

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

2 980 704

②1 N° d'enregistrement national : 11 58762

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : A 61 K 8/97 (2013.01), A 61 K 8/49, 8/72, A 61 Q 5/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.09.11.

③0 Priorité :

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

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

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

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

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

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

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

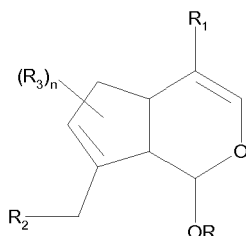
⑤7 La présente invention a pour objet une composition de  
coloration de fibres kératiniques humaines comprenant,  
dans un milieu cosmétiquement acceptable :

\* un composé de la famille des iridoïdes de formule (I)  
suivante, ou un extrait végétal en comprenant :

étape préalable consistant à remplacer le radical R par un  
atome d'hydrogène réalisée au moyen d'une enzyme ;

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

Elle a également pour objet un procédé mettant en  
oeuvre une telle composition ainsi que des dispositifs à plu-  
sieurs compartiments.



(I)

Où R<sub>1</sub> : hydrogène, méthyle, hydroxyméthyle,  
aldéhyde ; -CO<sub>2</sub>R<sub>4</sub> dans lequel R<sub>4</sub> : hydrogène, alkyle en C<sub>1</sub>-  
C<sub>2</sub> ; sucre ; R<sub>2</sub> : un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle,  
un radical sucre ; R<sub>3</sub> : hydrogène, hydroxyle, alkyloxy ; R : ra-  
dical sucre (aldose ou dérivé) ; entier variant de 1 à 5 ; le ou  
les composés de formule (I) ayant éventuellement subi une

FR 2 980 704 - A1



**COMPOSITION DE COLORATION COMPRENANT UN COMPOSE IRIDOIDE  
GLYCOSYLE ET UN POLYMERE AMINE OU THIOLE, PROCEDE DE  
COLORATION ET DISPOSITIFS**

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 glycosylés extrait de plantes, préalablement ou non déglycosylé et au moins un composé polymère aminé ou thiolé, ainsi qu'un procédé de coloration mettant en œuvre une telle composition.

10

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

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

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

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

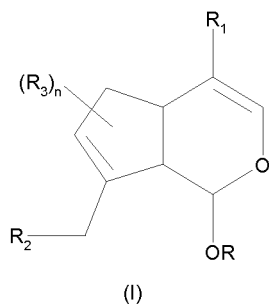
25           La présente invention a donc pour but de remédier aux inconvénients décrits ci-dessus.

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

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

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

**\* un composé de la famille des iridoïdes de formule (I)** suivante, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs sels d'acide minéral ou organique, leurs solvates, ou un extrait végétal en comprenant :



(I)

dans laquelle :

- $R_1$  représente un radical hydroxyméthyle, un groupement  $-\text{CO}_2\text{R}_4$  dans lequel  $\text{R}_4$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_2$  ;
  - $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical sucre ;
  - $R_3$ , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )oxy ; le nombre de groupement hydroxyle n'étant pas supérieur à 2 ;
  - $R$  représente un radical sucre ;
  - $n$  est un entier compris entre 1 et 5 ;
  - le radical sucre est un dérivé issu d'un aldose ou d'un dérivé d'aldose ;
  - le ou les composés de formule (I) ayant éventuellement subi une étape préalable consistant à remplacer le radical  $R$  par un atome d'hydrogène réalisée au moyen d'une enzyme ;
- \*\* au moins un polymère aminé ou thiolé** ; ce dernier étant présent dans un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) / composé(s) de formules (I) d'au moins 0,01.

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 autre objet de l'invention est constitué par un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant, ledit composé ayant subi une étape préalable consistant à remplacer le radical  $R$  par un atome d'hydrogène ; et un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé ; la composition résultant du mélange des compartiments présentant un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) d'au moins 0,01.

Un autre objet est également constitué par un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant ; et un deuxième

compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé ; et une enzyme permettant de remplacer le radical R de la formule (I) par un atome d'hydrogène ; la composition résultant du mélange des compartiments présentant un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) d'au moins 0,01..

5

Enfin, un dernier objet de l'invention est représenté par un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant ; un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé ; et un troisième

10 compartiment renfermant une enzyme permettant de remplacer le radical R de la formule (I) par un atome d'hydrogène ; la composition résultant du mélange des compartiments présentant un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) d'au moins 0,01.

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

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

20 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.

25 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.

30 Les solvates sont plus particulièrement des hydrates.

#### **Composés de formule (I) ou extrait végétal en comprenant**

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

De préférence, R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyméthyle ; un groupement hydroxycarbone, un groupement méthoxycarbone, un groupement éthoxycarbone.

40 De préférence, R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle.

De préférence, R<sub>3</sub> identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, un groupement méthoxy, un groupement éthoxy, un groupement n-butyloxy.

De préférence, R représente un radical issu d'un aldose en C<sub>6</sub>, comme l'allose, l'altrose, le galactose, le glucose, le gulose, l'idose, le mannose, le talose, et de préférence le glucose. En ce qui concerne les dérivés d'aldose, on préfère les dérivés désoxy, comme le rhamnose, ainsi que les diholosides, en particulier le maltose.

Conformément à un mode de réalisation encore plus particulier de l'invention, R représente un radical issu du glucose, du rhamnose, du maltose, et de préférence issu du glucose.

Conformément à un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le composé de formule (I) est le géniposide (R<sub>1</sub> représente un groupement methoxycarbonyle) ou l'acide géniposidique ou l'un de ses sels (R<sub>1</sub> représente un groupement hydroxycarbonyle sous forme acide ou salifiée).

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

De préférence, l'extrait végétal mis en œuvre est le *Gardenia jasminoïdes*.

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

5 Ces composés de formule (I) sont extraits des végétaux de manière connue en soi.

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

10 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.

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

Dans le cas du *Gardenia Jasminoïdes*, il existe des extraits commerciaux présentant des teneurs variées en composé de formule (I).

La teneur en composé de formule (I) dans l'extrait sec varie de 0,1 à 70 % en poids.

20 La teneur en composé de formule (I) de la composition est comprise entre 0,001 et 10 % en poids par rapport au poids de la composition.

25 Il est à noter que le ou les composés de formule (I) ont subi préalablement ou simultanément au procédé de coloration, une étape consistant à remplacer le radical R par un atome d'hydrogène.

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

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

Dans le cas où l'opération a lieu avant l'application sur les fibres, l'enzyme est ajoutée à une solution aqueuse de composé de formule (I), tamponnée (acétate, pH entre 5,5 et 6). De préférence, la concentration en composé de formule (I) varie entre 10 et 30 mM. L'enzyme est en général mise en œuvre à une concentration variant  
35 entre 5 – 100 Unités/ml (une unité enzymatique est en général définie par le nombre de  $\mu$ mole de substrat hydrolysé par minute).

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

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

### **Colorants additionnels**

La composition tinctoriale peut en outre comprendre des colorants additionnels, différents de(s) composé(s) de formule (I) précitée.

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

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

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

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

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

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

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

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

40

### **Polymères aminés ou thiolés**

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

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

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

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

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

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

On préfère tout particulièrement :

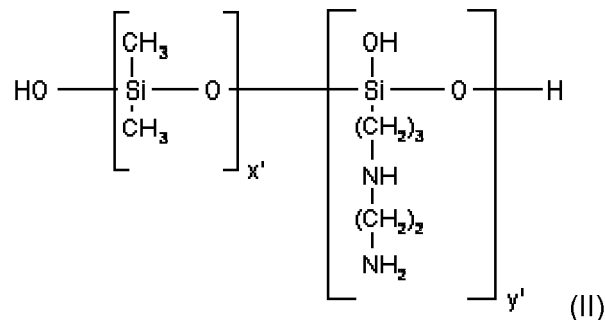
- 25 1/ les polyacides aminés présentant des groupes  $\text{NH}_2$  ou SH libres
- 2/ les polysaccharides naturels ou modifiés présentant des fonctions  $\text{NH}_2$  ou SH
- 3/ les silicones aminées
- 4/ les polymères synthétiques à fonctions  $\text{NH}_2$  ou SH
- 5/ les polyéthylène-imines
- 30 6/ les polymères oxyalkylénés terminés par une fonction amine ; le groupement oxyalkyléné comprenant 2 à 5 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, de préférence 2 à 3 atomes de carbone
- 7/ Les polymères dérivés d'alcoxysilanes présentant des fonctions amines.

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

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

On peut ainsi citer :

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



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

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



dans laquelle :

G, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, ou un groupement phényle, OH, alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ , par exemple méthyle, ou alcoxy en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ , par exemple méthoxy

15

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

b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

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

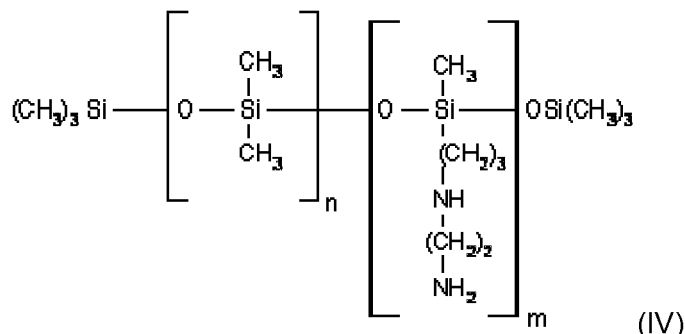
20

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

25

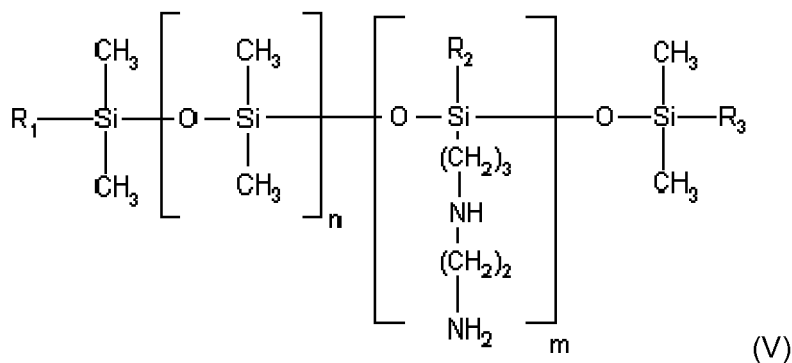
30

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



5 dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus (cf formule IV).  
De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

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



10

dans laquelle :

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

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

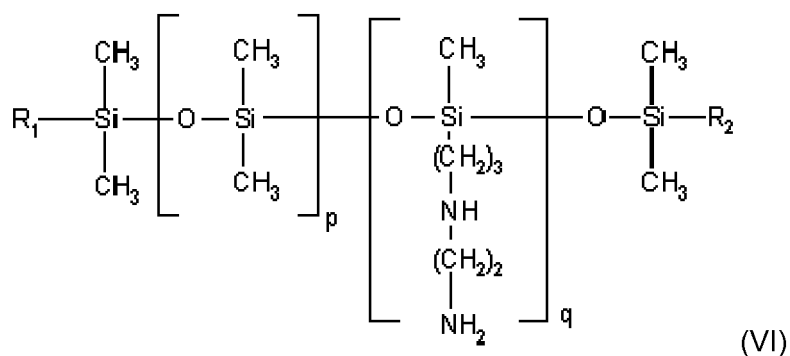
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, l'un au moins des radicaux R<sub>1</sub> à R<sub>3</sub> désignant un radical alcoxy.

De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

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

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

Conviennent également les silicones suivantes :



dans laquelle :

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

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

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, l'un au moins des radicaux R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub> désignant un radical alcoxy.

10 De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

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

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

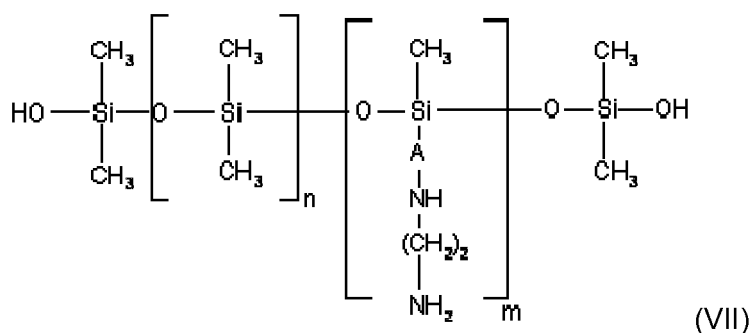
20 Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées sont mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes  $\mu$  styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200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

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

25 Un produit contenant des silicones aminées de structure (V) est proposé par la société WACKER sous la dénomination BELSIL<sup>®</sup> ADM 652.

Un produit contenant des silicones aminées de structure (VI) est proposé par WACKER sous la dénomination Fluid WR 1300<sup>®</sup>.

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



dans laquelle :

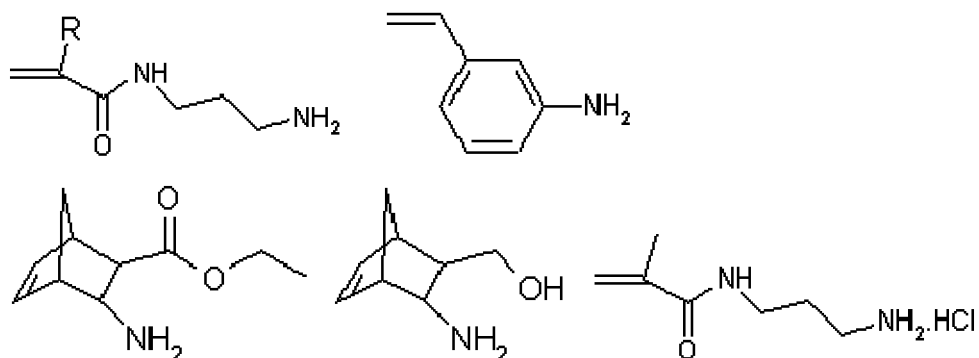
m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et  
 5 notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

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

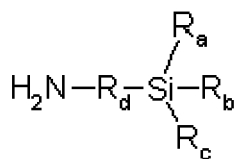
La masse moléculaire moyenne en poids des silicones aminées va de  
 10 préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.

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

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



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



Formule dans laquelle :

$\text{R}_a$ ,  $\text{R}_b$ ,  $\text{R}_c$  identiques ou différents désignent un radical alcoxy en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  linéaire ou ramifié, dont la partie alkyle est éventuellement interrompue par un ou plusieurs  
5 atomes d'oxygène, et plus particulièrement un radical alcoxy en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  linéaire ou ramifié, de préférence en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$

$\text{R}_d$  est un radical divalent alkylène en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ , éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle, d'au moins un groupement  $\text{CH}_2=\text{CH}$ - ; éventuellement interrompu par au moins un groupement phénylène, -O-, -S-, -NH-CO-NH- ; -CO-NH- ,  
10 =NH ou =NR<sub>e</sub> avec R<sub>e</sub> représentant un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  éventuellement porteur d'un groupement amino.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 15 Amine

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

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

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

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

30  $R'_7R'_8NH$  (VIII)

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

- un atome d'hydrogène

35 - 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, SO<sub>2</sub> ou leurs combinaisons); lesdits radicaux  $R'_7$  et  $R'_8$  hydrocarbonés pouvant éventuellement  
40 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.

Les composés de formule (VIII) ne sont avantagement 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<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)carbonyle,  
 alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonate, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)phosphonate,  
 trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silyle, trialcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silanyle,  
 amino, (di)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium,  
 thiol, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)thio,  
 aminosulfonyle, (di-) alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminosulfonyle,  
 aminocarbonyle, (di-)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) aminocarbonyle,  
 alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonylamino,  
 guanidine,

uréido (N(R)<sub>2</sub>-CO-NR'-) dans lequel les radicaux R et R', indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonylamino ;

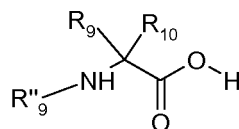
phényle, indolye, pyrrolinyle, imidazolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, hydroxyle.

De préférence, les groupements présents comme substituants sont choisis parmi les groupements carboxylique, sous forme acide ou salifiée ; hydroxyle ; alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ; alcoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)carbonyle ; thiol ; alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)thio ; amino ; mono- et di-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino ; aminocarbonyle ; mono- et di- alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)aminocarbonyle ; alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonylamino ; phényle, indolye, pyrrolinyle, imidazolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, hydroxyle.

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

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

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



(VIIIa)



- R<sub>10</sub> représente un hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- R''<sub>9</sub> et R<sub>9</sub> pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons saturé.
- R<sub>11</sub> représente :

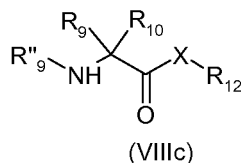
- 5           - un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et comprenant éventuellement de une à 5 doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements
- 10           le soufre, C=O, C=S, SO, SO<sub>2</sub> 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, R<sub>9</sub> et R<sub>11</sub> peuvent éventuellement former un cycle carboné saturé à 5 chaînons.

- 15           De préférence R<sub>11</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, linéaire ou ramifié éventuellement substitué ; un radical benzyle ; et de façon encore plus préférée, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ; un radical benzyle.

- 20           A titre d'exemples de formule (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
- 25           (S) éthyl-2- amino-3- méthylbutanoate ; le chlorhydrate d'ester méthylique de D,L, sérine ; le chlorhydrate d'ester méthylique de tyrosine ; le chlorhydrate d'ester éthylique de L-cystéine ; le chlorhydrate d'ester méthylique de L-histidine ; chlorhydrate d'ester méthylique d'acide (S)pyrrolidine-2 carboxylique ; le bromhydrate de méthyl 2-aminoacetate ; l'éthylglycine ; le chlorhydrate d'ester éthylique de H-DL-
- 30           alanine ; le chlorhydrate d'ester éthylique de DL tyrosine ; le méthyl-2- (phénylamino)acétate ; l'éthylglutamate ; le chlorhydrate de diester alpha, bêta, tertio-butyle d'acide DL aspartique ; le chlorhydrate d'ester éthylique d'acide L-alpha-aminoisocaproïque ; le paratoluène sulfonate de benzylglycinate ; le chlorhydrate d'ester méthylique de DL alanine ; le chlorhydrate d'ester méthylique de 5-hydroxy-
- 35           DL-tryptophane ; le chlorhydrate d'ester méthylique de DL-thréonine ; l'ester tertio-butyle d'acide DL proline ; le chlorhydrate d'ester méthylique de DL phénylalanine.

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



Formule (VIIIc) dans laquelle :

- 5 - R<sub>9</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonyle, hydroxycarbonyle, thiol, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)thio, amido, amino, guanidine, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical indolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical imidazolyle, un radical pyrrolinyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;
- 10 - R''<sub>9</sub> représente un hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un radical hydroxysulfonyle ;
- R<sub>10</sub> représente un hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R''<sub>9</sub> et R<sub>9</sub> pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 chaînons saturé ;
- 15 - R<sub>12</sub> représente :
  - \*un atome hydrogène
  - \* un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, thiol, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)thio, amido, amino, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical indolyle
  - 20 éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical imidazolyle, un radical pyrrolinyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;
- X représente un atome de soufre ou d'azote.

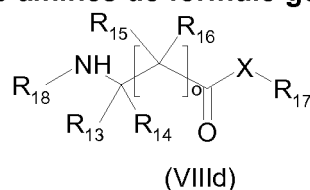
Selon une variante particulière, R<sub>9</sub> et R<sub>12</sub> peuvent éventuellement former un cycle carboné saturé à 5, 6, 7 chaînons.

- 25 Dans le cas où X représente un atome d'azote et R<sub>12</sub> représente un radical alkyle défini comme précédemment et tout particulièrement un résidu d'acide aminé et/ou leur ester méthylique ou éthylique correspondant choisi parmi l'alanine, l'arginine, l'asparagine, l'aspartate, la cystéine, le glutamate, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la proline, la pyrrolisine, la
- 30 sérine, la thréonine, le tryptophane, la tyrosine, la valine, la leucine, l'isoleucine, le composé de formule (IIIc) représente un dipeptide, un oligopeptide.

- 35 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-aminoazépane-2-one ; le chlorhydrate de glycinamide ; le chlorhydrate d'amide de L-Leucine ; le 2-aminopropanediamide ;

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

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



20 Formule (VIIIId) dans laquelle :

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> représentent indépendamment les uns des autres :

\*un atome hydrogène

\*un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone, éventuellement aromatique, éventuellement substitué comme indiqué  
 25 précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO<sub>2</sub> ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou  
 30 alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, lesdits radicaux alkyle R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub> ou R<sub>14</sub> et R<sub>15</sub> ou R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> pouvant éventuellement former avec l'atome de carbone auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical  
 35 alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ; plus particulièrement un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linéaire ou ramifié éventuellement substitué

par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle, un radical hydroxycarbonyle, un radical ureido, un radical alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonyle ; un radical phenyle non substitué ;

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

5 - R<sub>17</sub> représente :

\*un atome hydrogène

\*un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et comprenant éventuellement de une à 5 doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO<sub>2</sub> ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ; plus particulièrement R<sub>17</sub> représente un hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué ; et de préférence, un hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ;

- R<sub>18</sub> représente :

20 \*un atome d'hydrogène

\*un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linéaire ou ramifié éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO<sub>2</sub> ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

- o est un entier compris entre 0 et 5.

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

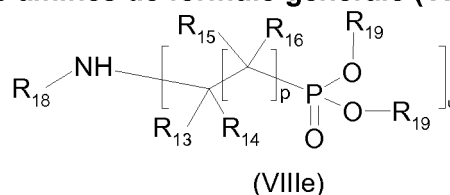
35 Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R<sub>18</sub> et R<sub>15</sub> peuvent éventuellement former avec l'atome de d'azote pour R<sub>18</sub> et l'atome de carbone pour le radical R<sub>15</sub> auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

40 A titre d'exemples de composés de formule (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.

10

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



Formule (VIIIe) dans laquelle :

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> et R<sub>18</sub> ont la même signification que précédemment.

15

- R<sub>19</sub> représente :

\*un atome d'hydrogène

\*un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linéaire ou ramifié éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO<sub>2</sub> ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

20

- p est un entier compris entre 0 et 7.

25

- u est un entier égal à 1 ou 2. Lorsque u vaut 2 alors le radical R<sub>18</sub> représente un hydrogène.

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

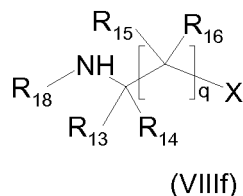
30

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

35

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



Formule (VIII f) dans laquelle :

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> et R<sub>18</sub> ont la même signification que précédemment ; En outre, les radicaux R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> indépendamment les uns des autres peuvent aussi  
 25 représenter un radical hydroxy, un radical alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonyle, un radical carboxaldéhyde, un alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)
- q est un entier compris entre 1 et 18
- X représente, un atome d'oxygène, un groupement SH ou OH, un groupement méthylène éventuellement substitué par un radical hydroxy.
- 30 - Lorsque X représente un atome d'oxygène, alors R<sub>18</sub> forme un cycle à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy(méthyl), de préférence de 1 à 4 groupements hydroxy(méthyle).

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R<sub>16</sub> et R<sub>18</sub> ou R<sub>13</sub> et R<sub>18</sub> peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R<sub>16</sub> (ou pour R<sub>13</sub>) et  
 35 l'atome d'azote pour le radical R<sub>18</sub> auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué

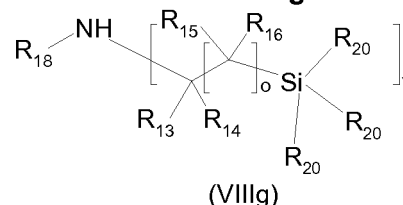
précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

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

A titre d'exemples de composés (VIII 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,  
10 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-  
15 indolyl)propanol, 3-(4-hydroxyphényl)-2-amino-1-propanol, beta-aminoisobutanol, 2-amino-1-propanol, 2-amino-1,3-propanediol, 2-amino-4-méthyl-1-pentanol, 1-butanol-2-amino -3-méthyl, beta-amino benzènepropanol, 2-aminopropan-1-ol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-4-méthylpetan-1-ol, 3-aminopropanethiol, éthyll 2-amino-4-mercaptobutanoate, 6-hydroxyhexylamine, beta-D-galactopyranosylamine, B-D-glucopyranosylamine, 1-amino-2,5-anhydro-D-mannitol, 1-amino-1-deosy-D-fructose, D-glucosamine, 2-pyrrolidinemethanol, 1-amino-2,3-dihydroxypropane, 3-propanolamine, 3-[(2-hydroxyéthyl)amino]propan-1-ol, di-beta-hydroéthylamine, bis(3-hydroxypropyl)amine, N-2'-aminoéthyl-N-propanolamine, ,alcool 4-amino-N-butyl, méthyl 3-amino-3-deoxy-A-D-mannopyranoside, N-butyl-4-hydroxybutylamine, 4-  
25 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'éthyl 4-hydroxy-2-pyrrolidinecarboxylate et leurs mélanges.

30

○ **Des composés aminés de formule générale (VIII g) :**



Formule (VIIIg) dans laquelle :

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> et R<sub>18</sub> ont la même signification que précédemment.

35 - R<sub>20</sub> représente

\*un radical alkyle linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

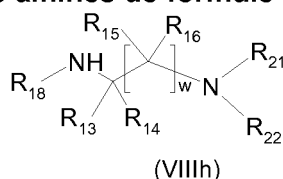
\*un radical alcoxy linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

- o est un entier compris entre 0 et 5.

- v est un entier valant 1 ou 2. Lorsque v vaut 2 alors R<sub>18</sub> représente un hydrogène.

A titre d'exemples de composés (VIIIg) 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.

10           ○ **Des composés aminés de formule générale (VIIIh) :**



Formule (VIIIh) dans laquelle :

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> et R<sub>18</sub> ont la même signification que précédemment. En outre, les radicaux R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> indépendamment les uns des autres peuvent aussi représenter un radical hydroxy, un radical alcoxy (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonyl, un radical carboxaldéhyde, un alkoxy (en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) ;

- R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre :

\*un atome d'hydrogène

\*un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO<sub>2</sub> ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, plus particulièrement un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle ;

- R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub> pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

- w est un entier compris entre 1 et 10.

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux alkyle R<sub>16</sub> et R<sub>21</sub> peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R<sub>16</sub> et l'atome d'azote pour le radical R<sub>21</sub> auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou

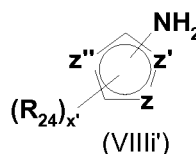
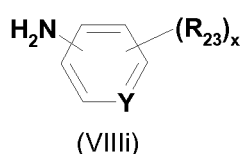
insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

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

10 Parmi les composés de formule (VIIIh) 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-  
15 diazacycloheptane, 1,3-diamino-2-hydroxypropane, N,N'-bis(2-aminoéthyl)propane-1,3-diamine, 3-méthylamino propylamine, 1,3-bis amino propane, N,N'-diméthyltriméthylènediamine, 2,2-diméthyltriméthylènediamine, 2,2-diméthyl-1,3-diaminopropane, N-(2-hydroxyéthyl)-1,3-diaminopropane, N-(2-hydroxyéthyl)-1,3-diaminopropane, cystamine, 1,5 diaminopentane, 1,6-diaminohexane,  
20 lauraminopropylamine, 2-Methylheptylamine (2-(N-methyl)heptylamine) , éthylènediamine, N,N-bis (2-hydroxyéthyl)éthylènediamine, 3-amino- alanine, piperazine-2-carboxylic acid, beta-N-méthylamino-alanine, l'ester méthylique de la piperazine-2-carboxylic acid, ethyl 3-amino- proline, l'acide 2,4-diamino-N-butyrique, la N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylène diamine ou leurs mélanges.

25

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



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

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

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

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

\*un radical alkylsulfonyle ( $\text{RSO}_2^-$ ) dans lequel R représente un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

\*un radical (di-)(alkyl)aminosulfonyle ( $(\text{R})_2\text{N-SO}_2^-$ ) dans lequel les radicaux R indépendamment représentent un hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

5 \*un radical (di-)(alkyl) aminocarbonyle ( $(\text{R})_2\text{N-CO-}$ ) dans lequel les radicaux R indépendamment représentent un hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

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

\*un groupement alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;

10 \*un groupement (poly)hydroxyalcoxy en  $\text{C}_2\text{-C}_4$  ;

\*un groupement hydroxycarbonyle ( $\text{HO-CO-}$ )

\*un groupement alcoxycarbonyle ( $\text{RO-CO-}$ ) dans lequel R représente un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

15 \*un groupement alkylcarbonylamino ( $\text{RCO-NR'-}$ ) dans lequel le radical R représente un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  et le radical R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;

\*un radical alkylsulfonyle ( $\text{RSO}_2^-$ ) dans lequel le radical R représente un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;

- Y représente un atome de carbone ou d'azote

20 - 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

25 - 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 (VIII) et/ou (VIII'), 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, 30 amino-4-pyridinylamine, 2,5-aminopyridine, gamma-pyridylamine, 2,3-diméthylpyridine-4-amine, acide amino(4-) salicylique, méthylpara-amino benzoate, benzocaïne, acide aminobenzoïque, acide 4-amino-M-anisique, acide 4-amino-3-hydroxy-benzoïque, ester méthylique de l'acide 3,4-diaminobenzoïque, acide méthyl 4-amino-3-méthoxybenzène carboxylique, acide 2-aminoanisoile-4-carboxylique, 35 l'acide 3-amino-4-hydroxyenzoïque, l'ester éthylique de l'acide 3-aminobenzoïque, 1-amino-3-carboxybenzène, l'ester méthylique de l'acide 2-aminobenzoïque, l'anthranylate d'éthyle, 1H-pyrazol-3-ylamine, 3-amino-4-carbéthoxy-1H-pyrazole, 5-amino-1-éthyl-pyrazole, 1H-benzoimidazol-2-amine, 2-imidazolamine, 1-méthylbenzoimidazol-2-amine, et leurs mélanges.

40 On peut également utiliser les amines suivantes, sous forme de sels ou non, lauroyl Ethylenediamine, octopamine, oléamine, palmitamine, 2-(2-

aminoéthoxy)éthanol, 2-amino-4,5-diméthylthiazole, hexetidine, mécamylamine, tranlycypromine, triamterene, méthyl[2-(3-triméthoxysilylpropyl amino)-éthylamino], bis(triéthoxysilylpropyl)amine, N1-(3-(triméthoxysilyl)propyl)hexane-1,6-diamine, diéthylène triaminopropyl triméthoxy silane, N-(3-triéthoxysilylpropyl)éthylène diamine,  
 5 N-(3-triméthoxysilyléthyl)éthylènediamine.

Selon une autre variante de l'invention, la ou les amines sont choisies parmi les bases puriques, en particulier choisies parmi l'adénine, l'adénosine, la guanine, la guanosine G, la thymine, la thymidine T, l'uracile, l'uridine U, la cytosine, la cytidine C,  
 10 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 (VIIIa), (VIIIb), (VIIIc), (VIIIe), (VIIIg) en particulier lorsque R<sub>20</sub> représente un groupement alcoxy linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (VIIIi'), ou leurs mélanges.  
 15

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.  
 20

### **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, 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 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, les threonine aldolase EC 4.1.2.5.  
 25  
 30  
 35  
 40

Si elle est présente, la concentration de l'enzyme utilisée dans la composition tinctoriale est comprise entre 0,005 % et 40 % en poids par rapport au poids total de la dite composition et de préférence comprise entre 0,05 % et 10 % en poids par rapport au poids de cette composition.

5

### **Sels**

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

10 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, citrate, gluconate, succinate, malate, fumarate, orotate...)

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

25 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**

30 Le milieu cosmétiquement acceptable comprend en général au moins de l'eau ou bien encore un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols tels que le 1,3 propanediol ou encore le 1,6-hexanediol et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

40 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. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

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

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

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

Les ingrédients de la composition précitée sont avantageusement stockés séparément.

En particulier, le(s) composé(s) de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant, le composé étant ou non préalablement lysé ; le cas échéant l'enzyme permettant de remplacer le radical R par un atome d'hydrogène si le composé (I) n'a pas été préalablement lysé ; et le ou les polymères aminés ou thiolés, sont stockés séparément.

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

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

10 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.

### **Agent oxydant**

15 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.

20 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.

25 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.

30 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.

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

### **Procédé de coloration**

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

40 Dans ce cas, les ingrédients (composé de formule (I) ou extrait, lysé ou non ; le cas échéant l'enzyme permettant de remplacer le radical R par un atome d'hydrogène, le(s) polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s)) sont mélangés avant l'application.

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

Conformément à un deuxième mode de réalisation, on applique sur les fibres la composition prête à l'emploi qui a été détaillée précédemment et qui est obtenue par  
5 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 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.

30 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.

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

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

comprise entre 0,01 et 0,1 milliwatt/cm<sup>2</sup> 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, hydrogénocarbonate, chlorure, sulfate, silicate, phosphate monobasique, acétate.

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

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

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

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

Un autre objet de l'invention est constitué par un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant, ledit composé ayant subi une étape préalable consistant à remplacer le radical R par un atome d'hydrogène ; et un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé ; la composition résultant du mélange des compartiments présentant un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) d'au moins 0,01.

Un autre objet est également constitué par un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant ; et un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé ; et une enzyme permettant de remplacer le radical R de la formule (I) par un atome d'hydrogène ; la composition résultant du mélange des compartiments présentant un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) d'au moins 0,01.

Enfin, un dernier objet de l'invention est représenté par un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant ; un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé ; et un troisième

compartiment renfermant une enzyme permettant de remplacer le radical R de la formule (I) par un atome d'hydrogène ; la composition résultant du mélange des compartiments présentant un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) d'au moins 0,01.

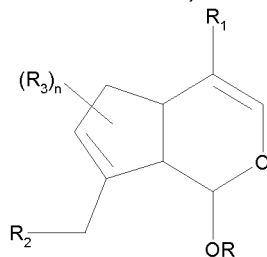
- 5 De préférence, le(s) composé(s) de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant, lysé(s) ou non, est(sont) conservés à l'abri de l'air, avantageusement sous une atmosphère inerte.

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

## REVENDEICATIONS

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

5 \* **un composé de la famille des iridoïdes de formule (I)** suivante, leurs isomères optiques ou géométriques, leurs sels d'acide minéral ou organique, leurs solvates, ou un extrait végétal en comprenant :



(I)

dans laquelle :

- 10
- R<sub>1</sub> représente un radical hydroxyméthyle, un groupement –CO<sub>2</sub>R<sub>4</sub> dans lequel R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un radical sucre ;
  - R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical sucre ;
- 15
- R<sub>3</sub>, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)oxy ; le nombre de groupement hydroxyle n'étant pas supérieur à 2 ;
  - R représente un radical sucre ;
  - n est un entier compris entre 1 et 5 ;
- 20
- le radical sucre est un dérivé issu d'un aldose ou d'un dérivé d'aldose ;
  - le ou les composés de formule (I) ayant éventuellement subi une étape préalable consistant à remplacer le radical R par un atome d'hydrogène réalisée au moyen d'une enzyme ;

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

2. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extrait végétal provient des plantes suivantes : *Abelia grandiflora*, *Adina polycephala*, *Aeginetia indica* var. *gracilis*, *Asperula* sp, *Asystasia bella*, *Aucuba japonica*, *Avicennia marina*, *Bartsia trixago*, *Buddleja Americana*, *Buddleja crispa*, *Buddleja japonica*, *Canthium schimperianum*, *Castilleja wightii*, *Chaenorrhinum minus*, *Clerodendrum serratum*, *Coprosma* sp, *Cornus officinalis*, *Craibiodendron henryi*, *Crucianella* sp, *Daphniphyllum calycinum*, *Daphniphyllum humile*, *Daphniphyllum macropodum*, *Eremostachys*
- 30
- 35

*glabra*, *Escallonia* sp, *Eucommia ulmoides*, *Feretia apodanthera*, *Galium humifusum*, *Galium verum*, *Gardenia jasminoïdes*, *Garrya elliptica*, *Globularia dumulosa*, *Hedyotis corymbosa*, *Hygrophila difformis*, *Ixeris chinensis*, *Lamiastrum galeobdolon* (*Lamium galeobdolon*), *Lamiophlomis rotata* (*Phlomis rotata*), *Leonotis nepetaefolia*, *Linaria* sp, *Morinda coreia*, *Mussaenda pubescens*, *Nepeta cilicia*, *Nepeta nuda* ssp. *Albiflora*, *Odeontites verna*, *Oldenlandia corymbosa*, *Paederia scandens*, *Pedicularis chinensis*, *Pedicularis condensata*, *Pedicularis dolichocymba*, *Penstemon confertus*, *Penstemon deutus*, *Penstemon richardsonii*, *Penstemon serrulatus*, *Pithecoctenium crucigerum*, *Plantago alpina*, *Plantago carinata*, *Plantago lagopus*, *Plantago lanceolata*, *Plantago subulata*, *Premna barbata*, *Randia dumetorum*, *Rhododendron latoucheae*, *Rubia peregrina*, *Rubia tinctorum*, *Saprosma scortechinii*, *Scrophularia korainensis*, *Scrophularia lepidota*, *Scrophularia ningpoensis*, *Scyphiphora hydrophyllacea*, *Swida controversa*, *Syringa vulgaris*, *Tarennia kotoensis*, *Tecoma heptaphylla*, *Thevetia gaumeri*, *Thevetia peruviana*, *Verbascum laxum*, *Verbascum nigrum*, *Verbascum phlomoides*, *Verbascum salviifolium*, *Verbascum sinuatum*, *Verbascum thapsus*, *Verbascum undulatum*, *Veronica derwentiana*, *Veronica persica*, *Vitex nigrum*, *Wendlandia formosana*, de préférence *gardenia jasminoides*.

- 20
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'enzyme permettant de remplacer le radical R par un atome d'hydrogène est choisie parmi l'isolase, la Béta-glucosydase (EC 3.2.1.21).
- 25
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en composé de formule (I) de la composition est comprise entre 0,001 et 10 % en poids par rapport au poids de la composition.
- 30
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères aminés ou thiolés sont choisis parmi:
- 1/ les polyacides aminés présentant des groupes NH<sub>2</sub> ou SH libres
- 2/ les polysaccharides naturels ou modifiés présentant des fonctions NH<sub>2</sub> ou SH
- 3/ les silicones aminées
- 4/ les polymères synthétiques à fonctions NH<sub>2</sub> ou SH
- 35
- 5/ les polyéthylène-imines
- 6/ les polymères oxyalkylénés terminés par une fonction amine ; le groupement oxyalkyléné comprenant 2 à 5 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, de préférence 2 à 3 atomes de carbone
- 7/ Les polymères dérivés d'alcoxysilanes présentant des fonctions amines.

40

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères aminés sont choisis parmi :
- polylysines,
  - polylysines modifiées thiols,
  - 5 - Amino-dextrane,
  - Amino-cellulose
  - Chitosane et ses dérivés aminés
  - les silicones aminées
  - Dendrimère à fonctions amines comme les poly(amidoamines),
  - 10 - Alcool polyvinylique aminé,
  - poly(allylamine), polyvinylamines et poly(N-méthyl)vinylamine
  - les poly(diallylamine) et leurs copolymères
  - les copolymères poly(vinylamine – co-vinylformamide),
  - les polymères polyoxyalkylénés (alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) terminés amines,
  - 15 - les prépolymères de type PRIAMINE C36
  - les prépolymères d'alcoxysilanes, en particulier d'aminopropyltriéthoxy silane
  - les polyoxazolines partiellement déprotégées
  - PEI (polyéthylène-imine) et leurs dérivés thiols.
  - 20
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les le ou les polymères aminés ou thiolés sont choisis parmi les polymères aminés, de préférence de classes 1/ les polyacides aminés présentant des groupes NH<sub>2</sub> ou SH libres ou 2/ les polysaccharides naturels ou
- 25 modifiés présentant des fonctions NH<sub>2</sub> ou SH.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) est telle que le rapport pondéral, dans la composition, polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s)
- 30 de formules (I) est compris entre 0,01 -4 / 1.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) est comprise entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au poids de la composition.
- 35
10. 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.

11. Composition selon la revendication précédente, dans lequel l'amine est choisie parmi les amines de formule (VIII) détaillée ci-dessous, les bases puriques, ainsi que leurs sels d'addition, et leurs combinaisons ;  
 $R'_7R'_8NH$  (VIII)
- 5 Formule (VIII) 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
- 10 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, SO<sub>2</sub> ou leurs combinaisons) ; lesdits radicaux  $R'_7$  et  $R'_8$
- 15 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
- 20 l'azote; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, dans laquelle la teneur en amine(s) primaire(s) ou secondaire(s) présente(s) dans la
- 25 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.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un ou plusieurs sels organiques, inorganiques choisis parmi :
- 30 \* 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
- 35 \* 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.
14. 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
- 40 encore plus préférentiellement entre 0,001 et 20% en poids, par rapport au poids de la composition.

15. Procédé de coloration des fibres kératiniques humaines dans lequel on applique une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 5 16. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) subissent, préalablement ou simultanément au procédé de coloration, une étape consistant à remplacer le radical R par un atome d'hydrogène
- 10 17. Procédé de coloration selon la revendication précédente, dans lequel l'étape consistant à remplacer le radical R par un atome d'hydrogène est réalisée au moyen d'une enzyme choisie parmi l'isolase, la Béta-glucosydase (EC 3.2.1.21).
- 15 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on applique une température comprise entre 20 et 200°C.
19. Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, dans lequel on applique un rayonnement UVA, en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,40 milliwatt/cm<sup>2</sup>, et/ou un rayonnement UVB en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,20 milliwatt/cm<sup>2</sup>.
- 20 20. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant, tel(s) que décrit(s) dans l'une des revendications 1 ou 2 ayant subi une étape préalable consistant à remplacer le radical R par un atome d'hydrogène, et un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 7; la composition résultant du mélange des compartiments présentant un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) d'au moins 0,01.
- 25 30 21. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant, tel(s) que décrit(s) dans l'une des revendications 1 ou 2, et un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 7, et une enzyme permettant de remplacer le radical R de la formule (I) par un atome d'hydrogène selon la revendication 3; la composition résultant du mélange des compartiments présentant un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) d'au moins 0,01.
- 35 40

22. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant au moins un composé de formule (I) ou l'extrait végétal en comprenant, tel(s) que décrit(s) dans l'une des revendications 1 ou 2 ; un deuxième compartiment renfermant au moins un polymère aminé ou thiolé selon l'une quelconque des revendications 1, 5 à 7 ; et un troisième compartiment renfermant une enzyme permettant de remplacer le radical R de la formule (I) par un atome d'hydrogène, selon la revendication 3 ; la composition résultant du mélange des compartiments présentant un rapport pondéral polymère(s) aminé(s) ou thiolé(s) / composé(s) de formules (I) d'au moins 0,01.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 758599  
FR 1158762

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	EP 0 440 494 A2 (TOKIWA KANPO PHARMA [JP]) 7 août 1991 (1991-08-07) * le document en entier * -----	1-22	A61K8/97 A61K8/49 A61K8/72 A61Q5/10
A	JP 5 339134 A (KII KASEI KK) 21 décembre 1993 (1993-12-21) * abrégé * -----	1-22	
A	WO 2010/076545 A1 (LVMH RECH [FR]; ANDRE PATRICE [FR]; TRANCHANT JEAN-FRANCOIS [FR]; GARC) 8 juillet 2010 (2010-07-08) * revendications * * page 4, ligne 9 - page 6, ligne 3 * -----	1-22	
A	US 2009/246343 A1 (WU SHAOWEN [US] ET AL) 1 octobre 2009 (2009-10-01) * revendications * * exemples * -----	1-22	
A	WO 2005/105020 A2 (VEDIC HINDUS IND COM IMP ACAO [BR]; VIDALENC DANIELA [BR]) 10 novembre 2005 (2005-11-10) * le document en entier * -----	1-22	
A	TALLENT W H: "Two New Antibiotic cyclopentanoid Monoterpenes of Plant origin", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 20, no. 7, 1 janvier 1964 (1964-01-01), pages 1781-1787, XP002627316, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/S0040-4020(01)99179-3 * page 1781 * * page 1781, alinéa 1 * * page 1785; composés I, II * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		11 juin 2012	Hauss, Regina
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1158762 FA 758599**

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

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

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0440494	A2	07-08-1991	CA 2035176 A1	03-08-1991
			CN 1054716 A	25-09-1991
			EP 0440494 A2	07-08-1991
			JP 2842915 B2	06-01-1999
			JP 3227913 A	08-10-1991
			US 5078750 A	07-01-1992
			-----	
JP 5339134	A	21-12-1993	AUCUN	
-----				
WO 2010076545	A1	08-07-2010	DE 102009059296 A1	29-07-2010
			FR 2940656 A1	02-07-2010
			GB 2466709 A	07-07-2010
			JP 2010155830 A	15-07-2010
			KR 20110112801 A	13-10-2011
			US 2010196298 A1	05-08-2010
			WO 2010076545 A1	08-07-2010
-----				
US 2009246343	A1	01-10-2009	AU 2009228561 A1	01-10-2009
			CA 2718604 A1	01-10-2009
			CN 102014670 A	13-04-2011
			CO 6280596 A2	20-05-2011
			EA 201071136 A1	29-04-2011
			EP 2265134 A1	29-12-2010
			JP 2011515105 A	19-05-2011
			KR 20110016862 A	18-02-2011
			KR 20110102744 A	19-09-2011
			PE 00452010 A1	14-02-2010
			US 2009246343 A1	01-10-2009
			WO 2009120579 A1	01-10-2009
-----				
WO 2005105020	A2	10-11-2005	BR PI0402011 A	20-12-2005
			EP 1753394 A2	21-02-2007
			JP 2007536284 A	13-12-2007
			US 2008260668 A1	23-10-2008
			WO 2005105020 A2	10-11-2005
-----				