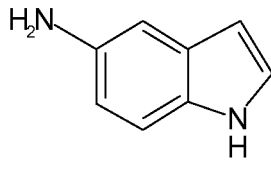
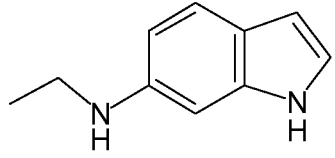
A titre d'exemples de composés (a) plus particuliers, on peut citer les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélange :

Structure	Nom chimique
	le 1-butyl-2-méthyl-1H-benzimidazol-7-ol
	le 1H-benzimidazol-5-ol
	le 1H-benzimidazol-4-ol
	le bromhydrate de 1H-benzimidazol-4-ol
	le bromhydrate de 1H-benzimidazole-5,6-diol

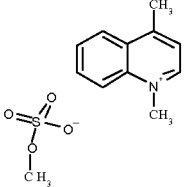
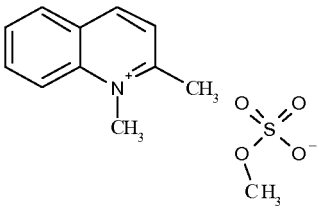
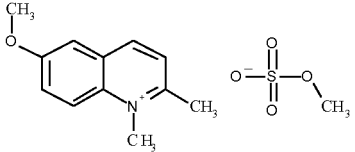
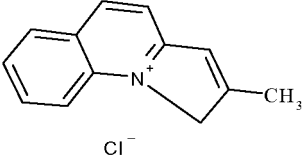
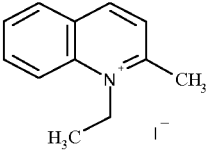
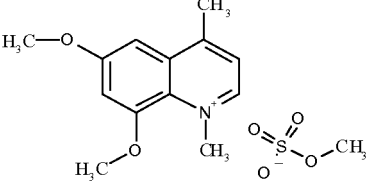
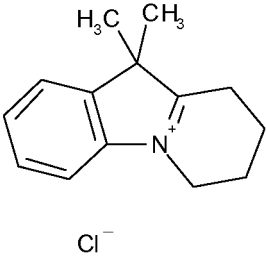
Structure	Nom chimique
 <p>Chemical structure of 2-methyl-1H-benzimidazol-4-amine. It consists of a benzimidazole ring system with an amino group (-NH₂) at the 4-position and a methyl group (-CH₃) at the 2-position. The label "CH₂" is placed above the methyl group.</p>	le dichlorhydrate de 2-méthyl-1H-benzimidazol-4-amine
 <p>Chemical structure of 1,5,6-trimethyl-1H-benzimidazol-4-amine. It consists of a benzimidazole ring system with an amino group (-NH₂) at the 4-position and methyl groups (-CH₃) at the 1, 5, and 6 positions.</p>	1,5,6-triméthyl-1H-benzimidazol-4-amine
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazol-4-amine. It consists of a benzimidazole ring system with an amino group (-NH₂) at the 4-position. The label "ClH₂" is placed to the right of the structure.</p>	le dichlorhydrate de 1H-benzimidazol-4-amine dihydrochloride
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazol-5-amine. It consists of a benzimidazole ring system with an amino group (-NH₂) at the 5-position.</p>	1H-benzimidazol-5-amine
 <p>Chemical structure of 2-methyl-1H-benzimidazol-5-amine. It consists of a benzimidazole ring system with an amino group (-NH₂) at the 5-position and a methyl group (-CH₃) at the 2-position.</p>	2-méthyl-1H-benzimidazol-5-amine
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazole-2,5-diamine. It consists of a benzimidazole ring system with amino groups (-NH₂) at the 2 and 5 positions. The label "2 ClH" is placed below the structure.</p>	le dichlorhydrate de 1H-benzimidazole-2,5-diamine
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazole-2,5,6-triamine. It consists of a benzimidazole ring system with amino groups (-NH₂) at the 2, 5, and 6 positions. The label "2 ClH" is placed below the structure.</p>	le dichlorhydrate de 1H-benzimidazole-2,5,6-triamine
 <p>Chemical structure of 4-amino-1H-benzimidazol-7-ol. It consists of a benzimidazole ring system with an amino group (-NH₂) at the 4-position and a hydroxyl group (-OH) at the 7-position. The label "2 ClH" is placed below the structure.</p>	le dichlorhydrate de 4-amino-1H-benzimidazol-7-ol

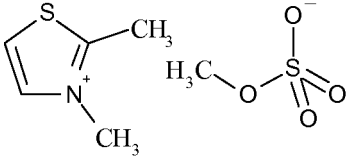
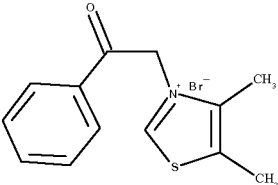
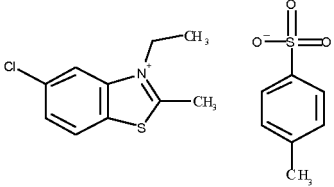
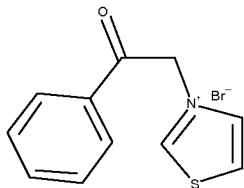
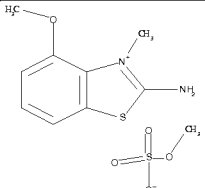
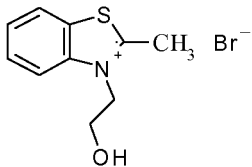
Structure	Nom chimique
	le 1H-indole-5,6-diol
	le 5H-[1,3]dioxolo[4,5-f]indole
	le 5,6-dihydroxy-1H-indole-2-carboxylate d'éthyle
	le 6-hydroxy-1H-indole-2-carboxylate d'éthyle
	le 1H-indol-5-ol
	le 2-méthyl-1H-indol-4-ol

 <p>Chemical structure of 7-hydroxy-1H-indole, showing a benzene ring fused to an indole ring, with a hydroxyl group (-OH) at the 7-position.</p>	le 1H-indol-7-ol
 <p>Chemical structure of 6-hydroxy-1H-indole, showing a benzene ring fused to an indole ring, with a hydroxyl group (-OH) at the 6-position.</p>	le 1H-indol-6-ol
 <p>Chemical structure of 4-hydroxy-1H-indole, showing a benzene ring fused to an indole ring, with a hydroxyl group (-OH) at the 4-position.</p>	le 1H-indol-4-ol
 <p>Chemical structure of ethyl 2-(5-methoxy-1H-indol-2-yl)acetate, showing a benzene ring fused to an indole ring, with a methoxy group (-OCH₃) at the 5-position and an ethyl ester group (-COOCH₂CH₃) at the 2-position.</p>	le 5-methoxy-1H-indole-2-carboxylate d'éthyle
 <p>Chemical structure of ethyl 2-(5-hydroxy-1H-indol-2-yl)acetate, showing a benzene ring fused to an indole ring, with a hydroxyl group (-OH) at the 5-position and an ethyl ester group (-COOCH₂CH₃) at the 2-position.</p>	le 5-hydroxy-1H-indole-2-carboxylate d'éthyle
 <p>Chemical structure of 2-methyl-1H-indole-5,6-diol hydrobromide, showing a benzene ring fused to an indole ring, with hydroxyl groups (-OH) at the 5 and 6 positions and a methyl group (-CH₃) at the 2-position. The structure is labeled HBr.</p>	le bromhydrate de 2-méthyl-1H-indole-5,6-diol
 <p>Chemical structure of 6-hydroxy-1H-indole-2-carboxylic acid, showing a benzene ring fused to an indole ring, with a hydroxyl group (-OH) at the 6-position and a carboxylic acid group (-COOH) at the 2-position.</p>	l'acide 6-hydroxy-1H-indole-2-carboxylique

Structure	Nom chimique
	la 1H-indol-4-amine
	le 3-methoxypropanoate de 1H-indol-3-yle
	la 1H-indol-6-amine
	la 1H-indol-7-amine
	la 1H-indol-5-amine
	la N-ethyl-1H-indol-6-amine

A titre d'exemples de composés nucléophiles convenables, correspondant aux formules (b) ou (b'), on peut citer les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélange :

Structure	Nom chimique
	le sel de méthylsulfate de 1,4-diméthylquinolinium
	le sel de méthylsulfate de 1,2-diméthylquinolinium
	le sel de méthylsulfate de 6-méthoxy-1,2-diméthylquinolinium
	le chlorure de 2-méthyl-1H-pyrrolo[1,2-a]quinolinium
	l'iodure de 1-éthyl-2-méthylquinolinium
	le sel de méthylsulfate de 6,8-diméthoxy-1,4-diméthylquinolinium
Structure	Nom chimique
	le chlorure de 10,10-diméthyl-7,8,9,10-tétrahydro-6H-pyrido[1,2-a]indolium

Structure	Nom chimique
	le sel de methyl sulfate de 2,3-dimethyl-1,3-thiazol-3-ium
	le bromure de 4,5-dimethyl-3-(2-oxo-2-phenylethyl)-1,3-thiazol-3-ium
	le sel de 4-methylbenzenesulfonate de 5-chloro-3-ethyl-2-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium
	le bromure de 3-(2-oxo-2-phenylethyl)-1,3-thiazol-3-ium
	le sel de methyl sulfate de 2-amino-4-methoxy-3-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium
	le bromure de 3-(2-hydroxyethyl)-2-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium

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

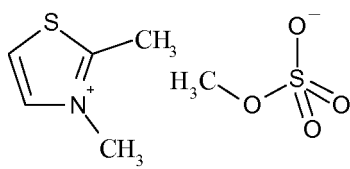
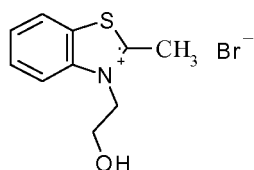
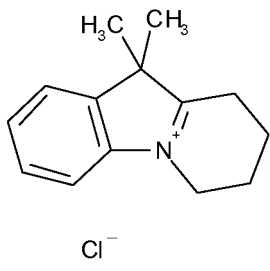
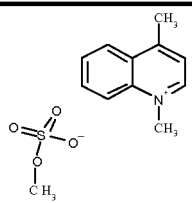
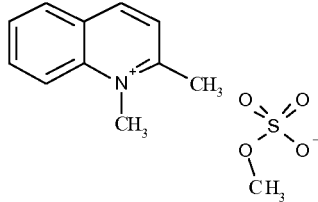
- 5 * n et n' valent 0 ; les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène ;
- * A' représente S, $-(CR_{18})_{2-}$, avec R_{18} , représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- * B' représente S
- * R_{16} , représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- 10 * 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 C₁-C₄, éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle,
- * les radicaux R₁₆ et R₁₇ 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 C₁-C₄.

5

A titre d'exemples de composés (b) ou (b') plus particuliers, on peut citer les composés suivants, leurs isomères, leurs solvates, ou leurs sels, ces composés étant seuls ou en mélange :

10

Structure	Nom chimique
	le sel de methyl sulfate de 2,3-dimethyl-1,3-thiazol-3-ium
	le bromure de 3-(2-hydroxyethyl)-2-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium
	le chlorure de 10,10-dimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6H-pyrido[1,2-a]indolium
	le sel de methylsulfate de 1,4-dimethylquinolinium
	le sel de methylsulfate de 1,2-dimethylquinolinium

15

Selon une variante particulière, le ou les composés sont de formules (c) tels que
Dans laquelle

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

5 * 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

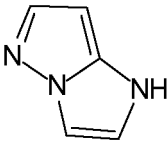
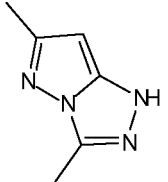
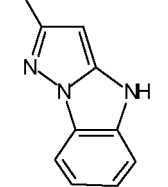
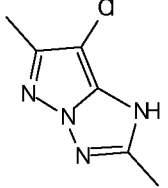
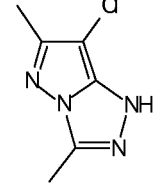
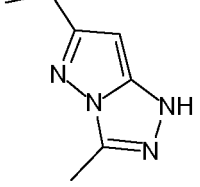
* X représente N, CR_{22} , CR'_{22} étant relié à Y ou à X.

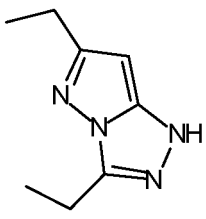
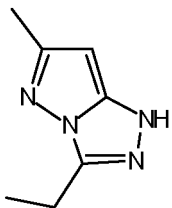
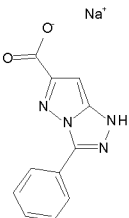
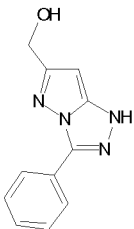
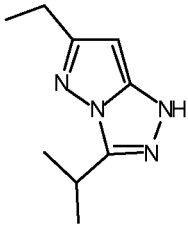
* Y représente N, CR''_{22}

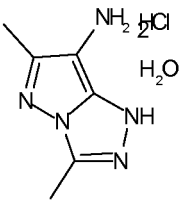
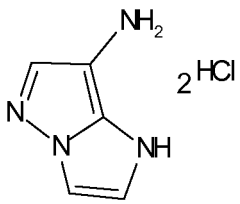
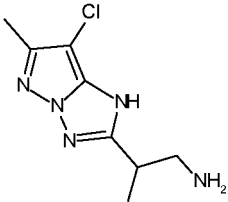

10 * R_{22} , R'_{22} , R''_{22} , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 éventuellement substitué par un radical amino, un radical benzyle, un radical phényle, -

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

15 En ce qui concerne les composés nucléophiles plus particuliers de formule (c), on peut citer à titre d'exemple les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélanges :

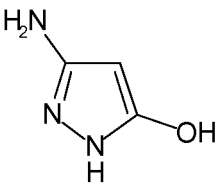
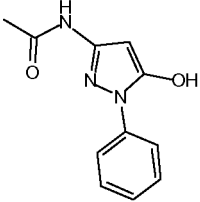
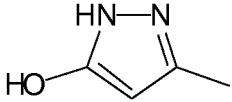
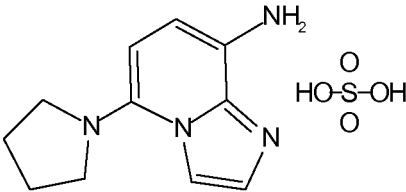
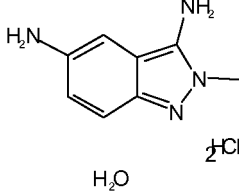
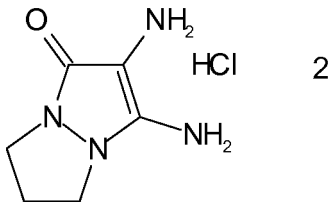
Structure	Nom chimique
	1H-imidazo[1,2-b]pyrazole
	3,6-dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole
	2-methyl-4H-pyrazolo[1,5-a]benzimidazole
	7-chloro-2,6-dimethyl-1H-pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazole
	7-chloro-3,6-dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole
	6-ethyl-3-methyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole

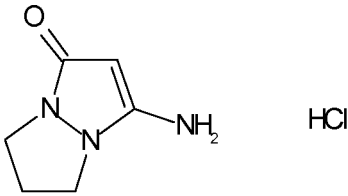
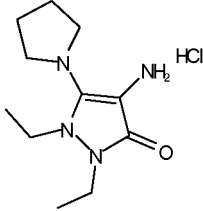
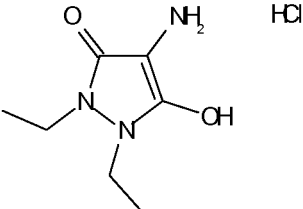
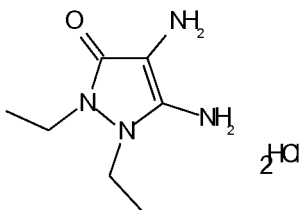
	3,6-diethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole
	3-ethyl-6-methyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole
	le 3-phenyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole-6-carboxylate de sodium
	(3-phenyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazol-6-yl)methanol
	6-ethyl-3-(propan-2-yl)-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole

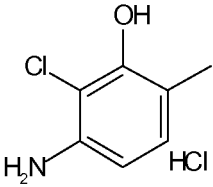
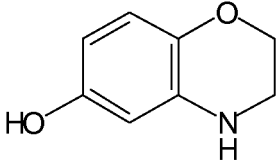
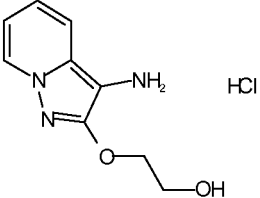
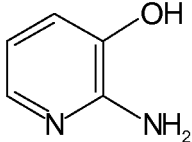
	l'hydrate et chlorhydrate de 3,6-diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazol-7-amine
	le chlorhydrate de 1H-imidazo[1,2-b]pyrazol-7-amine
	2-(7-chloro-6-méthyl-1H-pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazol-2-yl)propan-1-amine
	le dichlorhydrate de 2-méthyl-4H-pyrazolo[1,5-a]benzimidazol-3-amine

En ce qui concerne le ou les composés nucléophiles de formule (d), (d'), (d''), (d'''), on peut citer à titre d'exemple les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélanges :

5

Structure	Nom chimique
	3-amino-1H-pyrazol-5-ol
	N-(5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)acetamide
	3-methyl-1H-pyrazol-5-ol
	le sulfate de 5-(pyrrolidin-1-yl)imidazo[1,2-a]pyridin-8-amine
	le dichlorhydrate et hydrate de 2-méthyl-2H-indazole-3,5-diamine
	le dichlorhydrate de 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

	<p>le chlorhydrate de 3-amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one</p>
	<p>le chlorhydrate de 4-amino-1,2-diethyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one</p>
	<p>le chlorhydrate de 4-amino-1,2-diethyl-5-hydroxy-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one</p>
	<p>le dichlorhydrate de 4,5-diamino-1,2-diethyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one</p>

	le chlorhydrate de 3-amino-2-chloro-6-methylphenol
	3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazin-6-ol
	le chlorhydrate de 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]ethanol
	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 (a), (c), (d), (d'), (d''), (d''') ou leurs mélanges.

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

Amine

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

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.

5 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 :



10 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, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons) ; lesdits radicaux R'_7 et R'_8 hydrocarbonés pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, éventuellement aromatique, éventuellement condensé à un noyau aromatique ou hétéroaromatique à 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo.

15 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.

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

carboxylique, sulfonique, phosphonique, sous forme acide ou salifiée,

hydroxyle, alcoxy en C_1 - C_4 , alcoxy (C_1 - C_8)carbonyle,

30 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, (di)alkyl(C_1 - C_4)amino, trialkyl(C_1 - C_4)ammonium,

thiol, alkyl(C_1 - C_4)thio,

aminosulfonyle, (di-) alkyl(C_1 - C_4)aminosulfonyle,

35 aminocarbonyle, (di-)alkyl(C_1 - C_4) aminocarbonyle,

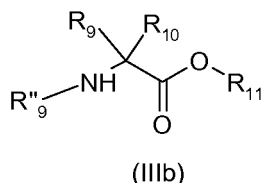
alkyl(C_1 - C_4)carbonylamino,

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 ;

40

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



Formule (IIIb) dans laquelle :

- R₉ représente un atome d'hydrogène un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, hydroxycarbonyle, alcoxy(C₁-C₄)carbonyle, thiol, alkyl(C₁-C₄)thio, amido, amino, guanidine, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical indolye éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical imidazolyle, un radical pyrrolinyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₂ ; ou un radical phényle non substitué
 - R''₉ représente un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, ou un radical phényle non substitué
 - R₁₀ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.
 - R''₉ et R₉ pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons saturé.
 - R₁₁ représente :
 - un radical hydrocarboné en C₁-C₁₈ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et comprenant éventuellement de une à 5 doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ;
 - un radical benzyle non substitué.
- Selon une variante particulière, R₉ et R₁₁ peuvent éventuellement former un cycle carboné saturé à 5 chaînons.

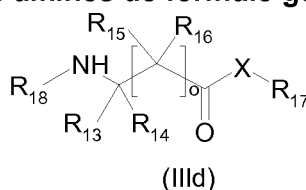
De préférence R₁₁ représente un radical alkyle en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié éventuellement substitué ; un radical benzyle ; et de façon encore plus préférée, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements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

A titre d'exemples de formule (IIIb) on peut citer la méthoxytyrosine, le carboxylate d'éthylpipéridine-2 ; l'ester méthylique de la D,L phénylalanine ; le dichlorhydrate de L-cystine diméthylester ; l'ester méthylique de la L-leucine ; l'ester méthylique de l'acide 2-amino-3-méthyl-butérique ; le chlorhydrate de L-phénylalanine éthyl ester ; le chlorhydrate de diéthylester d'acide L-glutamique ; le chlorhydrate de (S) éthyl-2- amino-3- méthylbutanoate ; le chlorhydrate d'ester méthylique de D,L, 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

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 le chlorhydrate de 3-amino-dihydrothiophène-2-one ; la thiolactone de DL homocystéine ; la DL-leucyl-DL-alanine, l'aspartame ; la (S)-pyrrolidine 2 carboxamide ; l'acide [N-(acétamido)] 2-aminoéthane sulfonique ; la DL-Alanyl-DL-phenylalanine ; l'acide 2-(2-aminoacétamido)-3-(4-hydroxyphenyl)propanoïque ; l'acide 2-(2-aminoacetyl-amino)acétique ; le (R)-3-aminoazepane-2-one ; le chlorhydrate de glycinamide ; le chlorhydrate d'amide de L-Leucine ; le 2-aminopropanediamide ; l'acide 2-(2-amino-3-methylbutanamido)-propanoïque ; la L-tyrosyl-L-alanine ; la L-valyl-L-phenylalanine ; le sarcosyl-L-phénylalanine ; le L-tyroyl-béta-alanine ; la glycy-L-proline ; la glycy-DL-valine ; la 2-aminomalonamide ; le chlorhydrate de L-méthionamide ; la 2-amino-3-methylbutanamide ; le chlorhydrate de D-alaninamide ; le bromhydrate de L-tyrosinamide ; l'amide d'acide aspartique ; le chlorhydrate d'amide de L-tyrosine ; le dichlorhydrate d'amide de L-arginine ; le dichlorhydrate d'amide de lysine ; le chlorhydrate d'amide de thréonine ; le chlorhydrate d'amide d'isoleucine ; le dichlorhydrate d'amide d'histidine ; le chlorhydrate d'amide de DL, alanine ; la 2-amino-3-(4-hydroxy-phenyl)-propionamide ; le chlorhydrate de DL-triptophanamide ; l'acétate de N-hydroxy-L-arginine (H-ARG-NH₂ 2AcOH) ; le chlorhydrate d'amide d'asparagine ; le chlorhydrate de diamide alpha,gamma d'acide L-glutamique ; l'amide de D-phanylalanine ; le chlorhydrate de D-leucinamide ; l'acide L-glutamique alpha-amide ; L-méthionineamide ; le dichlorhydrate de L-cystine bisamide ; l'acétate de glycinamide ; le dichlorhydrate d'amide de D-lysine ; le glycinamide ; le chlorhydrate de l'ester gamma-méthylique de la L-isoglutamine ; le dichlorhydrate d'amide de D-arginine ; le 2 carboxamide de (S) pyrrolidine ; le chlorhydrate de prolyl histamine.

○ **Des composés aminés de formule générale (III d) :**



Formule (III d) dans laquelle :

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

*un atome hydrogène

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

35

groupement hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₂, lesdits radicaux alkyle R₁₃ et R₁₄ ou R₁₄ et R₁₅ ou R₁₅ et R₁₆ pouvant éventuellement former avec l'atome de carbone auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement

5 un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ; plus particulièrement un radical alkyle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C₁-C₈ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle, un radical hydroxycarbonyle, un radical ureido, un

10 radical alkoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical phényle non substitué ;

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

- R₁₇ représente :

*un atome hydrogène

*un radical hydrocarboné en C₁-C₁₈ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et

15 comprenant éventuellement de une à 5 doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction

20 nitro, nitroso, peroxy ou diazo ; plus particulièrement R₁₇ représente un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué ; et de préférence, un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ;

- R₁₈ représente :

25 *un atome d'hydrogène

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

30 radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

- o est un entier compris entre 0 et 5.

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R₁₆ et R₁₇ peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₆ et l'atome X pour le radical R₁₇ auquel chacun est

35 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.

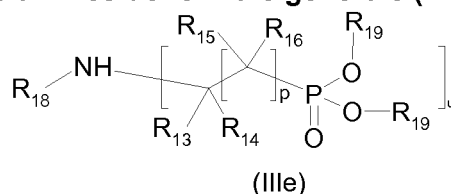
Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R₁₈ et R₁₅ peuvent éventuellement former avec l'atome de d'azote pour R₁₈ et l'atome de carbone pour le radical R₁₅ auquel

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

15 ○ **Des composés aminés de formule générale (III e) :**



Formule (III e) dans laquelle :

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

- R₁₉ représente :

20 *un atome d'hydrogène

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

- p est un entier compris entre 0 et 7.

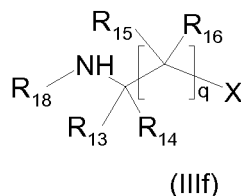
- u est un entier égal à 1 ou 2. Lorsque u vaut 2 alors le radical R₁₈ représente un hydrogène.

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

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

phosphonique, 1-amino hexyl phosphonique, diéthyl(aminoéthyl)phosphonique (en 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-amino-octyl)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-pyrrolidinyldésoxy)amino)éthyl) phosphonique, le diéthyl ester de (2-amino-1-méthyl-2-phényl)éthyl phosphonique, le diéthyl ester de (2-amino-2-phényl)éthyl phosphonique, e, ou leurs mélanges.

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



Formule (III f) dans laquelle :

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

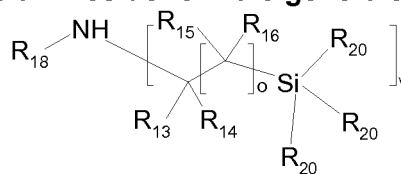
Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R₁₆ et R₁₈ ou R₁₃ et R₁₈ peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₆ (ou pour R₁₃) et l'atome d'azote pour le radical R₁₈ auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué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

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

Selon une autre variante de l'invention, l'amine de formule (III f) 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 (III f) on peut citer les composés suivants, leurs énantiomères s'ils existent, ainsi que leurs sels, leurs hydrates : isopropanolamine, isopropylamine, méthyléthanolamine, méthylglucamine, stéaramine, , trométhamine, prométhazine, 1,3-Diméthylpentylamine, octodrine, spermidine, theanine, 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-pyrrolidineméthanol, 1-amino-2,3-dihydroxypropane, 3-propanolamine, 3-[(2-hydroxyéthyl)amino]propan-1-ol, di-beta-hydroéthylamine, bis(3-hydroxypropyl)amine, N-2'-aminoéthyl-N-propanolamine, ,alcool 4-amino-N-butyl, méthyl 3-amino-3-deoxy-A-D-mannopyranoside, N-butyl-4-hydroxybutylamine, 4-amino-4-(3-hydroxypropyl)-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 (III g) :**



(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

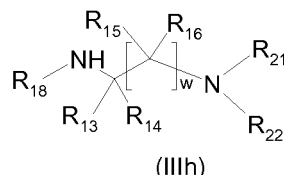
*un radical alcoxy linéaire en C_1 - C_4

- 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.

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) :**



Formule (IIIh) dans laquelle :

- 10 - R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₈ ont la même signification que précédemment. En outre, les radicaux R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ indépendamment les uns des autres peuvent aussi représenter un radical hydroxy, un radical alcoxy (en C₁-C₄)carbonyl, un radical carboxaldéhyde, un alkoxy (en C₁-C₃) ;
- R₂₁ et R₂₂ représentent indépendamment l'un de l'autre :
- 15 *un atome d'hydrogène
- *un radical hydrocarboné en C₁-C₂₀, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₂, plus particulièrement un radical alkyle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ;
- 20 - R₂₁ et R₂₂ 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
- 25 nitro, nitroso, peroxy ou diazo,
- 30 - w est un entier compris entre 1 et 10.

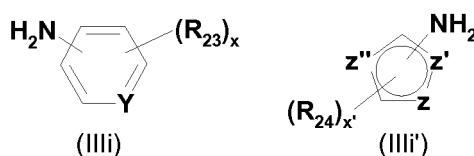
Selon une autre variante de l'invention, les radicaux alkyle R₁₆ et R₂₁ peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₆ et l'atome d'azote pour le radical R₂₁ auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment,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

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux alkyle R₁₈ et R₂₁ peuvent éventuellement former avec le premier atome d'azote pour R₁₈ 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.

5 Parmi les composés de formule (IIIh) on peut citer particulier les amines ci-dessous, leurs énantiomères s'ils existent, ainsi que leurs sels, leurs hydrates : gérontine, N-[3-aminopropyl]-1,4- butane-diamine, 1,4-butanediamine, 4-(éthylamino)-N-butylamine, 2-[3-(2-hydroxy-1,1-bis-hydroxyméthyl-éthylamino)-propylamino]-2-hydroxyméthyl-propane-1,3-diol, 1,4,8, 11-tétraazacyclotétradécane, 1,4-diazacycloheptane, 1,3-diamino-2-hydroxypropane, 10 N,N'-bis(2-aminoéthyl)propane-1,3-diamine, 3-méthylamino propylamine, 1,3-bis amino propane, N,N'-diméthyltriméthylènediamine, 2,2-diméthyltriméthylènediamine, 2,2-diméthyl-1,3-diaminopropane, N-(2-hydroxyéthyl)-1,3-diaminopropane, N-(2-hydroxyéthyl)-1,3-diaminopropane, cystamine, 1,5 diaminopentane, 1,6-diaminohexane, lauraminopropylamine, 2-Methylheptylamine (2-(N-méthyl)heptylamine) , éthylènediamine, 15 N,N-bis (2-hydroxyéthyl)éthylènediamine, 3-amino- alanine, piperazine-2-carboxylic acid, beta-N-méthylamino-alanine, l'ester méthylique de la piperazine-2-carboxylic acid, ethyl 3-amino- proline, l'acide 2,4-diamino-N-butyrique, la N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylène diamine ou leurs mélanges.

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



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

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

- 25 *un radical alkyle en C_1-C_6 , éventuellement substitué, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, SO, SO_2 ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ;
- 30 *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 C_1-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
- 35 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 C₁-C₄,

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

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

- Y représente un atome de carbone ou d'azote

10 - 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

15 - 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 énantiomères s'ils existent, ainsi que leurs sels, leurs hydrates alpha-pyridylamine, 2-amino-3-hydroxypyridine, acide 2 amino-nicotinique, 2-amino-3-méthylpyridine, 6-méthoxy-3-pyridylamine, 3-aminopyridine, 3-amino-4-pyridinylamine, 2,5-aminopyridine, gamma-pyridylamine, 2,3-diméthylpyridine-4-amine, acide amino(4-) salicylique, méthylpara-amino benzoate, benzocaïne, acide aminobenzoïque, acide 4-amino-M-anisique, acide 4-amino-3-hydroxy-benzoïque, ester méthylique de l'acide 3,4-diaminobenzoïque, acide méthyl 4-amino-3-méthoxybenzène carboxylique, acide 2-aminoanisole-4-carboxylique, l'acide 3-amino-4-hydroxyenzoïque, l'ester éthylique de l'acide 25 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-méthylbenzoimidazol-2-amine,, et leurs mélanges.

On peut également utiliser les amines suivantes, sous forme de sels ou non, lauroyl 30 Ethylenediamine, octopamine, oléamine, palmitamine, 2-(2-aminoéthoxy)éthanol, 2-amino-4,5-diméthylthiazole, hexetidine, mécamylamine, tranylcypromine, triamterene, méthyl[2-(3-triméthoxysilyl)propyl amino)-éthylamino], bis(triéthoxysilylpropyl)amine, N1-(3-(triméthoxysilyl)propyl)hexane-1,6-diamine, diéthylène triaminopropyl triméthoxy silane, N-(3-triéthoxysilylpropyl)éthylène diamine, N-(3-triméthoxysilyléthyl)éthylènediamine.

35 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 de poids moléculaire plus ou moins élevé possédant une ou plusieurs fonctions amines primaires ou secondaires. Par « polymère », on entend un composé 40 comportant au moins 5 motifs de répétition enchaînés par des liaisons covalentes.

Le polymère aminé peut être synthétisé :

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

5 Il peut être d'origine naturelle, modifié chimiquement ou non, comme par exemple 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.

10 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.

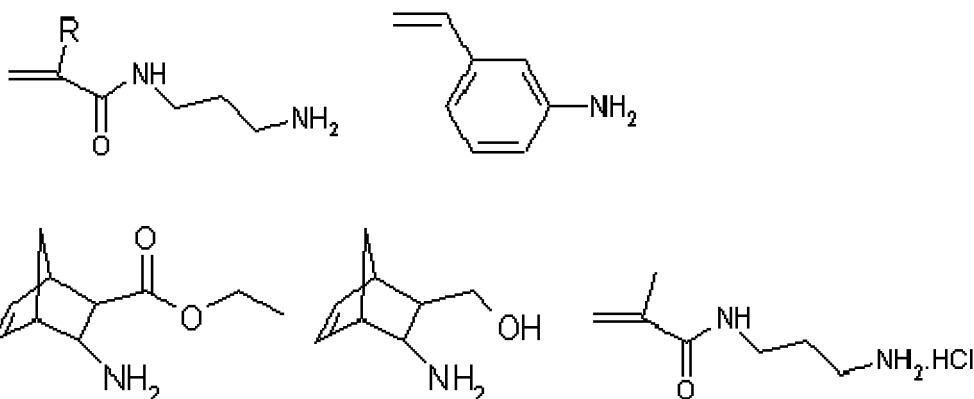
On préfère tout particulièrement :

15 1/ les polyacides aminés présentant des groupes OH, ou NH₂ ou SH ou COOH libres, par exemple la polylysine

2/ les polysaccharides naturels ou modifiés présentant des fonctions NH₂ ou SH

3/ les silicones aminées

4/ les polymères synthétiques à fonctions NH₂ ou SH en particulier les polyvinyliques vinyliques substitués par une fonction amine et les polymères réalisés à partir des
20 monomères commerciaux ci-après :



25 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
30 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 comprend une ou plusieurs amines ces dernières sont choisies parmi l'ammoniaque, les composés des formules (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IIIe), (IIIg) en particulier lorsque R₂₀ représente un groupement alcoxy linéaire en C₁-C₄, (IIIi').

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

10 **Enzyme**

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins une enzyme, choisie par exemple parmi l'isolase, la β-glucosydase issue par exemple d'amande douce (EC 3.2.1.21), l'alcool oxydase (EC 1.1.3.13), les alcool déshydrogénases EC 1.1.1.1, les alcool déshydrogénases EC 1.1.1.2, les alcool déshydrogénases EC 1.1.1.71, 15 les alcool aromatique déshydrogénases EC 1.1.1.90 encore appelées aryl alcool déshydrogénases, les alcool aromatique déshydrogénases EC 1.1.1.97, les alcool 3-hydroxybenzylique déshydrogénases EC 1.1.1.97, les alcool coniferylique déshydrogénases EC 1.1.1.194, les alcool cinnamylique déshydrogénases EC 1.1.1.195, les méthanol déshydrogénases EC 1.1.1.244, les alcool aromatique oxydases EC 1.1.3.7 encore appelées 20 aryl alcool oxydases, les alcool oxydases EC 1.1.3.13, les 4-hydroxymandelate oxydases EC 1.1.3.19, les alcool à longue chaîne hydrocarbonée oxydases EC 1.1.3.20, les méthanol oxydases EC 1.1.3.31, les alcool déshydrogénases EC 1.1.99.20, les méthylglutamate déshydrogénases EC 1.5.99.5, les 2-oxo-acides décarboxylases EC 4.1.1.1, les benzoylformate décarboxylases EC 4.1.1.7, les phénylpyruvate décarboxylases EC 4.1.1.43, 25 les threonine aldolase EC 4.1.2.5.

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 30 de cette composition.

Sels

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

35 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, silicate, phosphate, hydrogénophosphate, hydroxyde...), qu'organiques (aspartate, formiate, acétate, lactate, 40 citrate, gluconate, succinate, malate, fumarate, orotate...)

Les cations composant ces sels, associés au anions ci-dessus, peuvent être issus aussi bien des métaux alcalins (de préférence lithium, sodium, potassium), que de métaux alcalino-terreux (de préférence magnésium, calcium), que de métaux de transition (scandium, titane, vanadium, manganèse, molybdène, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, argent, or). D'autres cations peuvent aussi former des sels comme les ammoniums. De préférence, les cations seront choisis parmi les métaux alcalins (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 C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols tels que le 1,3 propanediol ou encore le 1,6-hexanediol et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylène glycol, le monométhyléther de propylène glycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylène glycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

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

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

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

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

Le pH de la composition est généralement compris entre 3 et 14 environ, et de préférence entre 4 et 11 environ, plus préférentiellement entre 6 et 11. 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.

5 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.

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

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

15

Les ingrédients de la composition précitée sont avantageusement stockés séparément. En particulier, le(s) composé(s) de formule (I) et/ou (II) ou l'extrait végétal en comprenant et le ou les nucléophiles de formules (a) à (d''') ou le ou les oligomères ou polymères nucléophiles sont stockés séparément.

20

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

25

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

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

30

Agent oxydant

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

35

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

40

Conviennent également des agents oxydants de type enzymatique comme les oxydo-réductases à 4 électrons (telles que les laccases), oxydo-réductases à 2 électrons (telles que

l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou co-facteurs respectifs, les peroxydases.

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

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

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

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

Procédé de coloration

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

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

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

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

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

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

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

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

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

40 Quel que soit le mode de réalisation retenu (avec ou sans agent oxydant, mélange extemporané ou applications successives de la composition et de l'agent oxydant), le

mélange appliqué sur les fibres est laissé en place pour une durée, en général, de l'ordre de 1 minute à 5 heures, de préférence de 10 minutes à 3 heures.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5 EXEMPLES

Les compositions de coloration sont obtenues en dissolvant au sonicateur pendant 20 minutes l'extrait de *Genipa americana* ($5 \cdot 10^{-3}$ mol.%), enrichi à 9,4 % en gènipine et un composé nucléophile (10^{-2} mol%) dans une solution comprenant un mélange d'acide benzoïque, d'alcool benzylique, d'éthanol et d'eau).

Chaque composition est appliquée sur des cheveux gris naturels à 90% de cheveux blancs (1g de mèche pour 12 g de solution) et les dites mèches sont mises 30 minutes à 50°C (plaque chauffante).

Chaque mèche est ensuite rincée, lavée avec un shampoing et séchée au sèche-cheveux.

L'extrait de *Genipa americana* est obtenu en mettant en œuvre la méthode suivante :

Les fruits de *Genipa americana* immatures (100 g) sont découpés en morceau, congelés, lyophilisés puis broyés avant d'être extraits à l'eau milliQ.

Le rapport de bain est de 1/20 (= 1g de lyophilisat pour 20ml de solvant).

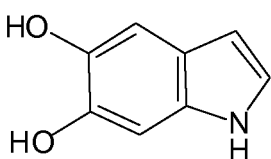
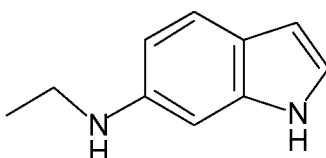
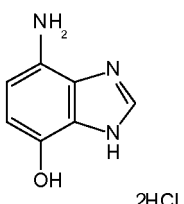
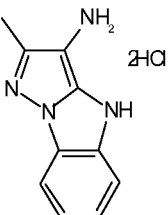
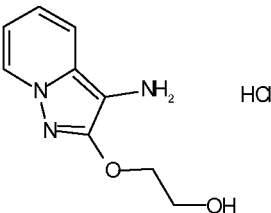
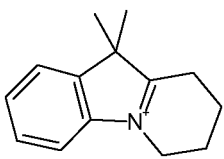
La suspension est mise sous agitation pendant une heure à température ambiante. La matière première est ensuite séparée du solvant par une centrifugation à 7500 tr/min pendant 15 minutes, le surnageant est alors filtré sur filtre Whatman GF/C.

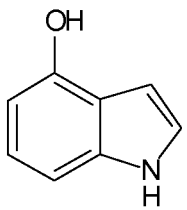
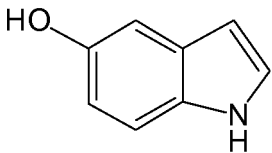
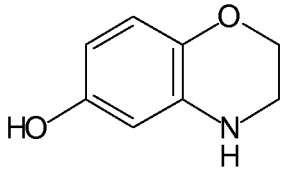
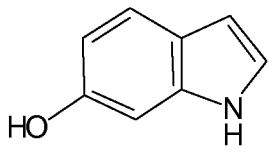

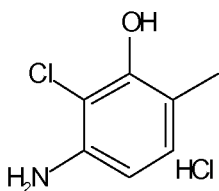
Cet extrait filtré est alors congelé puis lyophilisé.

L'analyse HPLC indique que l'extrait est enrichi à hauteur de 9,4 % en gènipine.

Le tableau récapitulatif ci-dessous indique les colorations obtenues en fonction des composés nucléophiles ajoutés.

30

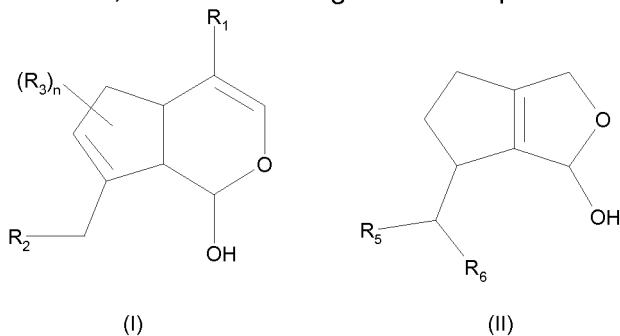
	Structure	couleur observée sur mèche
essai 1	 <chem>Oc1ccc2c(c1)c[nH]2</chem>	noir
essai 2	 <chem>CCNc1ccc2c(c1)c[nH]2</chem>	gris foncé
essai 3	 <chem>Nc1ccc2c(c1)c[nH]2.O</chem> 2HCl	gris noir
essai 4	 <chem>Cc1nc2c(c1)[nH]2.N</chem> 2HCl	noir violette
essai 5	 <chem>Nc1ccnnc1OCCO</chem> HCl	noir
essai 6	 d^+	noir

essai 7		doré marron
essai 8		doré marron
essai 9		doré
essai 10		doré marron
essai 11		doré marron
essai 12		doré

REVENDECATIONS

1. Composition de coloration de fibres kératiniques humaines comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,

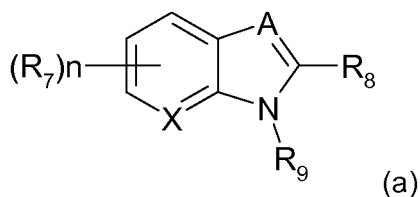
5 *** un composé de formule (I) et/ou de formule (II)** suivantes, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs sels d'acide minéral ou organique, leurs solvates, ou un extrait végétal en comprenant :



Formules (I) et/ou (II) dans lesquelles :

- 10
- 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 ;
 - 15
 - 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 ;
 - 20
 - 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 ;
 - 25

**** 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 :**



30 Dans laquelle :

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

* A représente $-CR_{10}-$, $-N-$, $-N^+R_{11}-$ avec R_{11} représentant un radical alkyle en C_1-C_4

5 * 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 ,

10 - 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,

15 * 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 $-OSO_3^-$

25

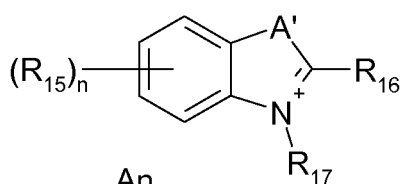
* R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un groupement $alkyl(C_1-C_4)$ -carbonyle ; un radical acétyle

30

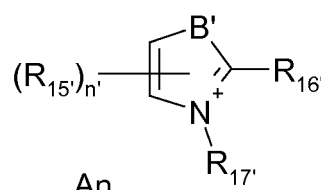
* les radicaux R_8 et R_9 peuvent former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant éventuellement un autre hétéroatome choisi parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, ledit hétérocycle pouvant en outre être interrompu par un groupement CO,

* 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 ;

35



(b)

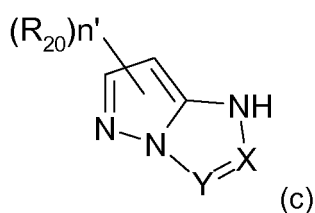


(b')

Dans lesquelles :

- * n est un entier valant de 0 à 4 ; les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène,
- 5 * 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, un radical alkyle en C₁-C₄, R_{19} , R'_{19} , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- * B' représente S
- 10 * R_{15} identiques ou non représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, de préférence le chlore, un radical alcoxy en C₁-C₄ ;
- * $R_{15'}$ identiques ou non représentent un radical alkyle en C₁-C₂.
- * R_{16} , représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- * $R_{16'}$, représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- 15 * R_{17} représente un radical alkyle en C₁-C₄, éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle.
- * $R_{17'}$ représente :
- un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C₁-C₄, éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle, éventuellement interrompu par un groupement CO, éventuellement porteur d'un radical phenyle
- 20 * 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 C₁-C₄ ;

25



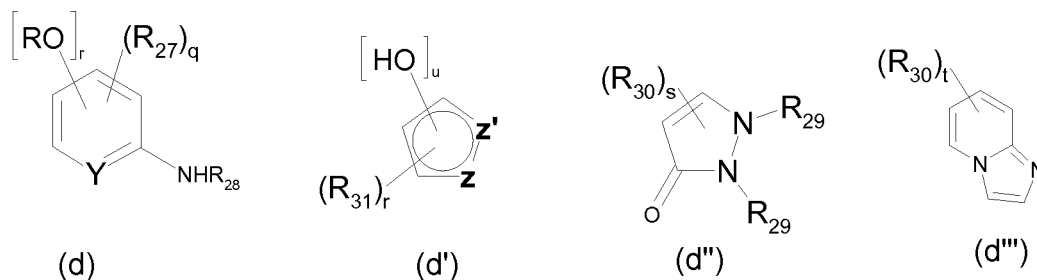
Dans laquelle

- * n' est un entier valant de 0 à 2 ; les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène,
- 30 * R_{20} , identiques ou non, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, 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 C₁-C₄, un radical amino, un groupement aryle en C₆ (phényle) éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle
- 35 * 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

5

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



(d)

(d')

(d'')

(d''')

10

Formules (d), (d'), (d''), (d''') 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

15

* r vaut 1 ou 2

* s vaut 1 ou 2

* t est un entier compris entre 0 et 4

* u vaut 0 ou 1

20

* 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

25

- 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

30

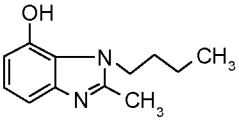
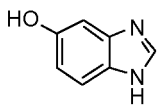
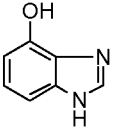
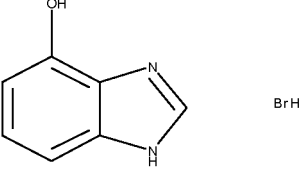
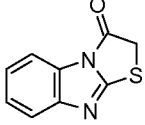
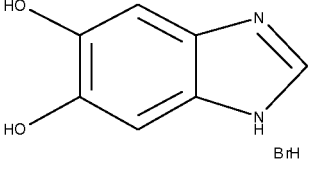
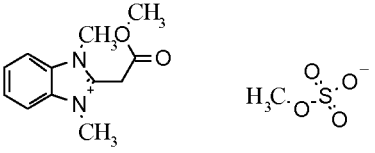
* les radicaux R_{27} situé en ortho du radical NHR_{28} et R_{28} peuvent former ensemble un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant 1 à 2 hétéroatome(s) choisi parmi l'oxygène et l'azote.

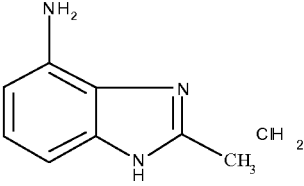
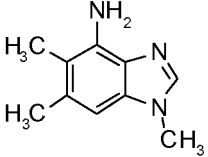
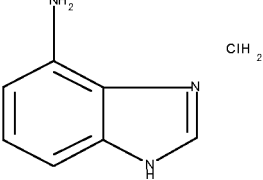
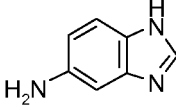
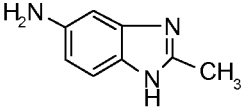
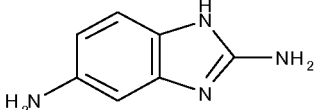
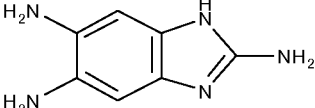
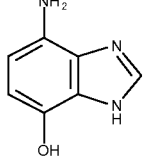
* si Y représente CR_{27} , alors q est de préférence différent de 0

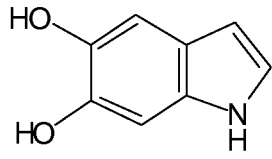
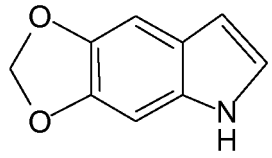
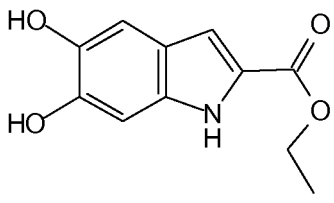
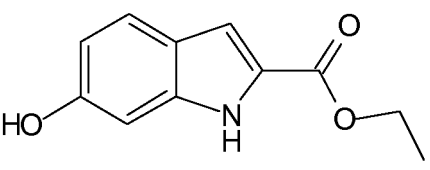
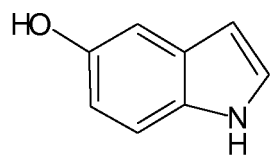
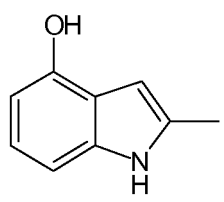
* R_{29} identiques ou non, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire, les deux radicaux R_{29} pouvant former ensemble un hétérocycle saturé à 5 chaînons,

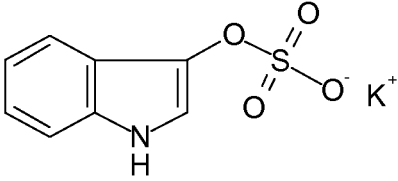
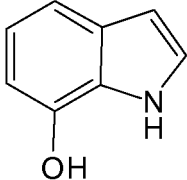
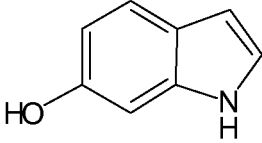
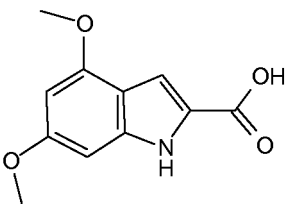
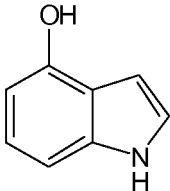
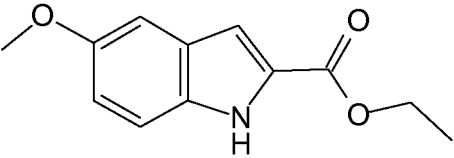
35

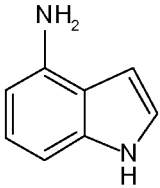
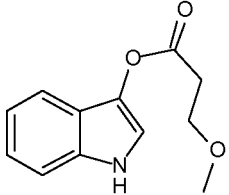
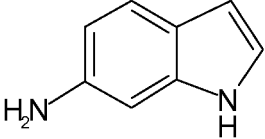
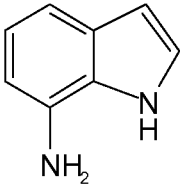
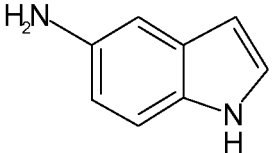
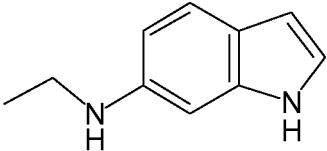
- * R₃₀ représentent indépendamment les uns des autres un radical hydroxyle, un radical amino, un radical pyrrolidinyle
- * R₃₁ représentent indépendamment les uns des autres :
- un radical alkyle en C₁-C₄
 - un radical alcoxy en C₁-C₄ éventuellement substitué par un groupement hydroxyle
 - un radical amino éventuellement substitué par un groupement acétyle (-COCH₃)
- * R''₂₇ et R₃₁ peuvent former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons présentant aromatique ou non éventuellement substitué par un radical alkyle en C₁-C₄.
- * dans la formule (d'), au moins l'un des radicaux R₃₁ est différent de l'hydrogène et/ou au moins u est égal à 1
- * deux radicaux R₃₁ peuvent former ensemble un cycle aromatique éventuellement substitué par un radical amino ;
- * les composés de formules (a) à (d''') 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.
- 20 2. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle l'extrait végétal provient des plantes suivantes : *Veronica persica* ; *Genipa americana* ; *Apodytes dimidiata* ; *Randia canthioides* ; *Tarenna attenuata*, et de préférence *Genipa americana*.
- 25 3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en composé de formule (I) et/ou de formule (II) de la composition est comprise entre 0,001 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.
- 30 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés sont de formules (a) et sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, seuls ou en mélange :

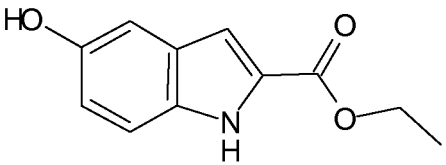
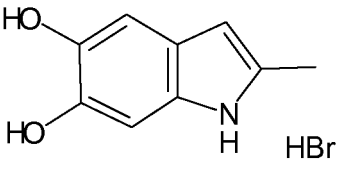
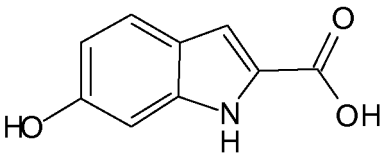
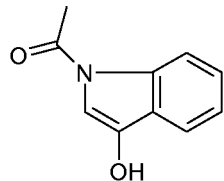
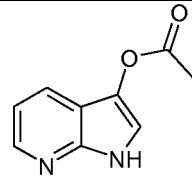
Structure	Nom chimique
	le 1-butyl-2-méthyl-1H-benzimidazol-7-ol
	le 1H-benzimidazol-5-ol
	le 1H-benzimidazol-4-ol
	le bromhydrate de 1H-benzimidazol-4-ol
	la [1,3]thiazolo[3,2-a]benzimidazol-3(2H)-one
	le bromhydrate de 1H-benzimidazole-5,6-diol
	le méthosulfate de 2-(2-méthoxy-2-oxoéthyl)-1,3-diméthyl-1H-3,1-benzimidazol-3-ium

Structure	Nom chimique
 <p>Chemical structure of 2-methyl-1H-benzimidazol-4-amine. It consists of a benzene ring fused to an imidazole ring. An amino group (-NH₂) is attached to the 4-position of the benzene ring, and a methyl group (-CH₃) is attached to the 2-position of the imidazole ring. The label 'CH₂' is placed above the methyl group.</p>	le dichlorhydrate de 2-méthyl-1H-benzimidazol-4-amine
 <p>Chemical structure of 1,5,6-trimethyl-1H-benzimidazol-4-amine. It consists of a benzene ring fused to an imidazole ring. An amino group (-NH₂) is attached to the 4-position of the benzene ring, and methyl groups (-CH₃) are attached to the 1, 5, and 6 positions of the imidazole ring.</p>	1,5,6-triméthyl-1H-benzimidazol-4-amine
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazol-4-amine. It consists of a benzene ring fused to an imidazole ring. An amino group (-NH₂) is attached to the 4-position of the benzene ring. The label 'ClH₂' is placed to the right of the structure.</p>	le dichlorhydrate de 1H-benzimidazol-4-amine dihydrochloride
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazol-5-amine. It consists of a benzene ring fused to an imidazole ring. An amino group (-NH₂) is attached to the 5-position of the benzene ring.</p>	1H-benzimidazol-5-amine
 <p>Chemical structure of 2-methyl-1H-benzimidazol-5-amine. It consists of a benzene ring fused to an imidazole ring. An amino group (-NH₂) is attached to the 5-position of the benzene ring, and a methyl group (-CH₃) is attached to the 2-position of the imidazole ring.</p>	2-méthyl-1H-benzimidazol-5-amine
Structure	Nom chimique
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazole-2,5-diamine. It consists of a benzene ring fused to an imidazole ring. Amino groups (-NH₂) are attached to the 2 and 5 positions of the imidazole ring. The label '2 ClH' is placed below the structure.</p>	le dichlorhydrate de 1H-benzimidazole-2,5-diamine
 <p>Chemical structure of 1H-benzimidazole-2,5,6-triamine. It consists of a benzene ring fused to an imidazole ring. Amino groups (-NH₂) are attached to the 2, 5, and 6 positions of the imidazole ring. The label '2 ClH' is placed below the structure.</p>	le dichlorhydrate de 1H-benzimidazole-2,5,6-triamine
 <p>Chemical structure of 4-amino-1H-benzimidazol-7-ol. It consists of a benzene ring fused to an imidazole ring. An amino group (-NH₂) is attached to the 4-position of the benzene ring, and a hydroxyl group (-OH) is attached to the 7-position of the benzene ring. The label '2 ClH' is placed below the structure.</p>	le dichlorhydrate de 4-amino-1H-benzimidazol-7-ol

Structure	Nom chimique
	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

 <p>Chemical structure of potassium 1H-indol-3-yl sulfate. It consists of an indole ring system with a sulfate group (-OSO₃⁻) attached to the 3-position of the indole ring. The potassium ion (K⁺) is shown as a counterion.</p>	le sel de 1H-indol-3-yl sulfate de potassium
 <p>Chemical structure of 1H-indol-7-ol. It consists of an indole ring system with a hydroxyl group (-OH) attached to the 7-position of the benzene ring.</p>	le 1H-indol-7-ol
 <p>Chemical structure of 1H-indol-6-ol. It consists of an indole ring system with a hydroxyl group (-OH) attached to the 6-position of the benzene ring.</p>	le 1H-indol-6-ol
 <p>Chemical structure of 4,6-dimethoxy-1H-indole-2-carboxylic acid. It consists of an indole ring system with two methoxy groups (-OCH₃) attached to the 4 and 6 positions of the benzene ring, and a carboxylic acid group (-COOH) attached to the 2-position of the indole ring.</p>	l'acide 4,6-dimethoxy-1H-indole-2-carboxylique
 <p>Chemical structure of 1H-indol-4-ol. It consists of an indole ring system with a hydroxyl group (-OH) attached to the 4-position of the benzene ring.</p>	le 1H-indol-4-ol
 <p>Chemical structure of ethyl 5-methoxy-1H-indole-2-carboxylate. It consists of an indole ring system with a methoxy group (-OCH₃) attached to the 5-position of the benzene ring, and an ethyl ester group (-COOCH₂CH₃) attached to the 2-position of the indole ring.</p>	le 5-methoxy-1H-indole-2-carboxylate d'éthyle

Structure	Nom chimique
 <p>The structure shows an indole ring system with an amino group (-NH₂) attached to the 4-position of the benzene ring.</p>	la 1H-indol-4-amine
 <p>The structure shows an indole ring system with a carbamate group (-O-C(=O)-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₃) attached to the 3-position of the indole ring.</p>	le 3-méthoxypropanoate de 1H-indol-3-yle
 <p>The structure shows an indole ring system with an amino group (-NH₂) attached to the 6-position of the benzene ring.</p>	la 1H-indol-6-amine
 <p>The structure shows an indole ring system with an amino group (-NH₂) attached to the 7-position of the benzene ring.</p>	la 1H-indol-7-amine
 <p>The structure shows an indole ring system with an amino group (-NH₂) attached to the 5-position of the benzene ring.</p>	la 1H-indol-5-amine
 <p>The structure shows an indole ring system with an N-ethylamino group (-NH-CH₂-CH₃) attached to the 6-position of the benzene ring.</p>	la N-éthyl-1H-indol-6-amine

	le 5-hydroxy-1H-indole-2-carboxylate d'éthyle
	le bromhydrate de 2-méthyl-1H-indole-5,6-diol
	l'acide 6-hydroxy-1H-indole-2-carboxylique
	1-(3-hydroxy-1H-indol-1-yl)éthanone
	1H-pyrrolo[2,3-b]pyridine-3-yl acétate

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés sont de formules (a) tels que :

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

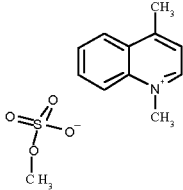
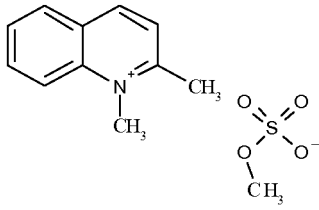
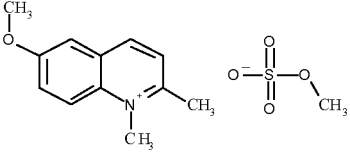
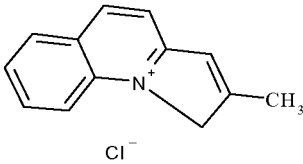
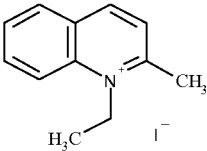
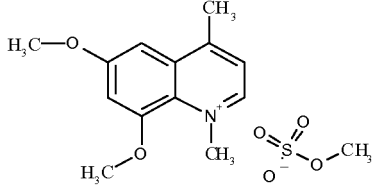
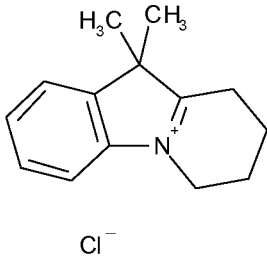
* A représente $-CR_{10^-}$, $-N-$,

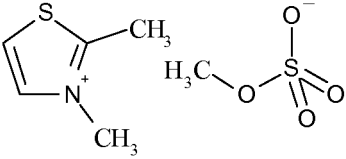
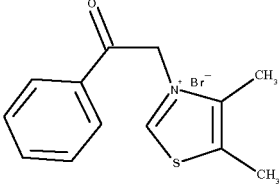
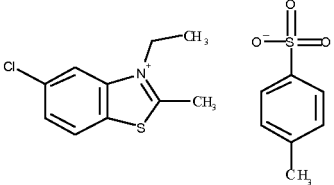
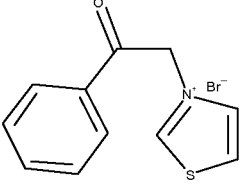
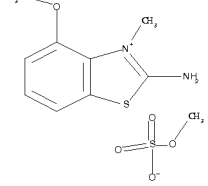
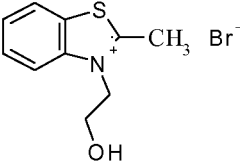
* X représente CR'_7 et R'_7 représente un atome d'hydrogène ou R_7

* R_7 identiques ou non représentent :

- 10
- 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

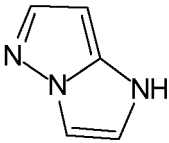
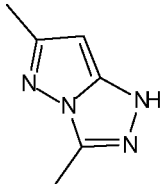
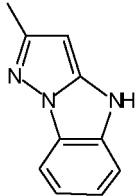
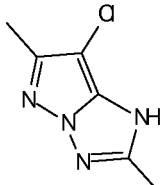
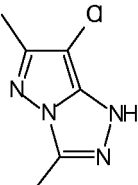
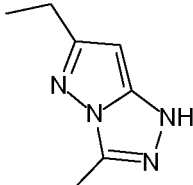
- * deux radicaux R_7 situés en ortho l'un de l'autre peuvent former un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant 1 ou 2 hétéroatome(s) choisi parmi l'oxygène, l'azote ou leur combinaison, de préférence l'oxygène,
- * R_8, R_{10} , identiques ou non, représentent
- 5
- un atome d'hydrogène,
 - un radical 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 ;
- 10
- * 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.
- 6.
- 15
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés sont de formules (b) et (b') et sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, seuls ou en mélange

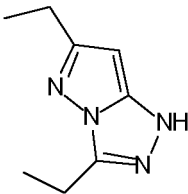
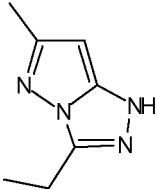
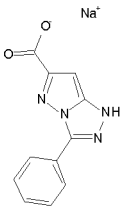
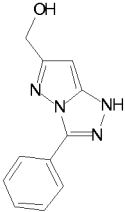
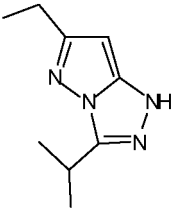
Structure	Nom chimique
	le sel de méthylsulfate de 1,4-diméthylquinolinium
	le sel de méthylsulfate de 1,2-diméthylquinolinium
	le sel de méthylsulfate de 6-méthoxy-1,2-diméthylquinolinium
	le chlorure de 2-méthyl-1H-pyrrolo[1,2-a]quinolinium
	l'iodure de 1-éthyl-2-méthylquinolinium
	le sel de méthylsulfate de 6,8-diméthoxy-1,4-diméthylquinolinium
Structure	Nom chimique
	le chlorure de 10,10-diméthyl-7,8,9,10-tétrahydro-6H-pyrido[1,2-a]indolium

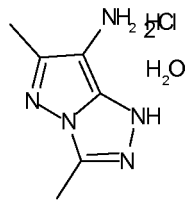
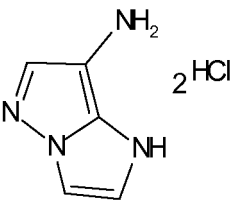
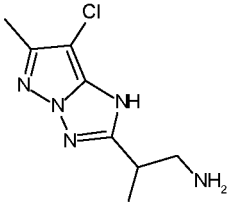
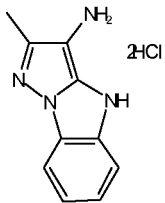
Structure	Nom chimique
	le sel de methyl sulfate de 2,3-dimethyl-1,3-thiazol-3-ium
	le bromure de 4,5-dimethyl-3-(2-oxo-2-phenylethyl)-1,3-thiazol-3-ium
	le sel de 4-methylbenzenesulfonate de 5-chloro-3-ethyl-2-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium
	le bromure de 3-(2-oxo-2-phenylethyl)-1,3-thiazol-3-ium
	le sel de methyl sulfate de 2-amino-4-methoxy-3-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium
	le bromure de 3-(2-hydroxyethyl)-2-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés sont de formules (b) et (b') tels que :
- 5 * 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
- 10 * 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.

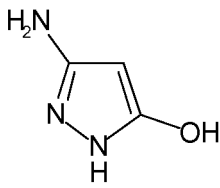
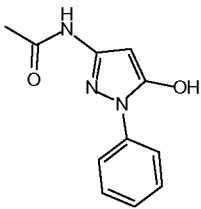
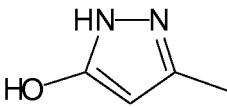
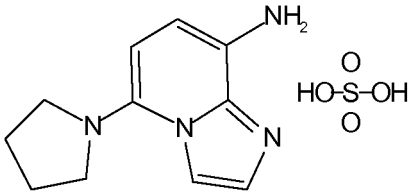
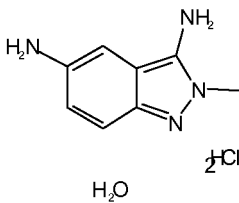
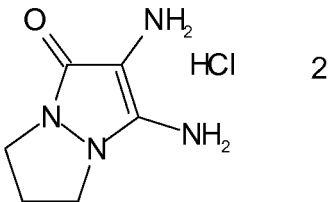
- * R_{17'} représente :
- un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C₁-C₄, éventuellement porteur d'un groupement hydroxyle,
- 5 * les radicaux R₁₆ et R₁₇ peuvent former ensemble un hétérocycle condensé à 5 ou 6 chaînons, présentant éventuellement une ou plusieurs insaturations, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C₁-C₄.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
- 10 laquelle le ou les composés sont de formules (c) et tels que :
- * n' est un entier valant de 0 à 2, les atomes de carbone non substitués portent un atome d'hydrogène
- * R₂₀, identiques ou non, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un atome de
- 15 chlore, un radical -COOR₂₁ ou -OCOR₂₁ avec R₂₁ représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical amino, un groupement phényle
- * X représente N, CR₂₂, CR'₂₂ étant relié à Y ou à X.
- * Y représente N, CR''₂₂
- * R₂₂, R'₂₂, R''₂₂, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un
- 20 radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ éventuellement substitué par un radical amino, un radical benzyle, un radical phényle, -
- * R₂₂ et R''₂₂ peuvent former ensemble un cycle condensé à 6 chaînons aromatique.
- 25 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les composés carbonylés sont de formule (c) et sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, ces composés étant seuls ou en mélange :

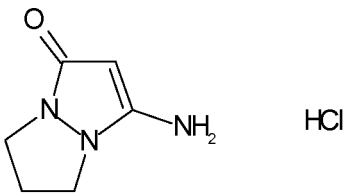
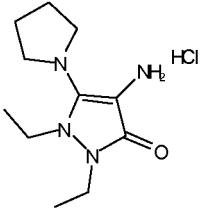
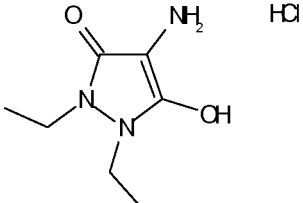
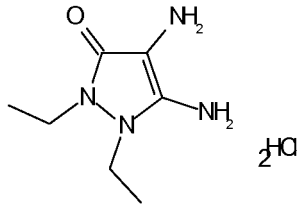
Structure	Nom chimique
	1H-imidazo[1,2-b]pyrazole
	3,6-dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole
	2-methyl-4H-pyrazolo[1,5-a]benzimidazole
	7-chloro-2,6-dimethyl-1H-pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazole
	7-chloro-3,6-dimethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole
	6-ethyl-3-methyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole

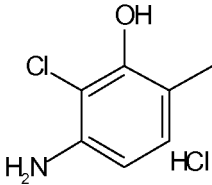
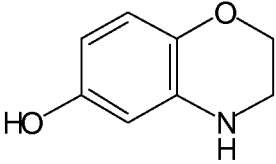
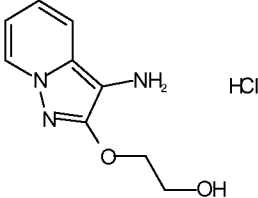
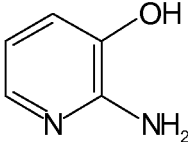
	3,6-diethyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole
	3-ethyl-6-methyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole
	le 3-phenyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole-6-carboxylate de sodium
	(3-phenyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazol-6-yl)methanol
	6-ethyl-3-(propan-2-yl)-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole

	l'hydrate et chlorhydrate de 3,6-diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazol-7-amine
	le chlorhydrate de 1H-imidazo[1,2-b]pyrazol-7-amine
	2-(7-chloro-6-méthyl-1H-pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazol-2-yl)propan-1-amine
	le dichlorhydrate de 2-méthyl-4H-pyrazolo[1,5-a]benzimidazol-3-amine

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés sont de formules (d), (d'), (d''), (d''') et choisis parmi les composés suivants, leurs isomères, leurs sels, leurs solvates, seuls ou en mélanges :
- 5

Structure	Nom chimique
	3-amino-1H-pyrazol-5-ol
	N-(5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)acetamide
	3-methyl-1H-pyrazol-5-ol
	le sulfate de 5-(pyrrolidin-1-yl)imidazo[1,2-a]pyridin-8-amine
	le dichlorhydrate et hydrate de 2-méthyl-2H-indazole-3,5-diamine
	le dichlorhydrate de 2,3-diamino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one

	<p>le chlorhydrate de 3-amino-6,7-dihydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-1-one</p>
	<p>le chlorhydrate de 4-amino-1,2-diethyl-5-(pyrrolidin-1-yl)-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one</p>
	<p>le chlorhydrate de 4-amino-1,2-diethyl-5-hydroxy-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one</p>
	<p>le dichlorhydrate de 4,5-diamino-1,2-diethyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one</p>

	le chlorhydrate de 3-amino-2-chloro-6-methylphenol
	3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazin-6-ol
	le chlorhydrate de 2-[(3-aminopyrazolo[1,5-a]pyridin-2-yl)oxy]ethanol
	2-aminopyridin-3-ol

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés sont choisis parmi les composés de formules (a), (c), (d), (d'), (d''), (d''') ou leurs mélanges.
- 5
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en composé(s) de formule(s) (a) à (d''') ou en oligomères ou polymères nucléophiles est comprise entre 0,001% et 30 % en poids par rapport au poids de la composition.
- 10
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition comprend au moins de l'ammoniaque, de l'hydroxylamine, une amine primaire ou secondaire, ou leurs mélanges.
- 15
14. Composition selon la revendication précédente, dans lequel l'amine est choisie parmi les amines de formule (III) détaillée ci-dessous, les polymères aminés, les bases puriques, ainsi que leurs sels d'addition, et leurs combinaisons ;
 $R'_7R'_8NH$ (III)

Formule (III) dans laquelle R₇, R₈, représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un atome d'hydrogène
 - un radical hydrocarboné en C₁-C₂₀, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, aromatique ou non, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone et/ou éventuellement substitué, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome ou groupement comprenant au moins un hétéroatome (de préférence choisi parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons); lesdits radicaux R₇ et R₈ hydrocarbonés pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, éventuellement aromatique, éventuellement condensé à un noyau aromatique ou hétéroaromatique à 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, dans laquelle la teneur en amine(s) primaire(s) ou secondaire(s) présente(s) dans la composition est comprise entre 0,001 et 65 % en poids ; et de préférence entre 0,001 et 30 % en poids, par rapport au poids de la composition.
 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un ou plusieurs sels organiques, inorganiques choisis parmi :
 - * les chlorure, carbonate, hydrogénocarbonate, sulfate, hydrogénosulfate, silicate, phosphate, hydrogénophosphate, hydroxyde, ou des anions organiques choisis parmi les aspartate, formiate, acétate, lactate, citrate, gluconate, succinate, malate, fumarate, orotate associés à
 - * des métaux alcalins, alcalino-terreux, de métaux de transition comme les scandium, titane, vanadium, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, argent, or, ou des ammoniums.
 17. Composition selon la revendication précédente dans laquelle la teneur en sel(s) représente de 0,001 et 40% en poids par rapport au poids de la composition, et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 20% en poids, par rapport au poids de la composition.
 18. Procédé de coloration des fibres kératiniques humaines dans lequel on applique une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

19. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel on applique une température comprise entre 20 et 200°C.
- 5 20. Procédé selon l'une des revendications 18 ou 19, dans lequel on applique un rayonnement UVA, en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,40 milliwatt/cm², et/ou un rayonnement UVB en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,20 milliwatt/cm².
- 10 21. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) et/ou (II) ou l'extrait végétal en comprenant, tel(s) que décrit(s) dans l'une des revendications 1 ou 2, et un deuxième compartiment renfermant au moins un composé de formule (a) à (d'''), oligomères ou polymères nucléophiles, selon l'une quelconque des revendications 1, 4 à 11.
- 15

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 757983
FR 1158748

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 440 494 A2 (TOKIWA KANPO PHARMA [JP]) 7 août 1991 (1991-08-07)	1-21	A61K8/97 A61K8/49
Y	* revendications; exemples * * page 2, ligne 36 - ligne 41 * * page 3, ligne 32 - ligne 40 * * page 3, ligne 55 - page 4, ligne 1 * * page 5, ligne 30 - ligne 45 * * page 14 - page 15 *	1-21	A61Q5/10
X	JP 5 339134 A (KII KASEI KK) 21 décembre 1993 (1993-12-21)	1-21	
Y	* abrégé *	1-21	
X	JP 3 220115 A (KIYOHARA ROKURO; MATSUDA YUMIKO; YUKURA AKIYOSHI) 27 septembre 1991 (1991-09-27)	1-21	
Y	* abrégé *	1-21	
Y	EP 1 870 085 A2 (OREAL [FR]) 26 décembre 2007 (2007-12-26) * page 2, ligne 33 - ligne 44 * * alinéa [0041] - alinéa [0042] *	1-21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	US 2007/143935 A1 (FADLI AZIZ [FR] ET AL) 28 juin 2007 (2007-06-28) * premier composé page 65 *	1-21	
Y	EP 0 605 320 A1 (OREAL [FR]) 6 juillet 1994 (1994-07-06) * page 3, ligne 5 - ligne 9 * * page 5, ligne 39 - ligne 44 *	1-21	
Y	US 2010/120871 A1 (DAWSON JR THOMAS LARRY [US] ET AL) 13 mai 2010 (2010-05-13) * alinéa [0034] *	1-21	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 août 2012		Sala-Jung, Nathalie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 757983
FR 1158748

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 2010/170048 A1 (KOIKE KENZO [JP] ET AL) 8 juillet 2010 (2010-07-08) * alinéa [0007] *	1-21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	SHINICHI UEDA ET AL: "Production of Anti-Tumor-Promoting Iridoid Glucosides in Genipa americana and Its Cell Cultures", JOURNAL OF NATURAL PRODUCTS, vol. 54, no. 6, 1 novembre 1991 (1991-11-01), pages 1677-1680, XP55034860, ISSN: 0163-3864, DOI: 10.1021/np50078a032 * page 1677 *	1-21	
A	TALLEN W H: "Two New Antibiotic cyclopentanoid Monoterpenes of Plant origin", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 20, no. 7, 1 janvier 1964 (1964-01-01), pages 1781-1787, XP002627316, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/S0040-4020(01)99179-3 * page 1785 *	1-21	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 août 2012		Sala-Jung, Nathalie	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1158748 FA 757983**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-08-2012**

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

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

JP 5339134	A	21-12-1993	AUCUN	

JP 3220115	A	27-09-1991	JP 1934082 C	26-05-1995
			JP 3220115 A	27-09-1991
			JP 6060089 B	10-08-1994

EP 1870085	A2	26-12-2007	BR PI0701972 A	19-02-2008
			CN 101108157 A	23-01-2008
			EP 1870085 A2	26-12-2007
			FR 2902327 A1	21-12-2007
			JP 2008001696 A	10-01-2008
			KR 20070120916 A	26-12-2007
			RU 2377969 C2	10-01-2010
			US 2008016627 A1	24-01-2008

US 2007143935	A1	28-06-2007	US 2007143935 A1	28-06-2007
			US 2010115711 A1	13-05-2010

EP 0605320	A1	06-07-1994	AT 151275 T	15-04-1997
			AU 674712 B2	09-01-1997
			AU 5271093 A	14-07-1994
			CA 2112653 A1	01-07-1994
			CN 1096797 A	28-12-1994
			DE 69309638 D1	15-05-1997
			DE 69309638 T2	24-07-1997
			EP 0605320 A1	06-07-1994
			ES 2099930 T3	01-06-1997
			FR 2699816 A1	01-07-1994
			HU 213173 B	28-03-1997
			JP 7002636 A	06-01-1995
			PL 301537 A1	11-07-1994
			RU 2103989 C1	10-02-1998
			US 5578087 A	26-11-1996

US 2010120871	A1	13-05-2010	AU 2009313270 A1	14-05-2010
			CA 2743121 A1	14-05-2010
			CN 102209521 A	05-10-2011
			EP 2344114 A2	20-07-2011
			JP 2012506913 A	22-03-2012

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1158748 FA 757983**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-08-2012**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		US 2010120871 A1	13-05-2010
		WO 2010054343 A2	14-05-2010

US 2010170048 A1	08-07-2010	EP 2030606 A1	04-03-2009
		KR 20090016570 A	16-02-2009
		TW 200808370 A	16-02-2008
		US 2010170048 A1	08-07-2010
		WO 2007141920 A1	13-12-2007
