

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2 957 795

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 10 52179

51 Int Cl⁸ : A 61 K 8/97 (2006.01), A 61 K 8/49, 8/44, 8/42, 8/41,
A 61 Q 5/10

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 25.03.10.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.09.11 Bulletin 11/39.

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) : CHOISY PATRICK, DAVID HERVE et
CAVEZZA ALEXANDRE.

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

74 Mandataire(s) : L'OREAL.

54 PROCÉDE DE COLORATION METTANT EN JEU UN DERIVE D'IRIDOIDE GLYCOSYLE.

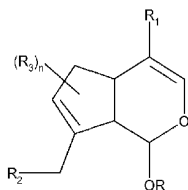
57 La présente invention a pour objet un procédé de coloration de fibres kératiniques humaines dans lequel on applique une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un extrait végétal comprenant au moins un composé de formule (I) en tant que précurseur de colorant, ou ses sels d'addition, en combinaison avec au moins un stimulus externe, choisi parmi:

Stimulus thermique;

Stimulus lumineux;

Stimulus chimique en présence de sels organiques, de sels inorganiques;

* La formule (I) étant la suivante:



dans laquelle:

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical hydroxyméthyle, un groupement aldéhyde; un groupement $-CO_2R_4$ dans lequel R_4 représente un atome

d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_2 ; un radical sucre;

• R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical sucre;

• R_3 , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyl(C_1-C_4)oxy; le nombre de groupement hydroxyle n'étant pas supérieur à 2;

• R représente un radical sucre;

• n est un entier compris entre 1 et 5;

• le radical sucre est un issu d'un aldose ou d'un dérivé d'aldose;

* le ou les composés de formule (I) ayant subi, préalablement ou simultanément au procédé de coloration, une étape consistant à remplacer le radical R par un atome d'hydrogène.

FR 2 957 795 - A1



PROCEDE DE COLORATION METTANT EN JEU UN DERIVE D'IRIDOIDE GLYCOSYLE

5 La présente invention a pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques dans lequel on applique une composition comprenant au moins un colorant de la famille des iridoïdes glycosylés extrait de plantes, la couleur définitive étant révélée par application d'un traitement thermique, lumineux et/ou chimique.

Il existe plusieurs types de procédés de coloration des fibres kératiniques.

10 Parmi les plus classiques, on peut citer la coloration d'oxydation (ou permanente) qui consiste à employer un ou plusieurs précurseurs de colorant d'oxydation, plus particulièrement une ou plusieurs bases d'oxydation éventuellement associées à un ou plusieurs coupleurs.

15 Habituellement, des bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para-phénylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols ainsi que des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, permettent d'accéder à des espèces colorées, par un processus de condensation oxydative.

20 Bien souvent, on fait varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à un ou plusieurs coupleurs, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques, tels que des composés indoliques.

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

25 On peut également citer la coloration directe (ou semi-permanente) qui utilise des colorants directs. Les composés généralement employés sont choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, méthiniques, azométhiniques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques. Ce sont des molécules colorées et colorantes, ayant une certaine affinité pour les fibres, mais qui, du fait
30 de leur taille, restent localisées plutôt en surface de la fibre. Les colorations obtenues sont donc moins tenaces que celles obtenues avec des colorants d'oxydation. Il n'est pas non plus rare d'observer un virage de couleur dès lors que l'on mélange deux colorants directs de couleur complémentaire et de structure chimique différente.

35 L'inconvénient de ces procédés de coloration (permanente, semi-permanente) est qu'ils mettent en jeu des espèces chimiques qui ne sont pas naturelles. Par conséquent, on peut être confronté à des problèmes de sensibilisation de la peau et du cuir chevelu de la personne sur laquelle on réalise le traitement de coloration.

Ainsi, depuis quelques années, on a pu observer un intérêt pour grandissant pour les composés naturels utilisables en tant que colorant capillaire.

40 Par exemple, dans la demande EP 440 494, il est décrit un procédé de coloration capillaire mettant en œuvre une composition comprenant au moins un composé de type

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

5 Le problème rencontré avec de telles colorations est qu'elles sont peu intenses ou nécessitent l'application répétée sur plusieurs jours ou plusieurs semaines (voir par exemple le brevet JP 06056638, EP 440 494), soit une application pouvant nuire à l'intégrité du cheveu (application 10 minutes à 180°C - voir à titre d'exemple le brevet JP 05339134) de la composition pour obtenir une coloration satisfaisante.

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

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

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

20 En effet, il a été découvert de façon surprenante que l'on pouvait améliorer très significativement la montée de la génipine et de ses dérivés, et d'une façon générale tout extrait naturel en contenant, en appliquant un stimulus externe (stimulus lumineux, stimulus thermique, stimulus chimique) ou la combinaison de plusieurs d'entre eux. On a également constaté qu'en associant ces colorants ou extraits avec une amine primaire ou secondaire particulière, on pouvait améliorer encore la montée du colorant.

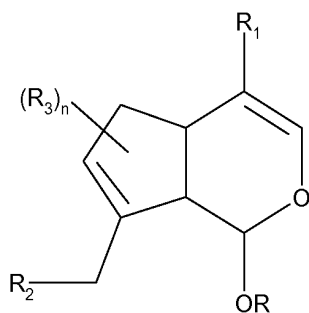
25 D'autre part, il a été découvert de manière surprenante que l'on pouvait étendre de manière substantielle la gamme de couleurs obtenue avec la génipine, ses dérivés et tout extrait naturel en contenant, en faisant varier la nature de l'amine utilisée (ammoniaque, amine primaire et secondaire).

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

30 La présente invention a donc pour objet un procédé de coloration de fibres kératiniques humaines dans lequel on applique une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un extrait végétal comprenant au moins un composé de formule (I) en tant que précurseur de colorant, ou ses sels d'addition, en combinaison avec au moins un stimulus externe, choisi parmi :

- 35
- Stimulus thermique ;
 - Stimulus lumineux ;
 - Stimulus chimique en présence de sels organiques et/ou de sels inorganiques ;

* La formule (I) étant la suivante :



(I)

dans laquelle :

- R_1 représente un radical hydroxyméthyle, un groupement $-CO_2R_4$ dans lequel R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_2 ; un radical sucre ;
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical sucre ;
- R_3 , identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyl(C_1-C_4)oxy ; le nombre de groupement hydroxyle n'étant pas supérieur à 2 ;
- R représente un radical sucre ;
- n est un entier compris entre 1 et 5 ;
- le radical sucre est un dérivé issu d'un aldose ou d'un dérivé d'aldose ;

* le ou les composés de formule (I) ayant subi, préalablement ou simultanément au procédé de coloration, une étape consistant à remplacer le radical R par un atome d'hydrogène.

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

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

Comme indiqué auparavant, le procédé selon l'invention est mis en œuvre à partir d'une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un extrait végétal comprenant au moins un composé de formule (I) précitée.

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

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

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

De préférence, R représente un radical issu d'un aldose en C_6 , 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 la géniposide (R₁ représente un groupement methoxycarbonyle) ou l'acide géniposique ou l'un de ses sels (R₁ 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*, *Adina polycephala*, *Aeginetia indica* var. *gracilis*, *Apodytes dimidiata*, *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*, *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*, *Rubia cordifolia*, *Rubia peregrina*, *Rubia tinctorum*, *Saprosma scortechinii*, *Scrophularia korainensis*, *Scrophularia lepidota*, *Scrophularia ningpoensis*, *Scyphiphora hydrophyllacea*, *Swida controversa*, *Syringa vulgaris*, *Tarenna attenuata*, *Tarenna 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, 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.

Le ou les composés de formule (I) peuvent être seuls ou en mélange, éventuellement en solution dans son/leur solvant d'extraction.

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

5 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.

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.

10 Pour l'extraction proprement dite, les fruits sont décongelés si nécessaire et pressés par exemple au moyen d'une presse hydraulique spécialement adaptée.

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

15 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.

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.

20 Comme indiqué auparavant, 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.

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

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

30 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 entre 5 – 100 Unités/ml (une unité enzymatique est en général définie par le nombre de μ mole de substrat hydrolysé par minute).

35 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.

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.

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

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.

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

10 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
15 (avec par exemple la morine, l'apigénidine, le santal), les anthocyanes (du type de l'apigénidine), 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.

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.

25 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.

30 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%.

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
35 les acétates.

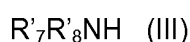
De préférence la composition ne comprend pas de base d'oxydation ni de coupleur.

40 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, la composition selon l'invention comprend au moins une amine primaire, secondaire ou ses sels d'addition, de l'ammoniaque, de l'hydroxylamine, ou leurs mélanges.

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

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

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



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

- un atome d'hydrogène

- un radical hydrocarboné en C_1 - C_{20} , linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, aromatique ou non, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone et/ou éventuellement substitué, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome ou groupement comprenant au moins un hétéroatome (de préférence choisi parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons) ; lesdits radicaux R'_7 et R'_8 hydrocarbonés pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, éventuellement aromatique, éventuellement condensé à un noyau aromatique ou hétéroaromatique à 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo.

Les composés de formule (III) ne sont avantageusement pas des bases d'oxydation ni des coupleurs d'oxydation, tels que décrits précédemment.

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

carboxylique, sous forme acide ou salifiée,

sulfonique, sous forme acide ou salifiée,

phosphonique, sous forme acide ou salifiée,

hydroxyle,

alcoxy en C_1 - C_4 ,

alcoxy (C_1 - C_8)carbonyle,

alkyl(C_1 - C_4)sulfonate,

alkyl(C_1 - C_8)phosphonate,

trialkyl(C_1 - C_4)silyle,

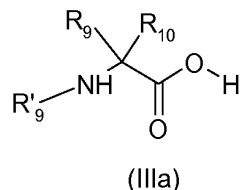
trialcoxy(C₁-C₄)silanyle,
 amino ;
 (di)alkyl(C₁-C₄)amino
 trialkyl(C₁-C₄)ammonium,
 5 thiol,
 alkyl(C₁-C₄)thio,
 aminosulfonyle,
 (di-) alkyl(C₁-C₄)aminosulfonyle,
 aminocarbonyle,
 10 (di-)alkyl(C₁-C₄) aminocarbonyle
 alkyl(C₁-C₄)carbonylamino,
 guanidine
 uréido (N(R)₂-CO-NR'-) dans lequel les radicaux R et R', indépendamment les uns des
 autres, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alky(C₁-
 15 C₄)sulfonylamino ;
 phényle, indolyle, pyrrolinyle, imidazolyle éventuellement substitué par un ou plusieurs
 alkyle en C₁-C₂, hydroxyle.

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

En particulier, la ou les amines de formule (III), identiques ou non, comprennent de une
 35 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 (III) ne comprennent pas plus de deux
 hétéroatomes liés entre eux.

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

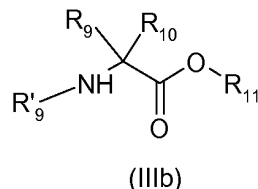
o **les acides aminés et/ou dérivés de formule générale (IIIa) :**



Formule (IIIa) dans laquelle :

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

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



Formule (IIIb) dans laquelle :

- 20 - R₉ représente un atome d'hydrogène un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, hydroxycarbonyle, alcoxy(C₁-C₄)carbonyle, thiol, alkyl(C₁-C₄)thio, amido, amino, guanidine, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical indolye éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical imidazolyle, un radical pyrrolinyle
- 25 éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₂ ; ou un radical phényle non substitué
- R'₉ représente un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, ou un radical phényle non substitué
- R₁₀ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.
- 30 - R'₉ et R₉ pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons saturé.
- R₁₁ représente :
- un radical hydrocarboné en C₁-C₁₈ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et comprenant éventuellement de une à 5 doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou

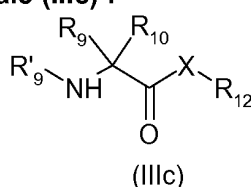
non, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ;

- un radical benzyle non substitué

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

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

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



Formule (IIIc) dans laquelle :

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

- R'₉ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un radical hydroxysulfonyl

- R₁₀ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

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

- R₁₂ représente :

* un atome hydrogène

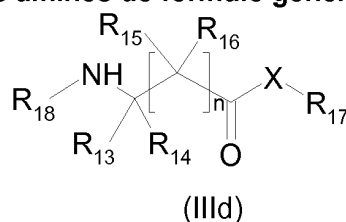
* un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, thiol, alkyl(C₁-C₄)thio, amido, amino, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical indolye éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical imidazolyle, un radical pyrrolinyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₂

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

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

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

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



10

Formule (III d) dans laquelle :

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

*un atome hydrogène

15

*un radical hydrocarboné en C₁-C₂₀, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone, éventuellement aromatique, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₂, lesdits radicaux alkyle R₁₃ et R₁₄ ou R₁₄ et R₁₅ ou R₁₅ et R₁₆ pouvant éventuellement former avec l'atome de carbone auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ; plus particulièrement un radical alkyle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C₁-C₈ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de 1 à 2 groupements hydroxyle, un radical hydroxycarbonyle, un radical ureido, un radical alkoxy(en C₁-C₄)carbonyle ; un radical phenyl non substitué

20

25

30

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

- R₁₇ représente :

*un atome hydrogène

35

*un radical hydrocarboné en C₁-C₁₈ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et comprenant éventuellement de une à 5 doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO,

C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ; plus particulièrement R₁₇ représente un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué ; et de préférence, un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par

5

- R₁₈ représente :

*un atome d'hydrogène

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

10

- n est un entier compris entre 0 et 5.

15

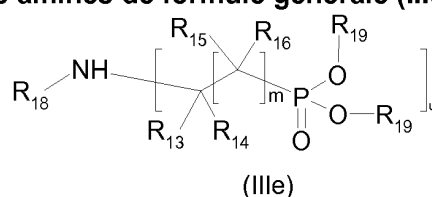
Selon une autre variante de l'invention, les radicaux R₁₆ et R₁₇ peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₆ et l'atome X pour le radical R₁₇ auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement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

20

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

25

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



30

Formule (IIIe) dans laquelle :

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

- R₁₉ représente :

*un atome d'hydrogène

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

35

combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₂ ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

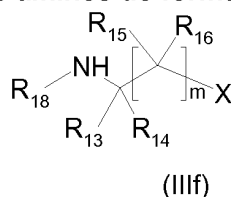
- m est un entier compris entre 0 et 7.

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

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

10

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



Formule (III f) dans laquelle :

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

- m est un entier compris entre 1 et 18

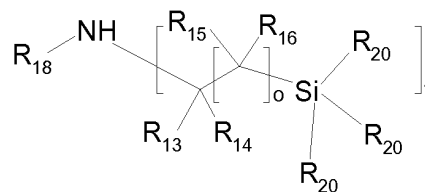
- X représente un atome d'oxygène, un groupement -SH ou OH, un groupement méthylène éventuellement substitué par un radical hydroxy.

- Lorsque X représente un atome d'oxygène, alors R₁₈ peut former un cycle à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy(methyl) de préférence de 1 à 4 groupements hydroxy(methyl).

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

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

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



(IIIg)

Formule (IIIg) dans laquelle :

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

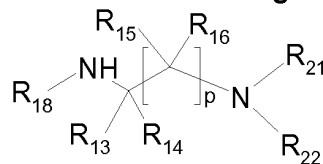
- R₂₀ représente

- 5 *un radical alkyle linéaire en C₁-C₄
 *un radical alcoxy linéaire en C₁-C₄

- o est un entier compris entre 0 et 5.

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

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



(IIIh)

Formule (IIIh) dans laquelle :

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

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

*un atome d'hydrogène

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

- 30 - R₂₁ et R₂₂ pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre

hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

- p est un entier compris entre 1 et 10.

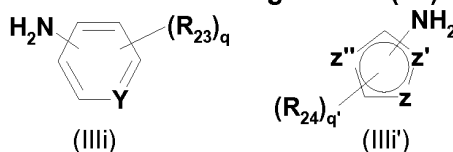
5 Selon une autre variante de l'invention, les radicaux alkyle R_{16} et R_{21} peuvent éventuellement former avec l'atome de carbone pour R_{16} et l'atome d'azote pour le radical R_{21} auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

10

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.

15

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



20

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

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

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

25

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

30

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

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

35

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

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

*un groupement alcoxy en C_1-C_4 ;

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

*un groupement hydroxycarbonyle (HO-CO-)

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

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

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

- Y représente un atome de carbone ou d'azote

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

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

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

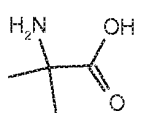
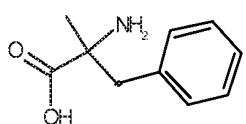
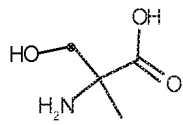
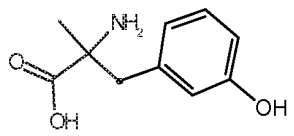
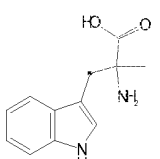
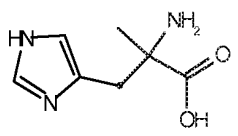
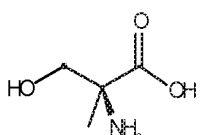
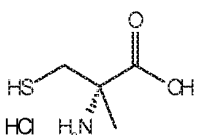
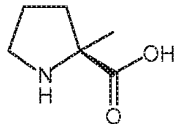
Selon une autre variante de l'invention, la ou les amines sont choisies parmi les polymères aminés, ainsi que leurs sels d'addition, et en particulier parmi la polylysine ; le chitosan ; les amines polyéthoxylées, telles que les carboxyPEG8 amine, carboxyPEG12 amine, carboxyPEG24 amine ; ou leurs combinaisons.

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

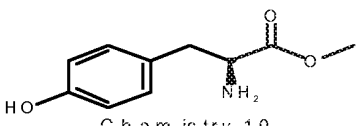
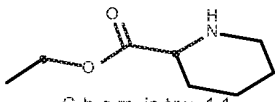
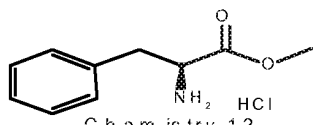
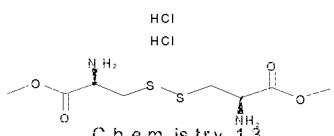
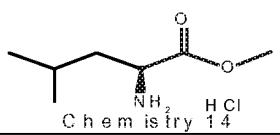
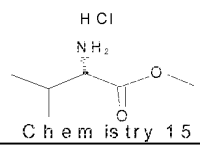
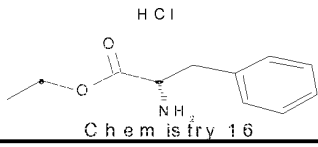
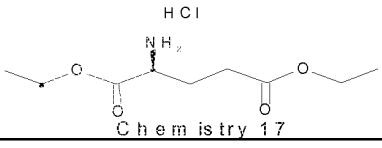
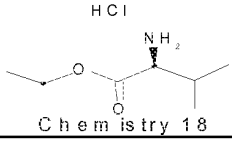
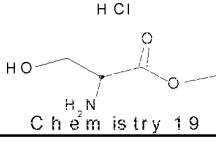
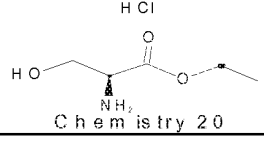
25 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en combinant plusieurs de ces variantes.

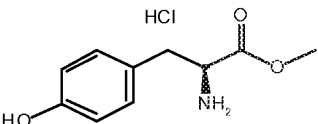
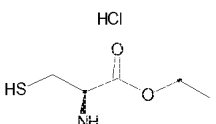
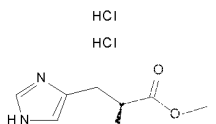
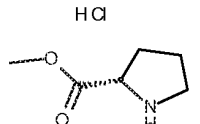
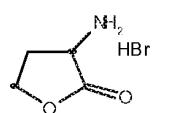
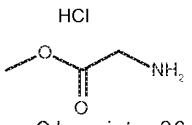
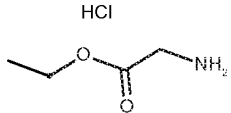
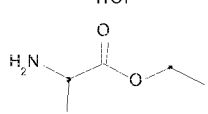
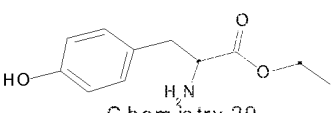
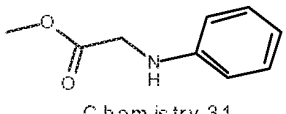
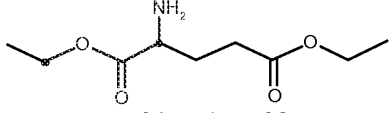
De préférence, les amines utilisables dans le cadre de l'invention sont choisies parmi les composés de formules (IIIa) et tout particulièrement l'asparagine, la cystéine, la glutamine, l'histidine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la proline, la pyrrolysine, la sérine, la thréonine, le tryptophane, la tyrosine, et leurs sels d'addition.

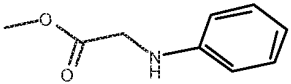
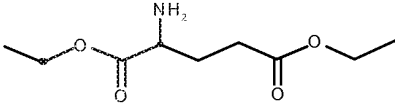
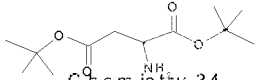
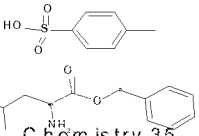
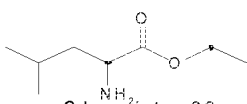
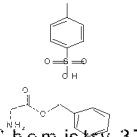
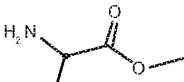
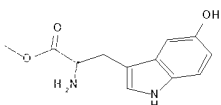
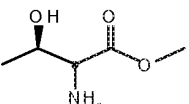
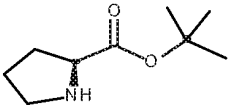
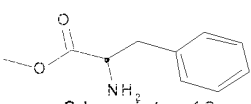
30 Selon une autre variante, les composés de formule (IIIa) sont de préférence :

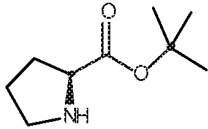
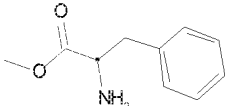
Structure	Nom chimique
 <p>Chemistry 1</p>	2-AMINO-2-METHYLPROPANOIC ACID
 <p>Chemistry 2</p>	A-METHYL-DL-PHENYLALANINE
 <p>Chemistry 3</p>	D,L-ALPHA-(HYDROXYMETHYL)ALANINE
 <p>Chemistry 4</p>	METHYL-M-TYROSINE, DL-A-
 <p>Chemistry 5</p>	H-DL-(ME)TRP-OH
 <p>HCl HCl Chemistry 6</p>	DL-ALPHA-METHYLHISTIDINE DIHYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 7</p>	L-2-METHYLSERINE
 <p>HCl H2N Chemistry 8</p>	(S)-2-METHYLCYSTEINE HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 9</p>	(S)-2-METHYL-2-PYRROLIDINECARBOXYLIC ACID

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les amines utilisées sont de formule (IIIb) ci-dessous :

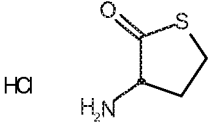
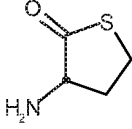
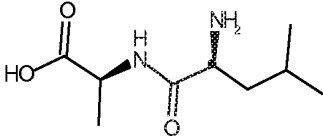
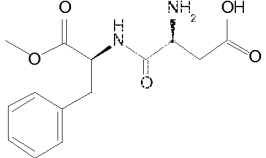
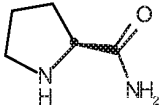
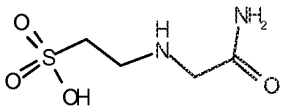
Structure	Nom chimique
 <p>Chemistry 10</p>	TYROSINE-OME
 <p>Chemistry 11</p>	ETHYL PIPERIDINE-2-CARBOXYLATE
 <p>Chemistry 12</p>	H-L-PHE-OME HCL
 <p>Chemistry 13</p>	L-CYSTINE DIMETHYL ESTER, DIHYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 14</p>	H-L-LEU-OME HCL
 <p>Chemistry 15</p>	H-VAL-OME HCL
 <p>Chemistry 16</p>	L-PHENYLALANINE-ETHYL ESTER HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 17</p>	L-GLUTAMIC ACID DIETHYL ESTER HCL
 <p>Chemistry 18</p>	(S)-ETHYL 2-AMINO-3-METHYLBUTANOATE HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 19</p>	DL-SERINE, METHYL ESTER, HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 20</p>	L-SERINE ETHYLESTER HCL

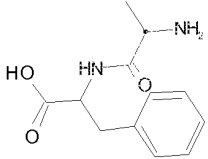
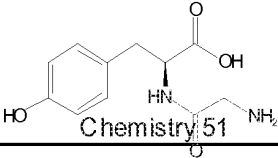
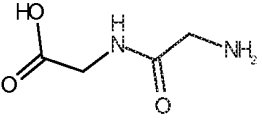
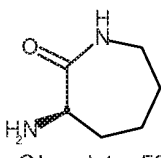
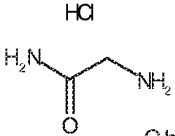
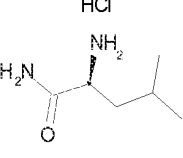
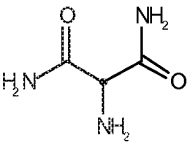
 <p style="text-align: center;">Chemistry 21</p>	TYROSINE-OME HCL
 <p style="text-align: center;">Chemistry 22</p>	L(-)-CYSTEINE ETHYL ESTER HYDROCHLORIDE
 <p style="text-align: center;">Chemistry 23</p>	L-HISTIDINE METHYL ESTER DIHYDROCHLORIDE
 <p style="text-align: center;">Chemistry 24</p>	(S)-PYRROLIDINE-2- CARBOXYLIC ACID METHYL ESTER HYDROCHLORIDE
 <p style="text-align: center;">Chemistry 25</p>	3-AMINO-DIHYDRO-FURAN-2- ONE HYDROBROMIDE
 <p style="text-align: center;">Chemistry 26</p>	METHYL 2-AMINOACETATE HYDROCHLORIDE
 <p style="text-align: center;">Chemistry 27</p>	ETHYL GLYCINE
 <p style="text-align: center;">Chemistry 28</p>	H-DL-ALA-OET HCL
 <p style="text-align: center;">Chemistry 29</p>	DL-TYROSINE ETHYL ESTER HYDROCHLORIDE
 <p style="text-align: center;">Chemistry 31</p>	METHYL 2- (PHENYLAMINO)ACETATE
 <p style="text-align: center;">Chemistry 32</p>	ETHYL GLUTAMATE

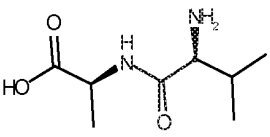
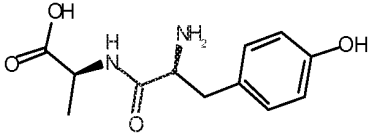
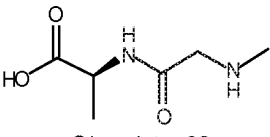
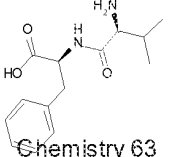
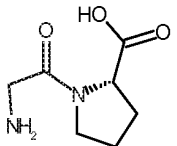
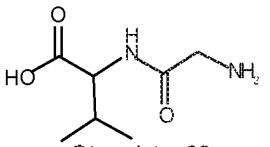
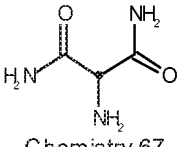
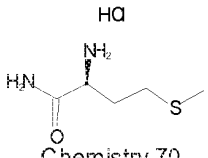
 <p>Chemistry 31</p>	METHYL 2-(PHENYLAMINO)ACETATE
 <p>Chemistry 32</p>	ETHYL GLUTAMATE
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 34</p>	DL-ASPARTIC ACID-ALPHA,BETA-DI-T-BUTYL ESTER HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 35</p>	H-DL-LEU-OBZL P-TOSYLATE
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 36</p>	L-ALPHA-AMINOISOCAPROIC ACID ETHYL HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 37</p>	BENZYL GLYCINATE P-TOLUENESULFONATE
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 38</p>	DL-ALANINE METHYL ESTER HCL
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 39</p>	5-HYDROXY-DL-TRYPTOPHAN METHYL ESTER HYDROCHLORIDE
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 40</p>	DL-THREONINE METHYL ESTER HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 41</p>	DL-PROLINE TERT-BUTYL ESTER
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 16</p>	DL-PHENYLALANINE-METHYLETHYL ESTER HYDROCHLORIDE

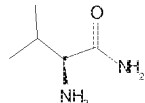
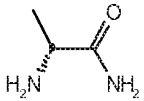
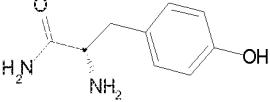
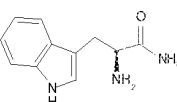
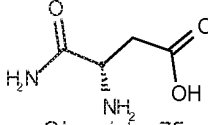
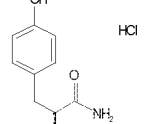
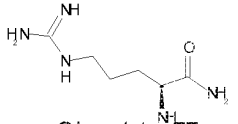
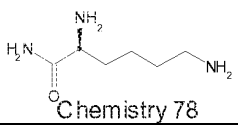
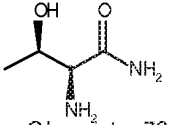
 <p>Chemistry 41</p>	DL-PROLINE TERT-BUTYL ESTER
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 16</p>	DL-PHENYLALANINE-METHYLETHYL ESTER HYDROCHLORIDE

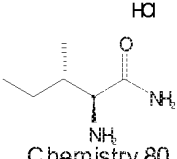
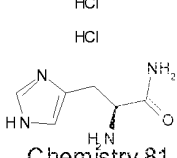
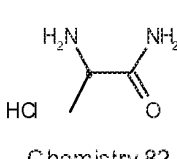
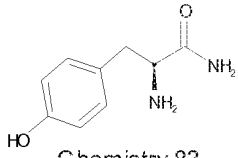
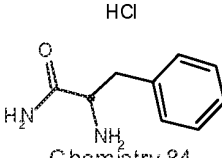
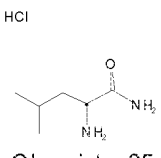
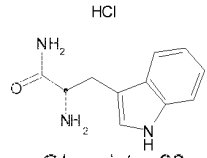
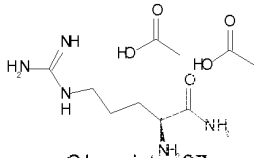
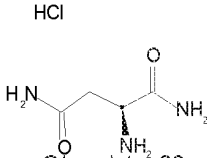
Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les amines utilisées sont de formule (IIIc) ci-dessous :

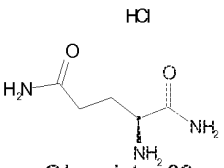
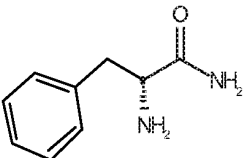
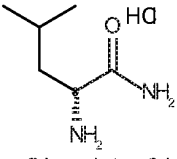
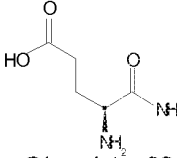
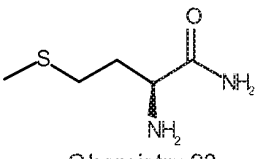
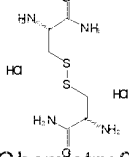
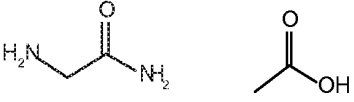
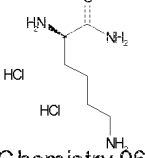
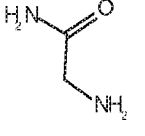
Structure	Nom chimique
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 42</p>	3-AMINO-DIHYDRO-THIOPHEN-2-ONE HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 43</p>	D,L-HOMOCYSTEINE THIOLACTONE
 <p>Chemistry 44</p>	H-LEU-ALA-OH
 <p>Chemistry 45</p>	ASPARTAM
 <p>Chemistry 46</p>	(S)-PYRROLIDINE-2-CARBOXAMIDE
 <p>Chemistry 49</p>	[N-(2-ACETAMIDO)]-2-AMINOETHANESULFONIC ACID

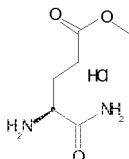
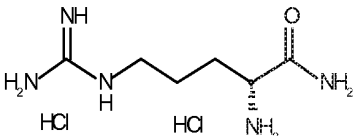
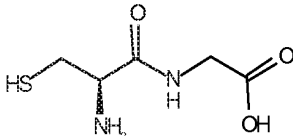
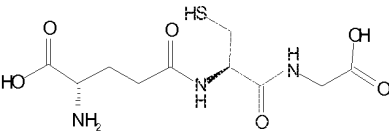
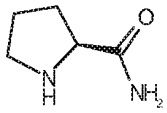
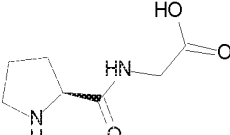
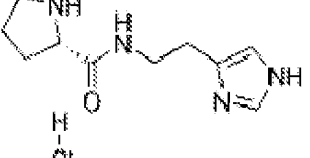
 <p>Chemistry 50</p>	DL-ALA-DL-PHE
 <p>Chemistry 51</p>	GLY-TYR
 <p>Chemistry 52</p>	GLY-GLY
 <p>Chemistry 53</p>	(R)-3-AMINOAZEPAN-2-ONE
 <p>Chemistry 54</p>	GLYCINAMIDE, HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 55</p>	L-LEUCINE AMIDE MONOHYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 56</p>	2-AMINOPROPANEDIAMIDE
<p>Chemistry 58</p>	H-VAL-ALA-OH
<p>Chemistry 59</p>	H-TYR-ALA-OH

 <p>Chemistry 60</p>	SAR-ALA-OH
 <p>Chemistry 61</p>	H-VAL-PHE-OH
 <p>Chemistry 62</p>	DL-L EUCYL-GLYCYL-DL-PHENYLALANINE
 <p>Chemistry 63</p>	SARCOSYL-L-PHENYLALANINE
<p>Chemistry 64</p>	L-TYROSYL-BETA-ALANINE
 <p>Chemistry 65</p>	GLYCYL-L-PROLINE
 <p>Chemistry 66</p>	GLYCYL-DL-VALINE
 <p>Chemistry 67</p>	2-AMINOMALONAMIDE
 <p>Chemistry 70</p>	L-METHIONINAMIDE HYDROCHLORIDE

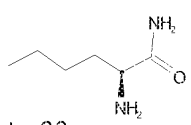
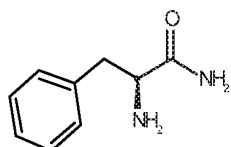
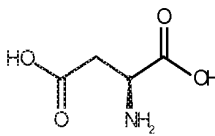
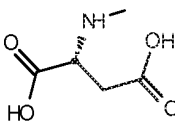
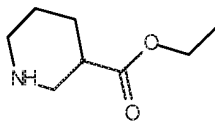
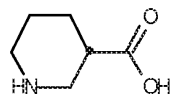
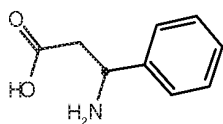
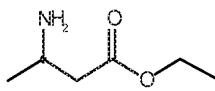
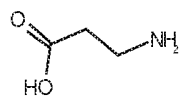
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 71</p>	VAL-NH2 HCL
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 72</p>	D-ALANINAMIDE HYDROCHLORIDE
<p>HBr</p>  <p>Chemistry 73</p>	L-TYROSINEAMIDE HYDROBROMIDE
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 74</p>	H-L-TRP-NH2 HCL
 <p>Chemistry 75</p>	ASPARTIC ACID-NH2
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 76</p>	L-TYROSINE AMIDE HYDROCHLORIDE SALT
<p>HCl HCl</p>  <p>Chemistry 77</p>	L-ARGININE AMIDE 2HCL
<p>HCl HCl</p>  <p>Chemistry 78</p>	H-LYS-NH2 2 HCL
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 79</p>	THR-NH2 HCL

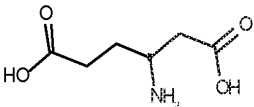
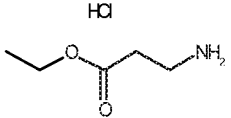
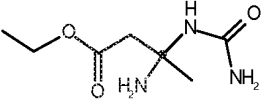
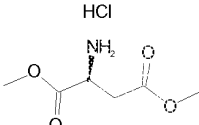
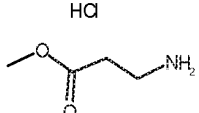
<p style="text-align: center;">HCl</p>  <p style="text-align: center;">Chemistry 80</p>	ISOLEUCINE-NH2 HCL
<p style="text-align: center;">HCl HCl</p>  <p style="text-align: center;">Chemistry 81</p>	HISTIDINE-NH2 2 HCL
<p style="text-align: center;">HCl</p>  <p style="text-align: center;">Chemistry 82</p>	DL-ALANINE AMIDE HYDROCHLORIDE
 <p style="text-align: center;">Chemistry 83</p>	H-TYR-NH2
<p style="text-align: center;">HCl</p>  <p style="text-align: center;">Chemistry 84</p>	DL-PHENYLALANINE-NH2 HCL
<p style="text-align: center;">HCl</p>  <p style="text-align: center;">Chemistry 85</p>	H-DL-LEU-NH2 HCL
<p style="text-align: center;">HCl</p>  <p style="text-align: center;">Chemistry 86</p>	DL-TRYPTOPHANAMIDE HYDROCHLORIDE
 <p style="text-align: center;">Chemistry 87</p>	H-ARG-NH2 2ACOH
<p style="text-align: center;">HCl</p>  <p style="text-align: center;">Chemistry 88</p>	ASPARAGINE AMIDE HYDROCHLORIDE

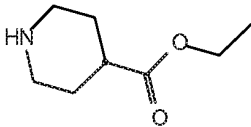

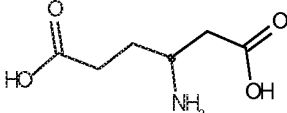
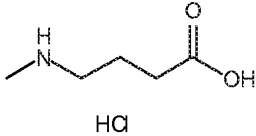
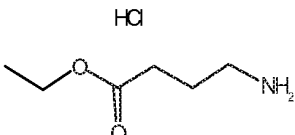
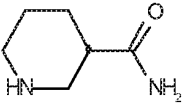
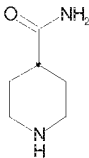
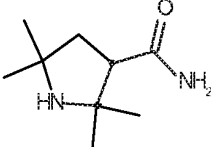
 <p>Chemistry 89</p>	<p>L-GLUTAMIC ACID- ALPHA,GAMA-DIAMIDE HYDROCHLORIDE</p>
 <p>Chemistry 90</p>	<p>D-PHENYLALANINE AMIDE</p>
 <p>Chemistry 91</p>	<p>D-LEUCINAMIDE HYDROCHLORIDE</p>
 <p>Chemistry 92</p>	<p>GLU-NH2</p>
 <p>Chemistry 93</p>	<p>H-MET-NH2</p>
 <p>Chemistry 94</p>	<p>(H-CYS-NH2)2 2HCL</p>
 <p>Chemistry 95</p>	<p>GLYCINE-NH2 ACETATE</p>
 <p>Chemistry 96</p>	<p>D-LYSINE AMIDE DIHYDROCHLORIDE</p>
 <p>Chemistry 97</p>	<p>GLYCINAMIDE</p>

 <p>Chemistry 98</p>	H-GLU(OME)NH ₂
 <p>Chemistry 99</p>	D-ARGININE-NH ₂ 2 HCL
 <p>Chemistry 100</p>	CYS-GLY
 <p>Chemistry 101</p>	GAMMA-GLU-CYS-GLY
 <p>Chemistry 102</p>	(S)-PYRROLIDINE-2-CARBOXAMIDE
 <p>Chemistry 103</p>	PRO-GLY
	

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les amines utilisées sont de formule (III'd) ci-dessous :

Structure	Nom chimique
<p>HCl</p>  <p>Chemistry 68</p>	L-2-AMINOHEXANOIC ACID AMIDE HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 69</p>	L-PHENYLALANINE AMIDE
 <p>Chemistry 104</p>	(S)-(+)-AMINOSUCCINIC ACID
 <p>Chemistry 105</p>	(R)-2-(METHYLAMINO)SUCCINIC ACID
 <p>Chemistry 106</p>	ETHYL NIPECOTATE
 <p>Chemistry 107</p>	(+/-)-3-PIPERIDINE CARBOXYLIC ACID
 <p>Chemistry 108</p>	3-PHENYL-BETA-ALANINE
 <p>Chemistry 109</p>	ETHYL-3-AMINOBYTRATE
 <p>Chemistry 110</p>	2-CARBOXYETHYLAMINE

 <p>Chemistry 111</p>	DL-BETA-AMINO ADIPIC ACID
 <p>Chemistry 113</p>	B-ALANINE ETHYL ESTER HCL
 <p>Chemistry 114</p>	3-AMINO-3-UREIDO-N-BUTYRIC ACID ETHYLESTER
 <p>Chemistry 115</p>	DIMETHYL (S)-AMINOSUCCINATE HYDROCHLORIDE
 <p>Chemistry 116</p>	BETA-L-ALANINE METHYL ESTER HYDROCHLORIDE

 Chemistry 128	4-CARBETHOXYPIPERIDINE
 Chemistry 130	4-AMINO BUTYRIC ACID
 Chemistry 131	DL-BETA-AMINO ADIPIC ACID
 Chemistry 132	4-(METHYLAMINO) BUTYRIC ACID HYDROCHLORIDE
 Chemistry 134	ETHYL GAMMA-AMINO BUTYRATE HYDROCHLORIDE
 Chemistry 138	HEXAHYDRONICOTINAMIDE
 Chemistry 139	PIPERIDINE-4-CARBOXAMIDE
 Chemistry 140	3-CARBAMOYL-2,2,5,5- TETRAMETHYLPYRROLIDINE

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les amines utilisées sont de formule (IIIe) et en particulier, choisies parmi les acides suivants, leurs énantiomères s'ils

existent, ainsi que leurs sels, leurs hydrates : (1-aminoéthyl) phosphonique, (aminométhyl)phosphonique, (1-aminoéthyl-1-cyclohexyl)phosphonique, (1-aminopropyl)phosphonique, (1-aminobutyl)phosphonique, imino-bis(méthylphosphonique), (1-amino-2-méthylpropyl)phosphonique, (1-amino-2-phényléthyl)phosphonique, (1-amino-1-méthyléthyl)phosphonique, (1-amino-3-méthylbutyl)phosphonique, 1-amino-benzyl phosphonique, 1-amino hexyl phosphonique, diéthyl(aminoéthyl)phosphonique (en particulier sel oxalate), tétraéthyl(aminométhylène)bisphosphonique (en particulier ses sels), (1-amino-2,2-diméthylpropyl)phosphonique, N-méthyl aminométhyl phosphonique, (1-aminopentyl)phosphonique, (1-amino-2-méthylbutyl)phosphonique, (1-aminooctyl) phosphonique, (1-amino-1-méthylpropyl)phosphonique, (1-amino-1,2- diméthylpropyl) phosphonique, (1-amino-1,3-diméthylbutyl)phosphonique, (1-amino-1-méthylbutyl)phosphonique, (1-amino-1-cyclopentyl)phosphonique, (1-amino-hydroxycarbonyl)propyl phosphonique, (1-amino-1-méthyléthyl)phosphonique, 1-amino-2-méthyl-butyl phosphonique, 1-phosphono-2-phényléthylamine, (aminométhyl)phosphonique, 3-aminopropyl phosphonique, 2-amino-2-méthyl-4-phosphonobutanoïque et leurs esters éthyliques, (diéthyl(3-aminopropyl)phosphonique (en particulier sel oxalate), 3-(N-hydroxyamino)propyl phosphonique, 2-amino-2-méthyl-4-phosphonobutyrique, diéthylester de (3-aminopropyl)phosphonique, 2-amino-4-phosphonobutyrique, 2-aminoéthylphosphonique, 2-amino-3-phosphonopropionique, diéthyl ester de (2-aminoéthyl)phosphonique, diéthyl (2-aminoéthyl)phosphonique, (2-((2-pyrrolidinylcarbonyl)amino)éthyl) phosphonique, le diéthyl ester de (2-amino-1-méthyl-2-phényl)éthyl phosphonique, le diéthyl ester de (2-amino-2-phényl)éthyl phosphonique, e, ou leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les amines utilisées sont de formule (III_f) et en particulier, choisies parmi les composés suivants, leurs énantiomères s'ils existent, ainsi que leurs sels, leurs hydrates : isopropanolamine, isopropylamine, méthyléthanolamine, méthylglucamine, stéaramine, trométhamine, prométhazine, 1,3-Diméthylpentylamine, octodrine, spermidine, theanine, octamylamine, 2-amino-1-phénylpropane-1,3-diol, 1,3-dihydroxy-2-amino-2-méthylpropane, 2-amino-2-(hydroxyméthyl)propane-1,3-diol tris, 2-amino-1,3-dihydroxy-2-éthylpropane, 2-amino-3-méthylbutan-1-ol, 2-amino-2-méthylpropan-1-ol, phénylglycinol, alcool 2-aminopropyl, 2-hydroxyéthylamine, 2-aminohexan-1-ol, 1-amino-1-cyclopentaneméthanol, histidinol, 2-amino-3-(3-indolyl)propanol, 3-(4-hydroxyphényl)-2-amino-1-propanol, beta-aminoisobutanol, 2-amino-1-propanol, 2-amino-1,3-propanediol, 2-amino-4-méthyl-1-pentanol, 1-butanol-2-amino-3-méthyl, beta-amino benzènepropanol, 2-aminopropan-1-ol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-4-méthylpetan-1-ol, 3-aminopropanethiol, éthyl 2-amino-4-mercaptobutanoate, 6-hydroxyhexylamine, beta-D-galactopyranosylamine, B-D-glucopyranosylamine, 1-amino-2,5-anhydro-D-mannitol, 1-amino-1-deoxy-D-fructose, D-glucosamine, 2-pyrrolidineméthanol, 1-amino-2,3-dihydroxypropane, 3-propanolamine, 3-[(2-hydroxyéthyl)amino]propan-1-ol, di-beta-hydroéthylamine, bis(3-hydroxypropyl)amine, N-2'-aminoéthyl-N-propanolamine, ,

alcool 4-amino-N-butyl, méthyl 3-amino-3-deoxy-A-D-mannopyranoside, N-butyl-4-hydroxybutylamine, 4-amino-4-(3-hydroxypropyl)-1,7-heptanediol, 1-hexylamine, 1-octylamine, 1-nonylamine, 1-décylamine, laurylamine, 1-tétradécylamine, 1-hexadécylamine, l'acide 3-amino-2-hydroxypropionique, l'acide 3-amino-2-hydroxy-4-phenylbutanoïque, l'acide 4-amino-3-hydroxybutyrique, l'ethyl 4-hydroxy-2-pyrrolidinecarboxylate et leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les amines utilisées sont de formule (IIIg) en particulier choisies parmi 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.

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

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les amines utilisées sont de formule (IIIi) et/ou (IIIi') et en particulier les composés listés ci-dessous, leurs énantiomères s'ils existent, ainsi que leurs sels, leurs hydrates alpha-pyridylamine, 2-amino-3-hydroxypyridine, acide 2 amino-nicotinique, 2-amino-3-méthylpyridine, 6-méthoxy-3-pyridylamine, 3-aminopyridine, 3-amino-4-pyridinylamine, 2,5-aminopyridine, gamma-pyridylamine, 2,3-diméthylpyridine-4-amine, acide amino(4-) salicylique, méthylpara-amino benzoate, benzocaïne, acide aminobenzoïque, acide 4-amino-M-anisique, acide 4-amino-3-hydroxy-benzoïque, ester méthylique de l'acide 3,4-diaminobenzoïque, acide méthyl 4-amino-3-méthoxybenzène carboxylique, acide 2-aminoanisole-4-carboxylique, l'acide 3-amino-4-hydroxybenzoïque, 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, 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 .

5

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

10

Lorsque cette variante est mise en œuvre, la teneur en amine(s) primaire(s) ou secondaire(s), ammoniacque, hydroxylamine, présente(s) dans la composition est comprise entre 0,001 et 65 % en poids ; et de préférence entre 0,001 et 30 % en poids, par rapport au poids de la composition.

15

La composition comprenant le ou les composés de formule (I) peut éventuellement comprendre un ou plusieurs sels.

20

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

25

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

30

Les cations composant ces sels 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, 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, fer, cuivre, zinc, argent et l'or.

35

De préférence, ces sels sont choisis parmi les sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium, de carbonate, hydrogénocarbonate, chlorure, sulfate, silicate, phosphate monobasique, acétate, et leurs mélanges. Encore plus avantageusement, lesdits sels sont choisis parmi les carbonate de lithium, sodium, potassium, calcium, ammonium ; les hydrogénocarbonates de sodium, potassium ; chlorure de calcium, lithium, sodium ; sulfate

40

d'ammonium, de sodium, de magnésium ; silicate de sodium ; phosphate monobasique de sodium, potassium ; acétate de sodium.

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.

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

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

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

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

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

Le pH de la composition est généralement compris entre 3 et 14 environ, et de préférence entre 4 et 11 environ, plus préférentiellement entre 4 et 10. 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, les carbonates alcalins, les amines citées auparavant.

5 La composition peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux.

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.

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

15 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.

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

20 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.

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

30 Conformément à un premier mode de réalisation, la composition appliquée ne comprend pas d'agent oxydant. Ce mode de réalisation est approprié notamment dans le cas où la composition ne comprend pas de colorant d'oxydation (bases / coupleurs). C'est le mode de réalisation préféré.

35 Conformément à un deuxième mode de réalisation, on applique sur les fibres la composition prête à l'emploi qui a été détaillée précédemment et qui est obtenue par mélange extemporané avant l'application, de la composition décrite auparavant dépourvue d'agent oxydant, avec une composition oxydante. Ce mode de réalisation est particulièrement approprié dans le cas où la composition comprend un ou plusieurs colorants d'oxydation (bases / coupleurs) ou bien que l'on souhaite obtenir un effet d'éclaircissement.

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.

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

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.

10 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.

15

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 1 heure, de préférence de 10 minutes à 30 minutes.

20

Quant à la température à laquelle la ou les compositions sont appliquées, celle-ci est généralement voisine de la température ambiante, par exemple comprise entre 20°C et 45°C.

25 Comme indiqué auparavant, le procédé selon l'invention consiste à appliquer aux fibres traitées un stimulus externe ou une combinaison de plusieurs d'entre eux, choisi parmi un stimulus thermique ; un stimulus lumineux ; un stimulus chimique en présence de sels organiques, de sels inorganiques, d'oxyde métallique ; ou leurs combinaisons.

30 Ce ou ces stimuli peuvent être mis en œuvre lors de l'application de la composition, après son application ou bien lors de et après l'application de la composition.

Selon un premier mode de réalisation, le stimulus est thermique.

35 Il consiste à appliquer aux fibres kératiniques humaines traitées, une température supérieure à celle à laquelle la composition a été appliquée. Par exemple, la température peut varier entre 30 et 200°C, plus particulièrement entre 30 et 180°C.

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

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le stimulus est lumineux.

40 Il consiste à appliquer aux fibres kératiniques ainsi traitées, un rayonnement UVA, (en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,40 milliwatt/cm², de préférence

comprise entre 0,1 et 0,2 milliwatt/cm², délivré par lampes à spectre continu ou par des lampes à spectre de raies) et/ou un rayonnement UVB (en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,20 milliwatt/cm², de préférence comprise entre 0,01 et 0,1 milliwatt/cm²).

5 Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le stimulus est chimique, c'est-à-dire qu'il met en œuvre un ou plusieurs sels organiques, sels inorganiques ou leurs combinaisons. On pourra notamment se reporter à ce qui a été indiqué auparavant concernant leur nature.

De préférence, ces composés sont des sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou
10 d'ammonium, de carbonate, hydrogencarbonate, 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
15 choisi parmi les carbonate de lithium, sodium, potassium, calcium, ammonium ; les hydrogencarbonates de sodium, potassium ; chlorure de calcium, lithium, sodium ; sulfate d'ammonium, de sodium, de magnésium ; silicate de sodium ; phosphate monobasique de sodium, potassium ; acétate de sodium.

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
20 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.

Ainsi, selon un mode de réalisation de ce type, convenant particulièrement bien, le
25 stimulus externe consiste à combiner un stimulus thermique (plus particulièrement à une température supérieure à 70°C) puis lumineux ; un stimulus thermique (plus particulièrement à une température inférieure à 70°C) et un stimulus chimique.

La durée totale de l'application du stimulus externe, que celui-ci ne comprenne qu'un
30 seul ou plusieurs types de stimuli, et dans le cas où leur application a lieu après celle de la composition, est habituellement comprise entre 1 minute et 3 heures, de préférence entre 5 minutes et une heure.

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

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

40

Exemples de teintures :

* Procédés d'application

Les compositions de coloration sont obtenues en dissolvant l'extrait de *Gardenia jasminoïdes*, enrichi à 95 % en géniposide préalablement lysé en présence de β -glucosidase ; éventuellement en présence d'amine (5×10^{-3} mol/l), et éventuellement d'un sel (5×10^{-3} mol/l).

Chaque composition est appliquée sur des cheveux gris naturels et/ou permanentés à 90% de cheveux blancs, (1g de mèche pour 10g de solution).

Les mèches sont traitées de deux façons :

- Soit elles sont laissées 30 minutes à 35°C (ajout de sel organique et/ou inorganique au milieu de teinture) au contact de cette composition puis rincées et enfin séchées.
- Soit elles sont laissées 30 minutes à 80°C, rincées puis séchées et enfin exposées 30 minutes au suntest

L'exposition des mèches au suntest est réalisée à l'aide d'un suntest ORIEL 1000W muni d'un filtre W320. La puissance en énergie lumineuse est la suivante :

$$\text{UVB} = 0,045 \text{ milliwatt/cm}^2$$

$$\text{UVA} = 0,14 \text{ milliwatt/cm}^2$$

* Ténacité shampooing et lumière

Par la suite les études de ténacité shampooing sont réalisées à l'aide d'un shampooing standard, rincées à nouveau.

L'opération est réalisée cinq fois consécutivement. Les mèches sont ensuite séchées.

Les études de ténacité lumière sont réalisées à l'aide d'un suntest ORIEL 1000W muni d'un filtre W320. La puissance en énergie lumineuse est la suivante :

$$\text{UVB} = 0,045 \text{ milliwatt/cm}^2$$

$$\text{UVA} = 0,14 \text{ milliwatt/cm}^2$$

* Compositions / Conditions d'application / Coloration obtenue :

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
Extrait 95% MA	$5 \cdot 10^{-3}$			
Ester méthylique de la phénylalanine	-	$5 \cdot 10^{-3}$	-	
Chlorhydrate d'ester méthylique de la méthionine	-	-	$5 \cdot 10^{-3}$	

Chlorhydrate d'ester méthylique de la leucine				5.10^{-3}
Conditions d'application	30 minutes / 80°C et stimulus lumineux / 30 minutes			
Coloration obtenue	Bleu	Bleu	Vert	Bleu-vert

	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8
Extrait 95 % MA	5.10^{-3}			
Chlorhydrate d'histidine	5.10^{-3}	-	-	-
Chlorhydrate d'ester méthylique de la glycine	-	5.10^{-3}	-	-
Chlorhydrate d'ester éthylique de la cystéine			5.10^{-3}	
Chlorhydrate de cystéine	-	-	-	5.10^{-3}
Benzocaïne	-	-	-	10^{-2}
Conditions d'application	30 minutes / 80°C et stimulus lumineux / 30 minutes			
Coloration obtenue	Doré	Bleu-vert	Châtain clair	Doré

	Essai 9	Essai 10	Essai 11	Essai 12
Extrait 95 % MA	5.10^{-3}			
Chlorhydrate d'ester éthylique de l'arginine	5.10^{-3}	-	-	-
Chlorhydrate d'ester éthylique de la valine	-	5.10^{-3}	-	-
Chlorhydrate d'ester méthylique de tryptophane	-	-	5.10^{-3}	-
Chlorhydrate d'ester méthylique de la thréonine	-	-	-	5.10^{-3}
Conditions d'application	30 minutes / 80°C et stimulus lumineux / 30 minutes			
Coloration obtenue	Bleu-vert	Bleu-vert	Bleu-vert	Bleu-vert

	Essai 13	Essai 14	Essai 15	Essai 16
Extrait 95 % MA	5.10^{-3}			
Ester méthylique de la phénylalanine	5.10^{-3}			
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	5.10^{-3}	-	-	-
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	5.10^{-3}		
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	-	-	5.10^{-3}	
KHCO_3				5.10^{-3}
Conditions d'application	30 minutes / 35°C			

Coloration obtenue	Bleu	Bleu-vert	Bleu vif	bleu
--------------------	------	-----------	----------	------

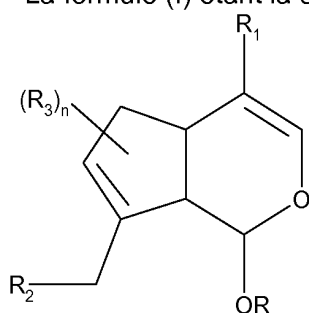
	Essai 17	Essai 18	Essai 19	Essai 20
Extrait 95 % MA	5.10^{-3}			
Ester méthylique de la phénylalanine	5.10^{-3}	5.10^{-3}	-	-
Méthyl 4- aminobenzoate	-	-	5.10^{-3}	-
LiCl	5.10^{-3}	-	-	-
Li ₂ CO ₃	-	5.10^{-3}	-	-
DL-alaninol	-	-		5.10^{-3}
Conditions d'application	30 minutes / 35°C		30 minutes/80°C – stimulus lumineux	
Coloration obtenue	Bleu-vert	Bleu vif	Marron vert	Bleu-vert

	Essai 21	Essai 22	Essai 23	Essai 24
Extrait 95 % MA	5.10^{-3}			
L-(+)-prolinol	5.10^{-3}	-	-	-
N-butylamine	-	5.10^{-3}	-	-
1,5-diaminopentane	-	-	5.10^{-3}	-
polylysine	-	-	-	5.10^{-3}
Conditions d'application	30 minutes / 80°C et stimulus lumineux			
Coloration obtenue	Marron	Vert	Bleu-vert	Vert

5 Les résultats de ténacité shampoing réalisée sur l'essai 2 montrent qu'après 10 shampoings la perte colorielle est très faible. Les résultats de ténacité lumière réalisée sur l'essai 2 montrent qu'après 18 heures de sunttest la perte colorielle est quasiment inexistante.

REVENDICATIONS

1. Procédé de coloration de fibres kératiniques humaines dans lequel on applique une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un extrait végétal comprenant au moins un composé de formule (I) en tant que précurseur de colorant, ou ses sels d'addition, en combinaison avec au moins un stimulus externe choisi parmi :
- Stimulus thermique ;
 - Stimulus lumineux ;
 - Stimulus chimique en présence de sels organiques et/ou, de sels inorganiques ;
- * La formule (I) étant la suivante :



(I)

dans laquelle :

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

2. Procédé de coloration selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'extrait végétal provient des plantes suivantes : *Abelia grandiflora*, *Adina polycephala*, *Aeginetia indica* var. *gracilis*, *Apodytes dimidiata*, *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*, *Crucianella* sp, *Daphniphyllum calycinum*,

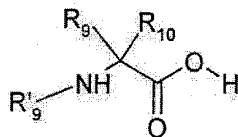
Daphniphyllum humile, *Daphniphyllum macropodum*, *Eremostachys glabra*,
Escallonia sp, *Eucommia ulmoides*, *Feretia apodanthera*, *Galium humifusum*,
Galium verum, *Gardenia jasminoïdes*, *Garrya elliptica*, *Globularia dumulosa*,
Hedyotis corymbosa, *Hygrophila difformis*, *Ixeris chinensis*, *Lamiastrum galeobdolon*
5 (*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*
10 *serrulatus*, *Pithecoctenium crucigerum*, *Plantago alpina*, *Plantago carinata*, *Plantago*
lagopus, *Plantago lanceolata*, *Plantago subulata*, *Premna barbata*, *Randia*
dumetorum, *Rhododendron latoucheae*, *Rubia cordifolia*, *Rubia peregrina*, *Rubia*
tinctorum, *Saprosma scortechinii*, *Scrophularia korainensis*, *Scrophularia lepidota*,
Scrophularia ningpoensis, *Scyphiphora hydrophyllacea*, *Swida controversa*, *Syringa*
15 *vulgaris*, *Tarenna attenuata*, *Tarenna 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.

- 20
3. Procédé de coloration selon la revendication précédente, dans lequel la teneur en composé de formule (I) et/ou de formule (II) de la composition est comprise entre 0,001 et 10 % en poids par rapport au poids de la composition.
- 25
4. Procédé de coloration selon l'une quelconque des revendications précédentes, 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).
- 30
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend au moins de l'ammoniaque, de l'hydroxylamine, une amine primaire ou secondaire, ou leurs mélanges.
- 35
6. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'amine est choisie parmi les amines de formule (III) détaillée ci-dessous, les polymères aminés, les bases puriques, ainsi que leurs sels d'addition, et leurs combinaisons ;
- $$R'_7R'_8NH \quad (III)$$
- Formule (III) dans laquelle R'₇, R'₈, représentent indépendamment l'un de l'autre :
- 40
- un atome d'hydrogène
 - un radical hydrocarboné en C₁-C₂₀, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, aromatique ou non, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-

carbone et/ou éventuellement substitué, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome ou groupement comprenant au moins un hétéroatome (de préférence choisi parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, C=O, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons); lesdits radicaux R'₇ et R'₈ hydrocarbonés pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, éventuellement aromatique, éventuellement condensé à un noyau aromatique ou hétéroaromatique à 6 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical hydrocarboné ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la ou les amines sont des composés de formule (III), en particulier choisis parmi les composés de formules (IIIa) à (IIIi), (IIIi') ci-dessous, ainsi que leurs sels d'addition :

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



(IIIa)

Formule (IIIa) dans laquelle :

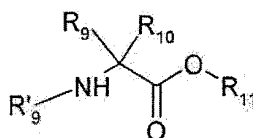
- R₉ représente un atome d'hydrogène un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, hydroxycarbonyle, thiol, alkyl(C₁-C₄)thio, amido, amino, guanidine, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical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

- R'₉ représente un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, ou un radical phényle non substitué

- R₁₀ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

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

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

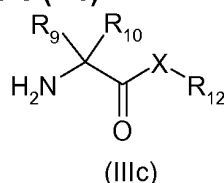


(IIIb)

Formule (IIIb) dans laquelle :

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

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



Formule (IIIc) dans laquelle :

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

- R₁₀ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.
- R'₉ et R₉ pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 chaînons saturé.

- R₁₂ représente :

5 *un atome hydrogène

* un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, thiol, alkyl(C₁-C₄)thio, amido, amino, un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical indolyne éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle, un radical imidazolyle, un radical pyrrolinyle éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₂

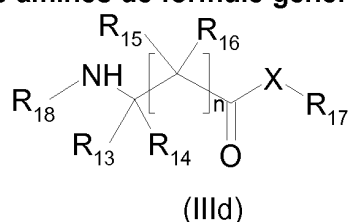
10

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

- R₉ et R₁₂ pouvant éventuellement former un cycle carboné saturé à 5, 6, 7 chaînons.

15

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



Formule (III d) dans laquelle :

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

*un atome hydrogène

20

*un radical hydrocarboné en C₁-C₂₀, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, pouvant contenir de 1 à 5 doubles liaisons carbone-carbone, éventuellement aromatique, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou

25

par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₂, lesdits radicaux alkyle R₁₃ et R₁₄ ou R₁₄ et R₁₅ ou R₁₅ et R₁₆ pouvant éventuellement former avec l'atome de carbone auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement

30

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 ; plus particulièrement un radical alkyle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C₁-C₈ linéaire ou ramifié éventuellement substitué

35

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

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

- R₁₇ représente :

*un atome hydrogène

5 *un radical hydrocarboné en C₁-C₁₈ linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et comprenant éventuellement de une à 5 doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis
10 parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, CO, C=S, SO, SO₂ ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ; plus particulièrement R₁₇ représente un radical alkyle en C₁-C₁₀, éventuellement substitué ; et de préférence, un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, de préférence de
15 1 à 2 groupements hydroxyle ;

15 - R₁₈ représente :

*un atome d'hydrogène

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

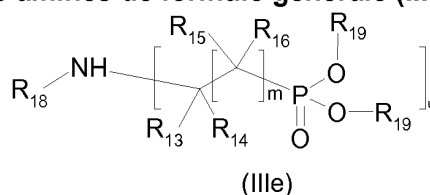
- n est un entier compris entre 0 et 5 ;

25 - R₁₆ et R₁₇ pouvant éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₆ et l'atome X pour le radical R₁₇ auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;

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

35

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



Formule (IIIe) dans laquelle :

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

- R₁₉ représente :

*un atome d'hydrogène

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

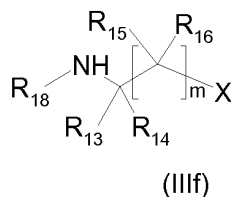
10 groupement hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₂ ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

- m est un entier compris entre 0 et 7,

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

15 - R₁₃ et R₁₄ pouvant éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₃ et R₁₄ auquel ces substituants sont rattachée, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé

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



20 Formule (III f) dans laquelle :

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

- R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, indépendamment les uns des autres, peuvent représenter un radical hydroxy, un radical alkoxy (C₁-C₄)carbonyle, un radical carboxaldéhyde, un alkoxy (C₁-C₃) ;

25 - m est un entier compris entre 1 et 18

- X représente un atome d'oxygène, un groupement SH ou OH, un groupement méthylène éventuellement substitué par un radical hydroxy,

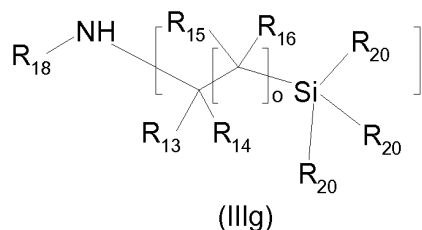
- lorsque X représente un atome d'oxygène, alors R₁₈ forme un cycle à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxy(méthyl), de préférence de 1 à 4 groupements hydroxy(méthyle)

30

- R₁₆ et R₁₈ ou R₁₃ et R₁₈ pouvant éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₆ (ou pour R₁₃) et l'atome d'azote pour le radical R₁₈ auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant

35 éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote.

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



Formule (IIIg) dans laquelle :

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

- R₂₀ représente

5

*un radical alkyle linéaire en C₁-C₄

*un radical alcoxy linéaire en C₁-C₄

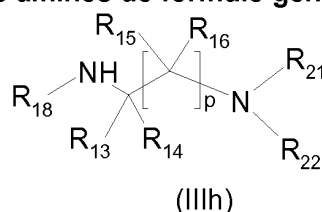
- o est un entier compris entre 0 et 5.

- v est un entier valant 1 ou 2.

- Lorsque v vaut 2 alors R₁₈ représente un hydrogène.

10

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



Formule (IIIh) dans laquelle :

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

15

- R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, indépendamment les uns des autres, peuvent aussi représenter un radical hydroxy, un radical alcoxy(C₁-C₄) carbonyle, un radical carboxaldéhyde, un alcoxy (en C₁-C₃)

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

*un atome d'hydrogène

20

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

30

- R₂₁ et R₂₂ pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un hétérocycle à 5 ou 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant

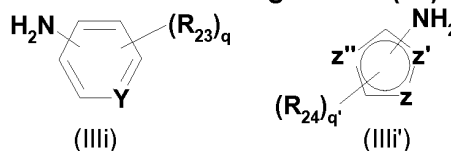
éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo,

- p est un entier compris entre 1 et 10.

5 - R₁₆ et R₂₁ pouvant éventuellement former avec l'atome de carbone pour R₁₆ et l'atome d'azote pour le radical R₂₁ auquel chacun est rattaché, un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué comme indiqué précédemment, éventuellement aromatique, comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;

10 - R₁₈ et R₂₁ pouvant éventuellement former avec l'atome d'azote 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.

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



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

- R₂₃ et R₂₄ représentent indépendamment l'un de l'autre :

20 *un radical alkyle en C₁-C₆, 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, SO₂ ou leurs combinaisons ; le radical alkyle ne comportant pas de fonction nitro, nitroso, peroxy ou diazo ;

25 *un radical alkylcarbonyle (R-CO-) dans lequel R représente un radical alkyle en C₁-C₄.

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

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

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

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

*un groupement alcoxy en C₁-C₄ ;

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

*un groupement hydroxycarbonyle (HO-CO-)

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

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

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

- Y représente un atome de carbone ou d'azote

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

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

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

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la ou les amines sont choisies parmi les polymères aminés, ainsi que leurs sels d'addition, en particulier la polylysine ; le chitosan ; les amines polyéthoxylées, telles que les carboxyPEG8 amine, carboxyPEG12 amine, carboxyPEG24 amine ; ou leurs combinaisons.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la ou les amines sont choisies parmi les bases puriques, en particulier parmi l'adénine, l'adénosine, la guanine, la guanosine G, la thymine, la thymidine T, l'uracile, l'uridine U, la cytosine, la cytidine C, leurs sels d'additions, er leurs combinaisons.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en amine(s) primaire(s) ou secondaire(s) présente(s) dans la composition est comprise entre 0,001 et 65 % en poids ; et de préférence entre 0,001 et 30 % en poids, par rapport au poids de la composition.

30 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le stimulus thermique consiste à appliquer une température comprise 30 et 200°C, plus particulièrement entre 30 et 180°C.

35 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le stimulus lumineux consiste à appliquer un rayonnement UVA, en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,40 milliwatt/cm², et/ou un rayonnement UVB en particulier d'irradiance comprise entre 0,01 et 0,20 milliwatt/cm².

40 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le stimulus chimique consiste mettre en œuvre
- des sels organiques, inorganiques comprenant :

- * des anions inorganiques choisis parmi les chlorure, carbonate, hydrogénocarbonate, sulfate, hydrogénosulfate, silicate, phosphate, hydrogénophosphate, à l'exception de l'hydroxyde, ou des anions organiques choisis parmi les aspartate, formiate, acétate, lactate, citrate, gluconate, succinate, malate, fumarate, orotate ;
- 5
- * des cations issus de métaux alcalins, alcalino-terreux, de métaux de transition comme les scandium, titane, vanadium, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, argent, or, ou des ammoniums.
- 10 14. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel les sels organiques et inorganiques sont choisis parmi les sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium, de carbonate, hydrogénocarbonate, chlorure, sulfate, silicate, phosphate monobasique, acétate, et leurs mélanges
- 15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les sels organiques et inorganiques sont présents dans la composition ; leur teneur représentant 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.
- 20



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 734731
FR 1052179

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	JP 5 339134 A (KII KASEI KK) 21 décembre 1993 (1993-12-21) * le document en entier *	1-3,5,11	A61K8/97 A61K8/49 A61K8/44 A61K8/42
A,D	EP 0 440 494 A2 (TOKIWA KANPO PHARMA [JP]) 7 août 1991 (1991-08-07) * le document en entier *	1-15	A61K8/41 A61Q5/10
A,D	JP 6 056638 A (SANSHO SEIYAKU KK) 1 mars 1994 (1994-03-01) * le document en entier *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 décembre 2010		Donovan-Beermann, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1052179 FA 734731**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13-12-2010

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
JP 5339134	A	21-12-1993	AUCUN	

EP 0440494	A2	07-08-1991	CA 2035176 A1	03-08-1991
			CN 1054716 A	25-09-1991
			JP 2842915 B2	06-01-1999
			JP 3227913 A	08-10-1991
			US 5078750 A	07-01-1992

JP 6056638	A	01-03-1994	AUCUN	
