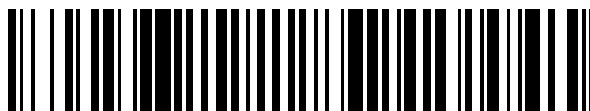


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 093**

51 Int. Cl.:

**C07D 498/04** (2006.01)

**A61K 8/49** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2014 PCT/FR2014/000068**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14154957**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2014 E 14721429 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2978767**

54 Título: **Procedimiento de coloración que utiliza un precursor de coloración capilar procedente de iridoide, composición, precursor y dispositivo que lo comprende**

30 Prioridad:

**29.03.2013 FR 1352904**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**27.02.2019**

73 Titular/es:

**L'OREAL (100.0%)  
14 rue Royale  
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DAVID, HERVÉ**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 702 093 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de coloración que utiliza un precursor de coloración capilar procedente de iridoide, composición, precursor y dispositivo que lo comprende

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de coloración que utiliza una composición que comprende al menos un precursor de coloración procedente de iridoide(s) no glicosilado(s), al menos una amina, al menos un compuesto carbonilado y al menos un agente oxidante químico, una composición que comprende al menos un precursor de coloración, un dispositivo que comprende dichos precursores, los precursores de coloraciones y un procedimiento de preparación de dichos precursores.

Desde hace algunos años, se observa un creciente interés por los compuestos naturales utilizables como colorante capilar.

Por ejemplo, en la solicitud EP 440 494, se describe un procedimiento de coloración capilar que utiliza una composición que comprende al menos un compuesto de tipo (seco)iridoide-glicósido o (seco)iridoide no glicosilado (también denominado aglicón), extraído de plantas como las *Rubiaceae*, *Euphorbiaceae*, *Valerianaceae*, *Cornaceae*, *Gentianaceae*, *Caprifoliaceae*, *Oleaceae*, *Ericaceae*, *Loganiaceae*, etc.

Se conoce en particular que los iridoides glicosídicos y seco-iridoides glicosídicos contenidos en las plantas, empezando por el geniposido presente en el género *Gardenia* (familia de las *Rubiaceae*) o la aucubina presente en particular en *Aucuba japonica* (familia de las *Conaceae*), reaccionan con las aminas primarias en presencia de  $\beta$ -glucosidasas, para desarrollarse cromáticamente y formar unos colorantes que tienen la virtud de tolerarse bien por el organismo y que se emplean además como colorantes alimentarios y farmacéuticos (véase por ejemplo Tetrahedron Letters, p. 2347-2350 (1969)).

Existen unas aplicaciones cosméticas que utilizan este tipo de activos o de extractos naturales, pero que no son totalmente satisfactorias. Pueden necesitar aplicaciones repetidas durante varios días o varias semanas, debido a una baja reactividad de los precursores iridoidicos con los constituyentes del medio de tinte.

El problema encontrado con tales coloraciones es que son poco intensas o necesitan la aplicación repetida de la composición durante varios días o varias semanas para obtener una coloración satisfactoria.

Además, es difícil alcanzar matices naturales, lo que representa una ventaja deseada. Y cuando se alcanzan tales matices, no es raro observar un cambio de color significativo a lo largo del tiempo.

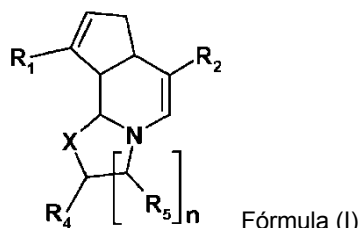
La presente invención tiene por lo tanto como objetivo remediar los inconvenientes descritos anteriormente.

En efecto, se ha descubierto, de manera sorprendente, que se podía mejorar de manera significativa la subida de colorante y la velocidad de la coloración a partir de compuestos de tipo iridoide y de sus derivados, y de manera general cualquier extracto natural que lo contenga, asociando a este compuesto una amina y un tercer compuesto carbonilado particular en condiciones definidas de pH.

Se ha constatado también que la estructura de las fibras tratadas no se alteraba por la coloración según la invención.

La presente invención tiene por lo tanto como primer objeto un procedimiento de coloración de las fibras queratínicas, preferentemente humanas, tales como el cabello, que comprende la aplicación sobre dichas fibras:

i) de al menos una composición (A) que comprende al menos un precursor de coloración biomimética, compuesto de la fórmula (I) siguiente:



compuesto de la fórmula (I) así como sus isómeros ópticos o geométricos, sus tautómeros, sus sales del ácido o de base, minerales u orgánicas, sus solvatos tales como los hidratos;

fórmula (I) en la que:

- \* **R<sub>1</sub>** representa i) un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), lineal o ramificado, tal como metilo -CH<sub>3</sub>, ii) -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alk-O-H preferentemente -CH<sub>2</sub>-O-H, con (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alk representando un grupo alquileo, lineal o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
- 5 \* **R<sub>2</sub>** representa un átomo i) de hidrógeno, ii) un grupo -C(O)-R con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) tal como -C(O)-CH<sub>3</sub>, iii) carboxi -C(O)-OH, iv) -C(O)-O-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), v) (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo tal como -C(O)-NH<sub>2</sub> o -C(O)-N(H)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); `preferentemente -C(O)-O-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
- 10 \* **R<sub>4</sub>** representa un átomo de hidrógeno, ii) un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado, iii) un radical bencilo; en particular R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son idénticos, preferentemente R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> presentan un átomo de hidrógeno;
- \* **R<sub>5</sub>** idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, ii) un grupo alquilo, lineal o ramificado, de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, iii) un radical bencilo, iv) un radical hidroxicarbonilo -C(O)-OH, v) un radical -C(O)-O-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), en particular -C(O)-O-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
- 15 \* **X** representa un átomo de oxígeno;
- \* **n** vale 1 o 2; preferentemente n vale 2.
- 20 ii) de al menos una composición **(B)** que comprende al menos un agente oxidante químico; pudiendo las composiciones **(A)** y **(B)** aplicarse simultáneamente, o secuencialmente por la aplicación, en primer lugar, de **(A)**, después por la aplicación de **(B)**. Preferentemente, la composición **(A)** se aplica en primer lugar y después se aplica sobre las fibras queratínicas la composición **(B)**, aplicándose la composición **(B)** más particularmente después de un tiempo de reposo de al menos 5 minutos después de la aplicación de la composición **(A)**.
- 25 Otro objeto de la invención se refiere a una composición que comprende, en un medio cosméticamente aceptable:
- uno o varios compuestos de fórmula **(I)** tal como se definen a continuación;
  - 30 - eventualmente una o varias aminas de fórmula **(V)** o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se definen a continuación;
  - eventualmente uno o varios polímeros aminados;
  - 35 - eventualmente uno o varios compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se definen a continuación; y
  - eventualmente uno o varios agentes oxidantes químicos tales como se definen a continuación.
- 40 Otro objeto de la invención se refiere un dispositivo o kit, de varios compartimientos que comprende:
- en un primer compartimiento, al menos un compuesto de fórmula **(I)** tal como se ha definido anteriormente, presentándose preferentemente en forma de polvo, preferentemente anhidro;
  - 45 - en un segundo compartimiento, al menos un compuesto nucleófilo seleccionado entre las aminas primarias naturales o no. o poliamina; preferentemente en forma líquida; y eventualmente al menos un polímero aminado tal como se ha definido anteriormente;
  - en un tercer compartimiento, al menos un compuesto electrófilo seleccionado entre los compuestos
  - 50 (tio)carbonilados tales como se han definido anteriormente; y
  - en un cuarto compartimiento, al menos un agente oxidante químico.
- Otro objeto de la invención se refiere a los compuestos de fórmula **(I)** tales como se han definido anteriormente tales como se definen a continuación.
- 55 Otro objeto se refiere el procedimiento de síntesis química de los compuestos de la fórmula **(I)**.
- 60 La composición y el procedimiento de coloración según la invención permiten obtener coloraciones variadas, que no degradan el cabello, persistentes, en particular frente a los lavados con champú.
- Por otro lado, los precursores de coloración de fórmula **(I)**, tales como se definen a continuación. son incoloros o poco coloreados. Se revelan con la utilización de amina de fórmula **(V)** tal como se define a continuación, de un compuesto (tio)carbonilado de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tal como se define a continuación y de un agente oxidante en post-tratamiento. Ha sido posible realizar una coloración "limpia" utilizando el procedimiento de la invención, lo que permite evitar que el usuario manche la ropa, tejidos, etc. durante la realización de dicho
- 65

procedimiento de coloración, a partir de derivados procedentes de productos naturales. Dichos precursores pueden reaccionar en la cabeza a un pH comprendido entre 7 y 9,5 en presencia de un compuesto carbonilado y eventualmente de una amina. La síntesis de dichos precursores es posible incluso en medio tamponado o a pH neutro.

5 Al final de un tiempo de reposo superior a 5 minutos, la aplicación de un agente oxidante químico (agua oxigenada débilmente dosificada por ejemplo) durante una etapa de post-tratamiento permite revelar el color sobre la cabeza, y permite evitar alterar las fibras queratínicas.

10 Otras características y ventajas de la invención aparecerán más claramente a partir la lectura de la descripción y de los ejemplos siguientes.

Cabe señalar, salvo que se mencione lo contrario, que los límites de los campos de valores dados en la descripción, están comprendidos en los campos.

15 Las fibras queratínicas humanas tratadas por el procedimiento según la invención son preferentemente el cabello.

En el sentido de la presente invención, y salvo que se dé otra indicación diferente:

20 • el término “*al menos un*”, “*uno o varios*” se considera como sinónimo;

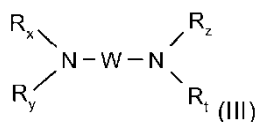
• un radical “*arilo*” representa un grupo carbonado mono o policíclico, condensado o no, que comprende de 6 a 22 átomos de carbono, y de los cuales al menos un anillo es aromático; preferiblemente el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno, o tetrahidronaftilo;

25 • un “*radical alquilo*” es un radical hidrocarbonado de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, lineal o ramificado, preferentemente de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

• un “*radical alcoxi*” es un radical alquilo para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, de C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

30 • por “*sal del ácido orgánico o mineral*” se entiende más particularmente las sales seleccionadas entre una sal derivada i) del ácido clorhídrico HCl, ii) del ácido bromhídrico HBr, iii) del ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, iv) de los ácidos alquilsulfónicos: Alk-S(O)<sub>2</sub>OH tales como el ácido metilsulfónico y el ácido etilsulfónico; v) de los ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)<sub>2</sub>OH tal como el ácido benzenosulfónico y el ácido toluenosulfónico; vi) del ácido cítrico; vii) del ácido succínico; viii) del ácido tártrico; ix) del ácido láctico, x) de los ácidos alcoxisulfónicos: Alk-OS(O)OH tales como el ácido metoxisulfónico y el ácido etoxisulfónico; xi) de los ácidos ariloxisulfónicos tales como el ácido toluenoxisulfónico y el ácido fenoxisulfónico; xii) del ácido fosfórico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; xiii) del ácido acético CH<sub>3</sub>C(O)OH; xiv) del ácido triflico CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H y xv) del ácido tetrafluorobórico HBF<sub>4</sub>; las sales del ácido mineral son más particularmente los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los fosfatos; las sales del ácido orgánico son más particularmente los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los benzenosulfonatos, y los acetatos.

40 • por “*sal de base orgánica o mineral*” se entienden las sales seleccionadas entre una sal derivada de agente alcalinizante mineral, u orgánica y particularmente seleccionadas entre el amoníaco, los carbonatos o bicarbonatos alcalinos tales como los carbonatos o bicarbonatos de sodio o de potasio, los hidróxidos de sodio o de potasio, las aminas orgánicas seleccionadas entre las alcanolaminas, las etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, los aminoácidos y los compuestos de la fórmula (III) o sus mezclas:



50 fórmula (III) en la que W es un radical divalente alquileo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y/o eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos tal como O, o NR<sub>u</sub>; R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub>, R<sub>t</sub>, y R<sub>u</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aminoalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

55 • los solvatos son más particularmente unos hidratos.

**Precursores de coloración de fórmula (I) derivada de iridoide**

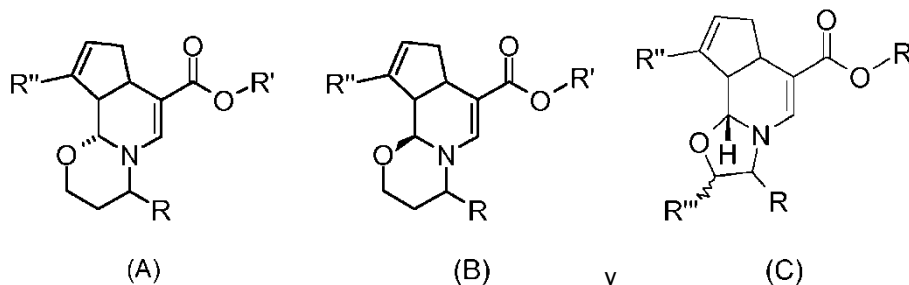
60 El procedimiento de coloración de las fibras queratínicas y la composición de la invención utilizan uno o varios precursor(es) de coloración de fórmula (I) tal(es) como se ha(n) definido anteriormente.

Según una variante de la invención, los compuestos de fórmula (I) son tal que n vale 1.

Según otra variante interesante de la invención, los compuestos de fórmula (I) son tales que n vale 2.

Más particularmente los compuestos de fórmula (I) se seleccionan entre

5



así como sus isómeros ópticos o geométricos, sus tautómeros, sus sales del ácido o de base, minerales u orgánicas, sus solvatos tales como los hidratos; Fórmulas (A), (B) o (C) en las que:

10

\* R representa un átomo de hidrógeno o un grupo carboxi;

\* R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);

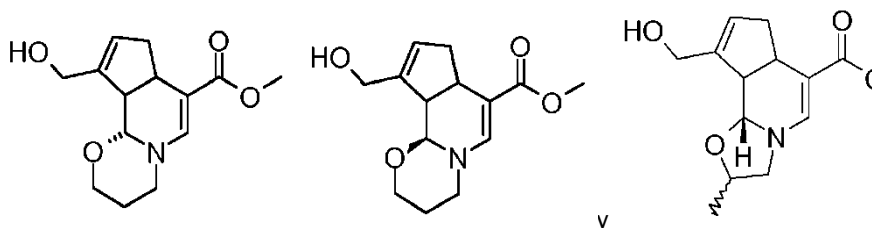
15

\* R'' representa un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) eventualmente sustituido con, al menos, un grupo hidroxilo; y

\* R''' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

Preferentemente, los compuestos de fórmula (I) se seleccionan entre:

20



**Procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula (I)**

25

Particularmente, dicho o dichos precursores de fórmula (I) son biomiméticos.

Dicho o dichos precursores de fórmula (I) se obtienen por reacción entre:

30

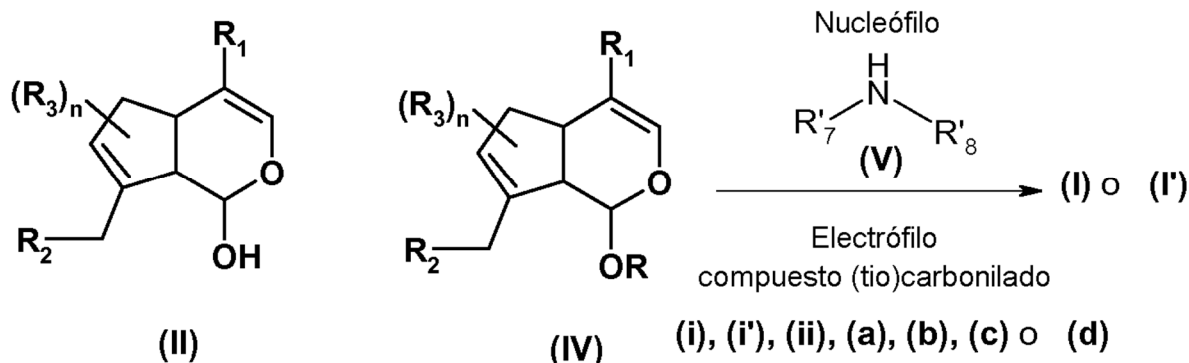
- al menos un iridoide no glicosilado de la fórmula (II) o (IV) tales como se definen a continuación, más particularmente el iridoide no glicosilado es de fórmula (II) o (II') tales como se definen a continuación;

35

- al menos un compuesto nucleófilo seleccionado entre las aminas de fórmula (V) tal como se define a continuación, o de las fórmulas (Va) a (Vi') tales como se definen a continuación, preferentemente dicha amina es un aminoalcohol o aminotiol, y en particular un β- o γ- aminoalcohol o aminotiol, más particularmente un aminoalcohol o aminotiol, y en particular un β- o γ-aminoalcohol o aminotiol de fórmula (Vf) o (Vf') tales como se definen a continuación, y

eventualmente al menos un compuesto electrófilo seleccionado entre los compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas (i), (i'), (ii), (a), (b), (c), y (d) tales como se definen a continuación, y preferentemente de las fórmulas (i), (i'), (ii), (a) y (d), más preferiblemente (i), (i'), (a) y (d) de la siguiente manera:

40



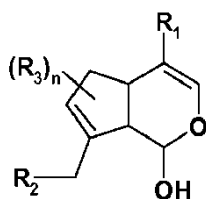
5 Seleccionándose preferentemente el iridoide no glicosilado entre la genipina y/o el ácido geniposico, o cualquier extracto que contenga al menos uno de estos productos y en particular el extracto de *Gardenia jasminoides*.

Según un modo de realización particular del procedimiento de preparación de (I), los compuestos de partida (II) o (IV) tales como se definen a continuación, se ponen en solución a un pH inferior o igual a 7 con la ayuda de una solución tampón, y se añaden a un compuesto nucleófilo seleccionado entre las aminas de fórmula (V) tal como se define a continuación, o de las fórmulas (Va) a (Vi') tales como se definen a continuación, preferentemente de las fórmulas (Vf) o (Vf') tales como se definen a continuación, y un compuesto electrófilo seleccionado entre los compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas (i), (i'), (ii), (a), (b), (c), y (d) tales como se definen a continuación, preferentemente de las fórmulas (i), (i') o (ii), dejándose estos ingredientes a una temperatura comprendida entre 15°C y 60°C, preferentemente entre la temperatura ambiente (25°C) y 50°C tal como 40°C, durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 24 horas, preferiblemente entre 20 minutos y 6 horas, más particularmente entre 1 hora y 4 horas, tal como 2 horas. El producto de reacción puede después purificarse mediante métodos clásicos conocidos por el experto en la materia, tal como por extracción, en un disolvente orgánico no miscible en agua, tal como el diclorometano, el acetato de etilo seguido o no de cromatografía preparativa, como sobre columna de sílice, con un eluyente de tipo disolvente orgánico halogenado o no, tal como el diclorometano o el acetato de etilo en mezcla o no con un disolvente prótico polar, tal como el etanol o el metanol.

#### 15 *il iridoide no glicosilado de fórmula (II)*

Cabe señalar que los iridoides utilizados en el procedimiento según la invención, son "no glicosilados" es decir dichos iridoides no llevan unidades azúcar sobre el átomo de oxígeno en posición pseudo-anomérica (sobre el átomo de carbono en alfa del átomo de oxígeno intracíclico).

Preferentemente, los iridoides no glicosilados de la fórmula (II) siguiente, así como sus isómeros ópticos o geométricos, sus sales del ácido minerales u orgánicas, sus solvatos, o el extracto vegetal que los comprende:



(II)

fórmula (II) en la que:

\*  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo, un radical hidroximetilo, un grupo aldehído; un grupo -C(O)-O- $R_4$  en el que  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo ( $C_1$ - $C_6$ ), lineal o ramificado preferentemente de  $C_1$ - $C_2$ ; o un grupo - $CH_2$ -glucosa;

\*  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical glucosa;

\*  $R_3$ , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical alquil ( $C_1$ - $C_4$ )-oxi; no siendo el número de grupo hidroxilo superior a 2;

\*  $n$  es un número entero comprendido, inclusive, entre 1 y 5.

Según un modo de realización particular de la invención los extractos naturales que contienen los compuestos de fórmula (II) se seleccionan entre: *Veronica persica*; *Apodytes dimidiata*; *Randia cantioides*; *Tarenna attenuata* o bien

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

Preferentemente, los compuestos de la fórmula (II) son tales que, tomados juntos o por separado, preferentemente juntos:

-  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo, un radical hidroximetilo, un grupo aldehído; un grupo hidroxicarbonilo, un grupo metoxicarbonilo, un grupo etoxicarbonilo;

-  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo;

-  $R_3$  idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-butiloxi.

Conforme a un modo de realización particularmente ventajoso de la invención, el compuesto de fórmula (II) es la genipina (con  $R_1$  representando un grupo metoxicarbonilo) y/o el ácido genipósico o una de sus sales (con  $R_1$  representando un grupo carboxílico en forma ácida o salificada).

Los compuestos de fórmula (II) se encuentran preferentemente en extractos vegetales que provienen de las plantas siguientes: *Veronica persica*; *Apodytes dimidiata*; *Randia cantioides*; *Tarenna attenuata*.

Cabe señalar que por "extracto", se designan los jugos o polvos obtenidos por una o varias operaciones de separación de las partes vegetales de la planta, de enriquecimiento, de concentración y eventualmente de secado, a partir de sustancias naturales vegetales.

Estos compuestos de fórmula (II) son en particular extraídos de los vegetales de manera conocida en sí.

Se podrá hacer referencia más específicamente al modo de realización descrito en la solicitud internacional WO 2005/105020.

Así, en el caso de las partes aéreas, éstas se lavan si es necesario, o bien se trituran, eventualmente en forma congelada, o bien se cortan a temperatura ambiente, después de la maceración en un disolvente adecuado, en particular etanol o agua, y después se filtran, se concentran y eventualmente se secan.

En el caso más particular de los frutos, éstos se congelan eventualmente, se lavan con agua para eliminar las impurezas presentes. Eventualmente, se pueden esterilizar, en particular con una solución que comprende etanol y cloro.

Para la extracción propiamente dicha, los frutos se descongelan si es necesario y se prensan por ejemplo mediante una prensa hidráulica especialmente adecuada, el jugo así recuperado se filtra, se pone a desgasificar en presencia de nitrógeno, evitando esta operación la oxidación de la genipina o de sus derivados, y aumentando la cantidad de gas disuelto.

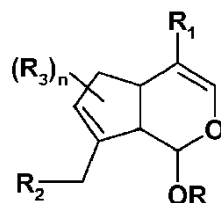
El jugo se conserva después en un embalaje hermético protegido del aire.

El jugo recuperado puede después, llegado el caso, ser objeto de una etapa de concentración y de secado.

El contenido de compuesto de la fórmula (II) en el extracto seco varía del 0,01 al 30% en peso.

**iii Iridoides no glicosilados de fórmula (IV)**

Según otra variante preferida de la invención los iridoides no glicosilados son de fórmula (IV) siguiente,



(IV)

Fórmula (IV) en la que:

\* **R<sub>1</sub>** representa un radical hidroximetilo, un grupo -C(O)-O-R<sub>4</sub> en el que R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; un radical azúcar;

\* **R<sub>2</sub>** representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical azúcar;

\* **R<sub>3</sub>**, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)oxi; no siendo el número de grupo hidroxilo superior a 2;

\* **R** representa un radical azúcar;

\* **n** es un número entero comprendido entre 1 y 5;

\* el radical azúcar es un derivado procedente de una aldosa o de un derivado de aldosa: o un extracto vegetal que comprende dicho compuesto de fórmula (IV), seleccionado entre los extractos de plantas siguientes: *Abelia grandiflora*, *Adenorandia kalbreyeri*, *Adina polycephala*, *Aeginetia indica* var. *gracilis*, *Asperula* sp, *Asystasia bella*, *Aucuba japonica*, *Avicennia marina*, *Bartsia trixago*, *Buddleja Americana*, *Buddleja crispa*, *Buddleja japonica*, *Canthium schimperianum*, *Castilleja wightii*, *Chaenorhinum minus*, *Clerodendrum serratum*, *Coprosma* sp, *Cornus officinalis*, *Craibiodendron henryi*, *Cremaspora triflora*, *Crucianella* sp, *Daphniphyllum calycinum*, *Daphniphyllum humile*, *Daphniphyllum macropodum*, *Eremostachys glabra*, *Escallonia* sp, *Eucommia ulmoides*, *Feretia apodanthera*, *Galium humifusum*, *Galium verum*, *Gardenia jasminoïdes*, *Garrya elliptica*, *Globularia dumulosa*, *Hedyotis corymbosa*, *Hygrophila difformis*, *Ixeris chinensis*, *Lamiastrum galeobdolon* (*Lamium galeobdolon*), *Lamiophlomis rotata* (*Phlomis rotata*), *Leonotis nepetaefolia*, *Linaria* sp, *Morinda coreia*, *Mussaenda pubescens*, *Nepeta cilicia*, *Nepeta nuda* ssp. *Albiflora*, *Odeontites verna*, *Oldenlandia corymbosa*, *Paederia scandens*, *Pedicularis chinensis*, *Pedicularis condensata*, *Pedicularis dolichocymba*, *Penstemon confertus*, *Penstemon deustus*, *Penstemon richardsonii*, *Penstemon serrulatus*, *Pithecoctenium crucigerum*, *Plantago alpina*, *Plantago carinata*, *Plantago lagopus*, *Plantago lanceolata*, *Plantago subulata*, *Premna barbata*, *Randia dumetorum*, *Rhododendron latoucheae*, *Rothmannia withfieldii*, *Rubia peregrina*, *Rubia tinctorum*, *Saprosma scortechinii*, *Scrophularia korainensis*, *Scrophularia lepidota*, *Scrophularia ningpoensis*, *Scyphiphora hidrophyllacea*, *Swida controversa*, *Syringa vulgaris*, *Tarenna kotoensis*, *Tecoma heptaphylla*, *Thevetia gaumeri*, *Thevetia peruviana*, *Verbascum laxum*, *Verbascum nigrum*, *Verbascum phlomoïdes*, *Verbascum salviifolium*, *Verbascum sinuatum*, *Verbascum thapsus*, *Verbascum undulatum*, *Veronica derwentiana*, *Vitex nigrum*, *Wendlandia formosana*, preferiblemente *Gardenia jasminoïdes* y sus mezclas.

Preferentemente, los compuestos de fórmula (IV) son tales que, tomados juntos o por separado:

- **R<sub>1</sub>** representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroximetilo; un grupo hidroxicarbonilo, un grupo metoxicarbonilo, un grupo etoxicarbonilo;

- **R<sub>2</sub>** representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo;

- **R<sub>3</sub>** idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-butiloxi;

- **R** representa un radical procedente de una aldosa de C<sub>6</sub>, como la alosa, la altrosa, la galactosa, la glucosa, la gulosa, la idosa, la manosa, la talosa, y preferentemente la glucosa. En lo que se refiere a los derivados de aldosa, se prefieren los derivados desoxi, como la ramnosa, así como los diholósidos, en particular la maltosa; conforme a un modo de realización aún más particular de la invención, R representa un radical procedente de la glucosa, de la ramnosa, de la maltosa, y preferentemente procedente de la glucosa.



Conforme a un modo de realización particular de la invención, el compuesto de fórmula (IV) es el geniposido (R<sub>1</sub> representa un grupo metoxicarbonilo) o el ácido genoposídico o una de sus sales (R<sub>1</sub> representa un grupo hidroxycarbonilo en forma ácida o salificada).

5 Los compuestos de fórmula (IV) se encuentran en general en unos extractos vegetales que provienen de las plantas siguientes: *Abelia grandiflora*, *Adenorandia kalbreyeri*, *Adina polycephala*, *Aeginetia indica* var. *gracilis*, *Asperula* sp, *Asystasia bella*, *Aucuba japonica*, *Avicennia marina*, *Bartsia trixago*, *Buddleja Americana*, *Buddleja crispa*, *Buddleja japonica*, *Canthium schimperianum*, *Castilleja wightii*, *Chaenorrhinum minus*, *Clerodendrum serratum*, *Coprosma* sp, *Cornus officinalis*, *Craibiodendron henryi*, *Cremaspora triflora*, *Crucianella* sp, *Daphniphyllum calycinum*,  
 10 *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*,  
 15 *Penstemon deustus*, *Penstemon richardsonii*, *Penstemon serrulatus*, *Pithecoctenium crucigerum*, *Plantago alpina*, *Plantago carinata*, *Plantago lagopus*, *Plantago lanceolata*, *Plantago subulata*, *Premna barbata*, *Randia dumetorum*, *Rhododendron latoucheae*, *Rothmannia withfieldii*, *Rubia peregrina*, *Rubia tinctorum*, *Saprosma scortechinii*, *Scrophularia korainensis*, *Scrophularia lepidota*, *Scrophularia ningpoensis*, *Scyphiphora hydrophyllacea*, *Swida controversa*, *Syringa vulgaris*, *Tarenna kotoensis*, *Tecoma heptaphylla*, *Thevetia gaumeri*, *Thevetia peruviana*, *Verbascum laxum*, *Verbascum nigrum*, *Verbascum phlomoides*, *Verbascum salviifolium*, *Verbascum sinuatum*, *Verbascum thapsus*, *Verbascum undulatum*, *Veronica derwentiana*, *Vitex nigrum*, *Wendlandia formosana*.

Preferentemente, el extracto vegetal utilizado es la *Gardenia jasminoïdes*.

25 Cabe señalar que por extracto, se designan jugos o polvos obtenidos por una o varias operaciones de extracción, de enriquecimiento, de concentración y eventualmente de secado, a partir de sustancias naturales vegetales.

Estos compuestos de fórmula (IV) se extraen de los vegetales de manera conocida en sí.

30 Así, en el caso de las partes aéreas, éstas se lavan si es necesario, se trituran y después se ponen en maceración en un disolvente adecuado, en particular el etanol o el agua, y después se filtran, se concentran y eventualmente se secan.

35 En el caso más particular de los frutos, éstos se congelan eventualmente, se lavan con agua para eliminar las impurezas presentes. Eventualmente, se pueden esterilizar, en particular con una solución que comprende etanol y cloro.

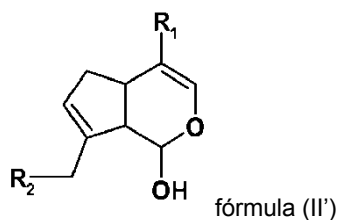
40 Para la extracción propiamente dicha, los frutos se descongelan si es necesario y se presan por ejemplo mediante una prensa hidráulica especialmente adecuada.

El jugo recuperado puede después, llegado el caso, ser objeto de una etapa de concentración y de secado.

45 En el caso de la *Gardenia Jasminoïdes*, existen extractos comerciales que presentan contenidos variados del compuesto de la fórmula (IV).

El contenido de compuesto de la fórmula (IV) en el extracto seco varía del 0,1 al 70% en peso.

50 Preferentemente, el compuesto (I) de la invención procede de los compuestos de la fórmula (II) tal como se ha definido anteriormente y en particular de la (II') así como sus sales del ácido mineral u orgánico, sus isómeros ópticos y geométricos, sus tautómeros y sus solvatos:



55 fórmulas (II') en la que:

\* R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo aldehído; un grupo -C(O)-O-R<sub>4</sub> en el que R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), lineal o ramificado preferentemente de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; preferentemente un grupo -

C(O)-O-R<sub>4</sub> con R<sub>4</sub> tal como se ha definido anteriormente o más particularmente con R<sub>4</sub> representando un átomo de hidrógeno, un radical metilo;

\* R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical glucosa; preferentemente un radical hidroxilo.

### **Compuesto nucleófilo: las aminas**

Según un modo de realización particular de la invención el procedimiento de coloración utiliza también en la misma composición (**A**) o en otra composición al menos un compuesto nucleófilo seleccionado entre las aminas naturales o no.

Conforme a un modo de realización de la invención, una composición realizada en el procedimiento de coloración puede comprender al menos una amina primaria, secundaria o sus sales de adición, amoniaco, hidroxilamina, o sus mezclas, preferentemente al menos una amina primaria o sus sales de adición, amoniaco, hidroxilamina, o poliamina.

De manera general, las sales de adición de estos compuestos aminados utilizables en el ámbito de la invención se seleccionan en particular entre las sales de adición con un ácido tales como los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los dodecibencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos, preferentemente los clorhidratos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los fosfatos, los lactatos.

En particular, la o las aminas primarias o secundarias, utilizables en el ámbito de la invención, se seleccionan entre las aminas de fórmula (**V**) que se detallará a continuación, los polímeros aminados, las bases púricas, así como sus sales de adición, y sus combinaciones.

En particular, la fórmula (**V**) es la siguiente:



Fórmula (**V**) en la que R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, representan independientemente la una de la otra

\* un átomo de hidrógeno

\* un radical hidrocarbonado de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineal, ramificado y/o cíclico, saturado y/o insaturado, aromático o no, que puede contener de 1 a 5 dobles enlaces carbono-carbono y/o eventualmente sustituido, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o por uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo o grupo que comprende al menos un heteroátomo (preferentemente seleccionado entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, C=O, C=S, S(O), S(O)<sub>2</sub> o sus combinaciones); pudiendo dichos radicales R'<sub>7</sub> y R'<sub>8</sub> hidrocarbonados formar eventualmente, con el átomo de nitrógeno al que cada uno está enlazado, un heterociclo de 5 o 7 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, eventualmente aromático, eventualmente condensado a un núcleo aromático o heteroaromático de 6 miembros, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno; no comprendiendo el radical hidrocarbonado función nitro, nitroso, peroxo o diazo.

Los compuestos de fórmula (**V**) no son ventajosamente unas bases de oxidación no unos acopladores de oxidación, empleados en la coloración de las fibras queratínicas.

Entre los grupos presentes como sustituyentes de los grupos hidrocarbonados, heterocíclicos, se pueden citar los grupos:

carboxílico, sulfónico, fosfónico, en forma ácida o salificada,

hidroxilo, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-carbonilo,

alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sulfonato, alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-fosfonato,

trialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sililo, trialcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silanilo,

amino, (di)alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino, tri-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amonio,

tiol, alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio,

aminosulfonilo, (di-)alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminosulfonilo,

aminocarbonilo, (di-)alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo,

alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino,

guanidina,

5 ureído (R<sub>2</sub>N-C(O)-N(R')-) en el que los radicales R y R', independientemente los unos de los otros, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sulfonamino;

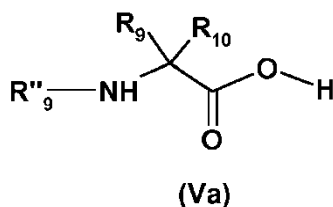
fenilo, indolilo, pirolinilo, imidazolilo eventualmente sustituido con uno o varios alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, hidroxilo.

10 Preferentemente, los grupos presentes como sustituyentes se seleccionan entre los grupos carboxílicos, en forma ácida o salificada; hidroxilo; alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-carbonilo; tiol; alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio; amino; mono- y di- alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino; aminocarbonilo; mono- y di-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-aminocarbonilo; alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilamino; fenilo, indolilo, pirolinilo, imidazolilo eventualmente sustituido con uno o varios alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, hidroxilo.

15 En particular, la o las aminas de fórmula (V), idéntica(s) o diferente(s), comprenden de una a cinco funciones aminas primarias y/o secundarias; no comprendiendo la o las aminas enlaces N-N. Asimismo, la o las aminas de fórmula (V) no comprenden tampoco dos heteroátomos enlazados entre sí.

20 Preferentemente, el o los compuestos nucleófilos son unas aminas de fórmula (V), más particularmente seleccionadas entre los compuestos de fórmulas (Va) a (Vi), (Vi') siguientes, así como sus sales de adición:

• aminoácidos y/o derivados de fórmula general (Va):



25 Fórmula (Va) en la que:

- R<sub>9</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, preferentemnte sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, hidroxicarbonilo, tiol, alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio, amido, amino, guanidina, un radical fenilo, eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical indolilo eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical imidazolilo, un radical pirolinilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; o un radical fenilo no sustituido;

R''<sub>9</sub> representa un hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o un radical fenilo no sustituido;

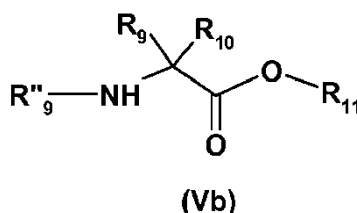
35 R<sub>10</sub> representa un hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

Pudiendo formar R''<sub>9</sub> y R<sub>9</sub>, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo a 5 o 6 miembros saturado.

40 A título de ejemplo de compuestos de fórmula (Va) y muy particularmente la asparagina, la cisteína, la glutamina, la histidina, la lisina, la metionina, la fenilalanina, la prolina, la pirrolisina, la serina, la treonina, el triptófano, la tirosina, y sus sales de adición.

45 Según otra variante, los compuestos de fórmula (Va) se seleccionan ventajosamente entre el ácido 2-amino-2-metilpropanoico; la alfa-metil-DL-fenilalanina; la D,L-alfa-(hidroximetil)alanina; la D,L-alfa-metil-metatirosina; el alfa-metil-D,L-triptófano; el diclorhidrato de D,L-alfa-metilhistidina; la L-2-metilserina; el diclorhidrato de (S)-2-metilcisteína; el ácido (S)-2-metil-2-pirrolidina carboxílico.

50 • ésteres procedentes de los aminoácidos y/o derivados de fórmula general (Vb):



fórmula (Vb) en la que:

5 -  $R_9$  representa un átomo de hidrógeno un radical alquilo de  $C_1-C_6$  lineal o ramificado, preferentemente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, hidroxicarbonilo, alcoxi ( $C_1-C_4$ )-carbonilo, tiol, alquil ( $C_1-C_4$ )-tio, amido, amino, guanidina, un radical fenilo, eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical indolilo eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical imidazolilo, un radical pirrolinilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo de  $C_1-C_2$ ; o un radical fenilo no sustituido;

-  $R''_9$  representa un hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_4$ , o un radical fenilo no sustituido;

10 -  $R_{10}$  representa un hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

- pudiendo formar  $R''_9$  y  $R_9$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros saturado;

15 -  $R_{11}$  representa:

• un radical hidrocarbonado de  $C_1-C_{18}$  lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprende eventualmente de uno a 5 dobles enlaces carbono-carbono conjugados o no, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $S(O)$ ,  $S(O)_2$  o sus combinaciones; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo;

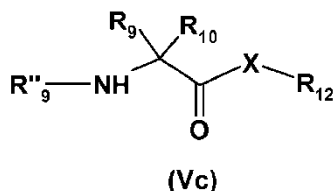
• un radical bencilo no sustituido.

25 Según una variante particular,  $R_9$  y  $R_{11}$  pueden formar eventualmente un anillo carbonado saturado de 5 miembros.

Preferentemente  $R_{11}$  representa un radical alquilo de  $C_1-C_{10}$ , lineal o ramificado eventualmente sustituido; un radical bencilo; y de manera aún más preferida, un radical alquilo de  $C_1-C_4$  lineal o ramificado eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo, preferentemente de 1 a 2 grupos hidroxilo; un radical bencilo.

30 A título de ejemplos de fórmula (Vb) se pueden citar la metoxitirosina, el carboxilato de etilpiperidina-2; el éster metílico de la D,L fenilalanina; el diclorhidrato de L-cistina dimetiléster; el éster metílico de la L-leucina; el éster metílico del ácido 2-amino-3-metil-butírico; el clorhidrato de L-fenilalanina etiléster; el clorhidrato de dietiléster del ácido L-glutámico; el clorhidrato de (S) etil-2-amino-3-metilbutanoato; el clorhidrato de éster metílico de D,L, serina; el clorhidrato de éster metílico de tirosina; el clorhidrato de éster etílico de L-cisteína; el clorhidrato de éster metílico de L-histidina; el clorhidrato de éster metílico del ácido (S)pirrolidina-2 carboxílico; el bromhidrato de 2-aminoacetato de metilo; la etilglicina; el clorhidrato de éster etílico de H-DL-alanina; el clorhidrato de éster etílico de DL tirosina; el metil-2-(fenilamino)acetato; el etilglutamato; el clorhidrato de diéster alfa, beta, terciobutílico del ácido DL aspártico; el clorhidrato de éster etílico del ácido L-alfa-aminoisocaproico; el paratolueno sulfonato de bencilglicinato; el clorhidrato de éster metílico de DL alanina; el clorhidrato de éster metílico de 5-hidroxi-DL-triptófano; el clorhidrato de éster metílico de DL-treonina; el éster terciobutílico de DL prolina; el clorhidrato de éster metílico de DL fenilalanina.

45 • **amidas y tioésteres procedentes de los aminoácidos y/o derivados de fórmula general (Vc):**



Fórmula (Vc) en la que:

50 -  $R_9$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_6$ , lineal o ramificado, preferentemente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, alcoxi( $C_1-C_4$ )carbonilo, hidroxicarbonilo, tiol, alquil ( $C_1-C_4$ )-tio, amido, amino, guanidina, un radical fenilo, eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical indolilo eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical imidazolilo, un radical pirrolinilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo de  $C_1-C_2$ ;

-  $R''_9$  representa un hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_4$  eventualmente sustituido con un radical hidroxisulfonilo;

-  $R_{10}$  representa un hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

- pudiendo formar  $R_9$  y  $R_9$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo a 5 miembros saturado;

-  $R_{12}$  representa:

5

\* un átomo de hidrógeno

\* un radical alquilo de  $C_1-C_6$ , preferentemente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, tiol, alquil ( $C_1-C_4$ )-tio, amido, amino, un radical fenilo, eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical indolilo eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical imidazolilo, un radical pirrolinilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo de  $C_1-C_2$ ;

10

-  $X$  representa un átomo de azufre o de nitrógeno.

15 Según una variante particular,  $R_9$  y  $R_{12}$  pueden formar eventualmente un anillo carbonado saturado de 5, 6, 7 miembros.

En el caso en el que  $X$  representa un átomo de nitrógeno y  $R_{12}$  representa un radical alquilo definido como anteriormente y muy particularmente un resto del aminoácido y/o su éster metílico o etílico correspondiente seleccionado entre la alanina, la arginina, la asparagina, el aspartato, la cisteína, el glutamato, la glutamina, la glicina, la histidina, la lisina, la metionina, la fenilalanina, la prolina, la pirrolisina, la serina, la treonina, el triptófano, la tirosina, la valina, la leucina, la isoleucina, el compuesto de fórmula **(Vc)** representa un dipéptido, un oligopéptido.

20

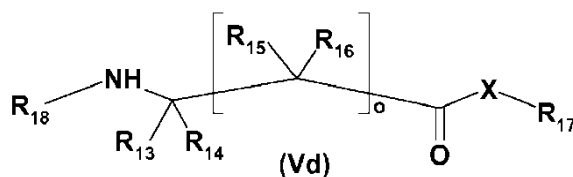
A título de ejemplos de compuestos de fórmula **(Vc)** se pueden citar el clorhidrato de 3-amino-dihidrotiofen-2-ona; la tiolactona de DL homocisteína; la DL-leucil-DL-alanina, el aspartamo; la (S)-pirrolidina 2 carboxamida; el ácido [N-(acétamido)]2-aminoetanosulfónico ;la DL-Alanil-DL-fenilalanina; el ácido 2-(2-aminoacetamido)-3-(4-hidroxifenil)propanoico; el ácido 2-(2-aminoacetilamino)-acético; el (R)-3-aminoazepan-2-ona; el clorhidrato de glicinamida; el clorhidrato de amida de L-Leucina; el 2-aminopropanodiamida; el ácido 2-(2-amino-3-metilbutanamido)-propanoico; la L-tirosil-L-alanina; la L-valil-L-fenilalanina; el sarcosil-L-fenilalanina; el L-tiroil-beta-alanina; la glicil-L-prolina; la glicil-DL-valina; la 2-aminomalonamida; el clorhidrato de L-metionamida; la 2-amino-3-metilbutanamida; el clorhidrato de D-alaninamida; el bromhidrato de L-tirosinamida; la amida del ácido aspártico; el clorhidrato de amida de L-tirosina; el diclorhidrato de amida de L-arginina; el diclorhidrato de amida de lisina; el clorhidrato de amida de treonina; el clorhidrato de amida de isoleucina; el diclorhidrato de amida de histidina; el clorhidrato de amida de DL, alanina; la 2-amino-3-(4-hidroxi-fenil)-propionamida; el clorhidrato de DL-triptofanamida; el acetato de N-hidroxi-L-arginina (H-ARG-NH<sub>2</sub> 2AcOH); el clorhidrato de amida de asparagina; el clorhidrato de diamida alfa,gamma del ácido L-glutámico; la amida de D-fenilalanina; el clorhidrato de D-leucinamida; el ácido L-glutámico alfa-amida; la L-metionina-amida; el diclorhidrato de L-cistina bisamida; el acetato de glicinamida; el diclorhidrato de amida de D-lisina; la glicinamida; el clorhidrato del éster gamma-metílico de la L-isoglutamina; el diclorhidrato de amida de D-arginina; la 2 carboxamida de (S) pirrolidina; el clorhidrato de prolilhistamina.

30

35

40

• Compuestos aminados de fórmula general **(Vd)**:



45 Fórmula **(Vd)** en la que:

-  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  representan independientemente los unos de los otros:

\* un átomo hidrógeno

50

\* un radical hidrocarbonado de  $C_1-C_{20}$ , lineal, ramificado y/o cíclico, saturado y/o insaturado, que puede contener de 1 a 5 dobles enlaces carbono-carbono, eventualmente aromático, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, C=O, C=S, S(O), S(O)<sub>2</sub> o sus combinaciones, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o alcoxi de  $C_1-C_2$ , pudiendo dichos radicales alquilo  $R_{13}$  y  $R_{14}$  o  $R_{14}$  y  $R_{15}$  o  $R_{15}$  y  $R_{16}$  formar eventualmente, con el átomo de carbono al que cada uno está unido, un heterociclo de 5 o 7 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente aromático, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo; más particularmente un radical alquilo de  $C_1-C_{10}$ , eventualmente sustituido; y preferentemente, un radical alquilo de  $C_1-C_8$  lineal o ramificado eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo, preferentemente de 1

60

a 2 grupos hidroxilo, un radical hidroxicarbonilo, un radical ureido, un radical alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo; un radical fenilo no sustituido;

- X representa un átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre.

5

- R<sub>17</sub> representa:

\* un átomo hidrógeno

10 \* un radical hidrocarbonado de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprende eventualmente de uno a 5 dobles enlaces carbono-carbono conjugados o no, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, C=O, C=S, S(O), S(O)<sub>2</sub> o sus combinaciones; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo; más particularmente R<sub>17</sub> representa un hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, lineal o ramificado, eventualmente sustituido; y preferentemente, un hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo, preferentemente de 1 a 2 grupos hidroxilo;

15

- R<sub>18</sub> representa:

20

\* un átomo de hidrógeno

25 \* un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, CO, C=S, SO, SO<sub>2</sub> o sus combinaciones, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo,

30

- o es un número entero comprendido, inclusive, entre 0 y 5.

35

Según otra variante de la invención, los radicales R<sub>16</sub> y R<sub>17</sub> pueden formar eventualmente con el átomo de carbono para R<sub>16</sub> y el átomo X para el radical R<sub>17</sub> al que cada uno está unido, un heterociclo de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente aromático, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno.

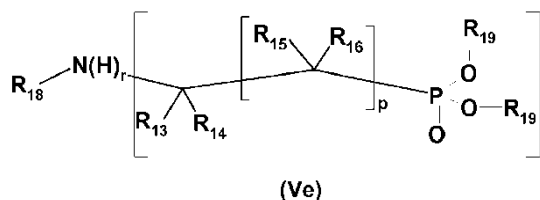
40

Según otra variante de la invención, los radicales R<sub>18</sub> y R<sub>15</sub> pueden formar eventualmente, con el átomo de nitrógeno para R<sub>18</sub> y el átomo de carbono para el radical R<sub>15</sub> al que cada uno está unido, un heterociclo de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente aromático, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno.

45

A título de ejemplos de compuestos de fórmula (Vd), se pueden citar el clorhidrato de amida del ácido L-2-aminohexanoico; la amida de L-fenilalanina; el ácido (S)(+)aminosuccínico; el ácido (R)-2-(metilamino)succínico; el nipecotato de etilo; el ácido carboxílico 3-piperidina; la 3-fenil-beta-alanina; el etil-3-aminobutirato; la 2-carboxietilamina; el ácido DL beta-amino adípico; el clorhidrato de éster etílico de beta-alanina; el éster etílico del ácido 3-amino-3-ureido-N-butírico; el clorhidrato de dimetil (S)-aminosuccinato; el clorhidrato de éster metílico de beta L-alanina; la 4-carboxietoxipiperidina; el ácido 4-aminobutírico; el ácido DL-beta-amino adípico; el clorhidrato de 4-(metilamino)butírico; el clorhidrato de etil-gamma-aminobutirato; la hexahidronicotinamida; el 4-carboxamida piperidina; la 3-carbamoil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina.

50 • **Compuestos aminados de fórmula general (Ve):**



Fórmula (Ve) en la que:

55

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> y R<sub>18</sub> tienen el mismo significado que anteriormente para la fórmula (Vd);

- R<sub>19</sub> representa:

60 \* un átomo de hidrógeno,

\* un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, C=O, C=S, S(O), S(O)<sub>2</sub> o sus combinaciones, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo,

- **p** es un número entero comprendido, inclusive, entre 0 y 7;

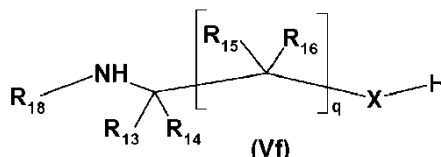
- **u** es un número entero igual a 1 o 2, entendiéndose que cuando u vale 2 entonces el radical R<sub>18</sub> representa un átomo de hidrógeno,

- **r** vale 0 o 1, entendiéndose que cuando u vale 1 entonces r vale 1 y cuando u vale 2, entonces r vale 0;

Según otra variante de la invención, los radicales R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> pueden formar eventualmente, con el átomo de carbono para R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub>, al que estos sustituyentes están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros, saturado.

A título de ejemplos de compuestos (**Ve**) se pueden citar los ácidos siguientes, sus enantiómeros si existen, así como sus sales, sus hidratos: (1-aminoetil)fosfónico, (aminometil)fosfónico, (1-aminoetil-1-ciclohexil)fosfónico, (1-aminopropil)fosfónico, (1-aminobutil)-fosfónico, imino-bis(metilfosfónico), (1-amino-2-metilpropil)-fosfónico, (1-amino-2-feniletil)fosfónico, (1-amino-1-metiletil)-fosfónico, (1-amino-3-metilbutil)fosfónico, 1-amino-bencilfosfónico, 1-amino hexilfosfónico, dietil(aminooetil)fosfónico (en particular sal oxalato), tetraetil(aminometil)bisfosfónico (en particular sus sales), (1-amino-2,2-dimetilpropil)fosfónico, N-metil aminometil fosfónico, (1-aminopentil)fosfónico, (1-amino-2-metilbutil)fosfónico, (1-aminooctil)fosfónico, (1-amino-1-metilpropil)fosfónico, (1-amino-1,2- dimetilpropil) fosfónico, (1-amino-1,3-dimetilbutil)fosfónico, (1-amino-1-metilbutil)fosfónico, (1-amino-1-ciclopentil)fosfónico, (1-amino-hidroxycarbonil)propilfosfónico, (1-amino-1-metiletil)fosfónico, 1-amino-2-metil-butilfosfónico, 1-fosfono-2-feniletilamina, (aminometil)fosfónico, 3-aminopropilfosfónico, 2-amino-2-metil-4-fosfonobutanoico y sus ésteres etílicos, (dietil(3-aminopropil)fosfónico (en particular sal oxalato), 3-(N-hidroxi-amino)propil fosfónico, 2-amino-2-metil-4-fosfonobutírico, dietiléster de (3-aminopropil)fosfónico, 2-amino-4-fosfonobutírico, 2-aminoetilfosfónico, 2-amino-3-fosfonopropiónico, dietiléster de (2-aminoetil)fosfónico, dietil(2-aminoetil)fosfónico, (2-((2-pirrolidinilcarbonil)amino)etil) fosfónico, el dietiléster de (2-amino-1-metil-2-fenil)etil fosfónico, el dietiléster de (2-amino-2-fenil)etil fosfónico, o sus mezclas.

• **Compuestos aminados de fórmula general (Vf):**



Fórmula (**Vf**) en la que:

- **R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>** y **R<sub>18</sub>** tienen el mismo significado que anteriormente; Además, los radicales **R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>** y **R<sub>16</sub>** independientemente los unos de los otros pueden también representar un radical hidroxilo, un radical alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo, un radical carboxaldehído, un alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>);

- **q** es un número entero comprendido, inclusive, entre 1 y 18;

- **X** representa, un átomo de oxígeno, o de azufre, un grupo metileno eventualmente sustituido con un radical hidroxilo;

- entendiéndose que cuando **X** representa un átomo de oxígeno, entonces **R<sub>18</sub>** forma un anillo de 5 o 6 miembros eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo(metilo), preferentemente de 1 a 4 grupos hidroxilo(metilo).

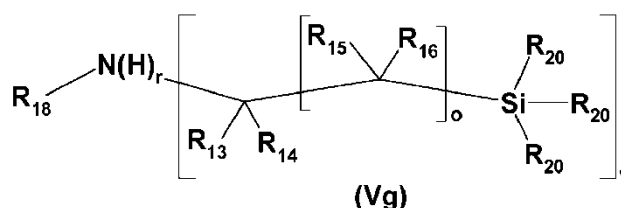
Según otra variante de la invención, los radicales R<sub>16</sub> y R<sub>18</sub> o R<sub>13</sub> y R<sub>18</sub> pueden formar eventualmente, con el átomo de carbono para R<sub>16</sub> (o para R<sub>13</sub>) y el átomo de nitrógeno para el radical R<sub>18</sub> al que cada uno están unido, un heterociclo de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente aromático, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno.

Según otra variante de la invención, la amina de fórmula (**Vf**) puede ser un β-aminoalcohol que proviene de la reducción de la función ácido o éster en alcohol de uno de los veinte aminoácidos esterificados o no.

A título de ejemplos de compuestos (**Vf**) se pueden citar los compuestos siguientes, sus enantiómeros si existen, así como sus sales, sus hidratos: isopropanolamina, isopropilamina, metiletanolamina, metilglucamina, estearamina, tromatamina, prometazina, 1,3-Dimetilpentilamina, octodrina, espermidina, teanina, octamilamina, 2-amino-1-fenil-

propano-1,3-diol, 1,3-dihidroxi-2-amino-2-metilpropano, 2-amino-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol tris, 2-amino-1,3-dihidroxi-2-etilpropano, 2-amino-3-metilbutan-1-ol, 2-amino-2-metilpropan-1-ol, fenilglicinol, alcohol 2-aminopropilo, 2-hidroxietilamina, 2-aminohecan-1-ol, 1-amino-1-ciclopentanometanol, histidinol, 2-amino-3-(3-indolil)propanol, 3-(4-hidroxifenil)-2-amino-1-propanol, beta-aminoisobutanol, 2-amino-1-propanol, 2-amino-1,3-propanodiol, 2-amino-4-metil-1-pentanol, 1-butanol-2-amino-3-metil, beta-amino bencenopropanol, 2-aminopropan-1-ol, 2-amino-1-butanol, 2-amino-4-metilpetan-1-ol, 3-aminopropanotiol, 2-amino-4-mercaptobutanoato de etilo, 6-hidroxihexilamina, beta-D-galactopiranosilamina, B-D-glucopiranosilamina, 1-amino-2,5-anhidro-D-manitol, 1-amino-1-deosi-D-fructosa, D-glucosamina, 2-pirrolidinametanol, 1-amino-2,3-dihidroxiopropano, 3-propanolamina, 3-[(2-hidroxietil)amino]propan-1-ol, di-beta-hidroetilamina, bis(3-hidroxipropil)amina, N-2'-aminoetil-N-propanolamina, alcohol 4-amino-N-butilo, 3-amino-3-deoxi-A-D-mannopiranosido de metilo, N-butil-4-hidroxibutilamina, 4-amino-4-(3-hidroxipropil)-1,7-heptanediol, 1-hexilamina, 1-octilamina, 1-nonilamina, 1-decilamina, laurilamina, 1-tetradecilamina, 1-hexadecilamina, el ácido 3-amino-2-hidroxiopropiónico, el ácido 3-amino-2-hidroxi-4-fenilbutanoico, el ácido 4-amino-3-hidroxibutírico, el 4-hidroxi-2-pirrolidinacarboxilato de etilo y sus mezclas.

15 • **Compuestos aminados de fórmula general (Vg):**

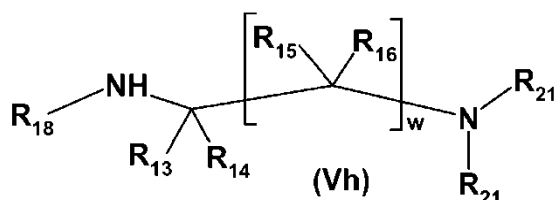


Fórmula (Vg) en la que:

- 20 -  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$ ,  $\text{R}_{16}$  y  $\text{R}_{18}$  tienen el mismo significado que anteriormente;
- $\text{R}_{20}$  representa
- 25 \* un radical alquilo lineal de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$
- \*un radical alcoxi lineal de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$
- 30 -  $o$  es un número entero comprendido, inclusive, entre 0 y 5;
- $v$  es un número entero que vale 1 o 2, entendiéndose que cuando  $v$  vale 2 entonces  $\text{R}_{18}$  representa un hidrógeno;
- $r$  vale 0 o 1, entendiéndose que cuando  $v$  vale 1 entonces  $r$  vale 1 y cuando  $v$  vale 2, entonces  $r$  vale 0.

35 A título de ejemplos de compuestos (Vg) se pueden citar los aminopropiltrióxosilano, (aminometil)trimetilsilano, 2-(trimetilsilil)etanamina, 3-(trimetilsilil)propan-1-amina, 4-(trietoxisilil)butan-1-amina, N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina, 3-(trimetoxisilil)propilamina, 3-trietoxisilil-1-propanamina, (3-metilaminopropil)trimetoxisilano, y sus mezclas.

40 • **Compuestos aminados de fórmula general (Vh):**



Fórmula (Vh) en la que:

- 45 -  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$ ,  $\text{R}_{16}$  y  $\text{R}_{18}$  tienen el mismo significado que anteriormente. Además, los radicales  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  y  $\text{R}_{16}$ , independientemente los unos de los otros pueden también representar un radical hidróxi, un radical alcoxi ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ), carbonilo, un radical carboxaldehído, un radical alcoxi ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ );
- 50 -  $\text{R}_{21}$  y  $\text{R}_{22}$  representan independientemente la una de la otra:
- \* un átomo de hidrógeno,



\* un radical hidrocarbonado de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineal, ramificado y/o cíclico, saturado y/o insaturado, que puede contener de 1 a 5 dobles enlaces carbono-carbono, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, C=O, C=S, S(O), S(O)<sub>2</sub> o sus combinaciones, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, más particularmente un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, eventualmente sustituido; y preferentemente, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo, preferentemente de 1 a 2 grupos hidroxilo;

- pudiendo formar **R**<sub>21</sub> y **R**<sub>22</sub> eventualmente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 7 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente aromático, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo,

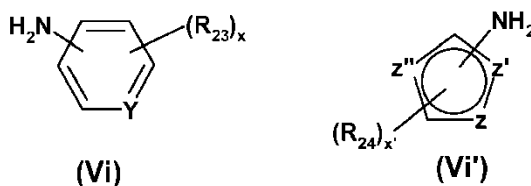
- w es un número entero comprendido entre 1 y 10.

Según otra variante de la invención, los radicales alquilo **R**<sub>16</sub> y **R**<sub>21</sub> pueden formar eventualmente, con el átomo de carbono para **R**<sub>16</sub> y el átomo de nitrógeno para el radical **R**<sub>21</sub> al que cada uno está unido, un heterociclo de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente aromático, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno.

Según otra variante de la invención, los radicales alquilo **R**<sub>18</sub> y **R**<sub>21</sub> pueden formar eventualmente, con el primer átomo de nitrógeno para **R**<sub>18</sub> y el último átomo de nitrógeno para el radical **R**<sub>21</sub> al que cada uno está unido, un heterociclo que comprende de 5 a 14 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente aromático, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno.

Entre los compuestos de fórmula (**Vh**) se pueden citar en particular las aminas siguientes, sus enantiómeros si existen, así como sus sales, sus hidratos: gerontina, N-[3-aminopropil]-1,4-butano-diamina, 1,4-butanodiamina, 4-(etilamino)-N-butilamina, 2-[3-(2-hidroxi-1,1-bis-hidroximetil-etilamino)-propilamino]-2-hidroximetil-propano-1,3-diol, 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, 1,4-diazacicloheptano, 1,3-diamino-2-hidroxiopropano, N,N'-bis(2-aminoetil)propano-1,3-diamina, 3-metilaminopropilamina, 1,3-bis aminopropano, N,N'-dimetiltrimetilenodiamina, 2,2-dimetiltrimetilenodiamina, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano, N-(2-hidroxi-etil)-1,3-diaminopropano, N-(2-hidroxi-etil)-1,3-diaminopropano, cistamina, 1,5 diaminopentano, 1,6-diaminohexano, lauraminopropilamina, 2-metilheptilamina (2-(N-metil)heptilamina), etilenodiamina, N,N-bis (2-hidroxi-etil)etilenodiamina, 3-amino-alanina, ácido piperazina-2-carboxílico, beta-N-metilamino-alanina, éster metílico del ácido piperazina-2-carboxílico, 3-amino-prolinato de etilo, el ácido 2,4-diamino-N-butírico, la N-[3-(trimetoxisilil)propil]etileno diamina o sus mezclas.

• **Compuestos aminados de fórmula general (Vi) y/o (Vi')**:



Fórmulas (**Vi**) y/o (**Vi'**) en la que:

- **R**<sub>23</sub> y **R**<sub>24</sub> representan independientemente la una de la otra:

\* un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, eventualmente sustituido, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o por uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, C(O), S(O), S(O)<sub>2</sub> o sus combinaciones; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo;

\* un radical alquilcarbonilo (R-C(O)-) en el que R representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

\* un radical alquilsulfonilo (R-S(O)<sub>2</sub>-) en el que R representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

\* un radical (di-)(alquil)aminosulfonilo (R<sub>2</sub>N-S(O)<sub>2</sub>-) en el que los radicales R independientemente representan un hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

\* un radical (di-)(alquil) aminocarbonilo (R<sub>2</sub>N-C(O)-) en el que los radicales R independientemente representan un hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

\* un átomo de halógeno seleccionado preferentemente entre el bromo, el cloro o el flúor;

\* un grupo alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

5 \* un grupo (poli)hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

\* un grupo hidroxicarbonilo o carboxi (HO-C(O)-)

10 \* un grupo alcóxicarbonilo (R-O-C(O)-) en el que R representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

\* un grupo alquilcarbonilamino (R-C(O)-NR'-) en el que el radical R representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y el radical R' representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

15 \* un radical alquilsulfonilo (R-S(O)<sub>2</sub>-) en el que el radical R representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- Y representa un átomo de carbono o de nitrógeno;

20 - z, z', z'' representan independientemente los unos de los otros un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno o un átomo de nitrógeno sustituido con un hidrógeno;

- x es un número entero comprendido entre 0 y 2; cuando x es inferior a 2, el o los átomos de carbono no sustituidos llevan un átomo de hidrógeno;

25 - x' es un número entero igual a 0 o 1; cuando x' es inferior a 1, el o los átomos de carbono no sustituidos llevan un átomo de hidrógeno.

Entre los compuestos de fórmula (Vi) y/o (Vi'), se pueden citar en particular los compuestos listados a continuación, sus enantiómeros si existen, así como sus sales, sus hidratos alfa-piridilamina, 2-amino-3-hidroxipiridina, ácido 2-amino-nicotínico, 2-amino-3-metilpiridina, 6-metoxi-3-piridilamina, 3-aminopiridina, 3-amino-4-piridinilamina, 2,5-aminopiridina, gamma-piridilamina, 2,3-dimetilpiridina-4-amina, ácido amino(4-) salicílico, benzoato de metilpara-amino, benzocaína, ácido aminobenzoico, ácido 4-amino-M-anísico, ácido 4-amino-3-hidroxi-benzoico, éster metílico del ácido 3,4-diaminobenzoico, ácido metil 4-amino-3-metoxibencenocarboxílico, ácido 2-aminoanisol-4-carboxílico, ácido 3-amino-4-hidroxienzoico, el éster etílico del ácido 3-aminobenzoico, 1-amino-3-carboxibenceno, el éster metílico del ácido 2-aminobenzoico, antranilato de etilo, 1H-pirazol-3-ilamina, 3-amino-4-carbetoxi-1H-pirazol, 5-amino-1-etil-pirazol, 1H-benzoimidazol-2-amina, 2-imidazolamina, 1-metilbenzoimidazol-2-amina, y sus mezclas.

Se pueden utilizar también las aminas siguientes, en forma de sales o no, lauroiltlenadiamina, octopamina, oleamina, palmitamina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-amino-4,5-dimetiltiazol, hexetidina, mecamilamina, tranilcipromina, triamtereno, metil[2-(3-trimetoxisililpropilamino)-etilamino], bis(trietoxisililpropil)amina, N1-(3-(trimetoxisilil)propil)hexano-1,6-diamina, dietileno triaminopropil trimetoxi silano, N-(3-trietoxisililpropil)etileno diamina, N-(3-trimetoxisililetil)etilenodiamina.

Según otra variante de la invención, el compuesto nucleófilo se selecciona entre los polímeros aminados, así como sus sales de adición.

Se entiende por polímero aminado unas macromoléculas de peso molecular más o menos elevado que posee una o varias funciones aminas primarias o secundarias. Por "polímero", se entiende un compuesto que comprende al menos 5 unidades de repetición enlazadas por unos enlaces covalentes.

El polímero aminado puede sintetizarse:

- por unas reacciones radicalares (poliacrilatos, polimetacrilatos, polivinilos, etc.),

55 - por unas reacciones de condensación (poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliuretanos, polidimetilsiloxanos, polipéptidos, etc.)

- por unas reacciones de abertura de anillo (poliésteres, etc.).

60 Puede ser de origen natural, modificado químicamente o no, como por ejemplo los polisacáridos (celulosa, dextrano, quitosano, guar y sus derivados aminados o tiolados,

Los polímeros pueden presentarse en cualquier tipo de topología, cadena lineal, ramificada, en estrella o hiperramificada (como los dendrímeros por ejemplo), cadenas secuenciadas, estadísticas o alternadas.

Los grupos químicos pueden estar naturalmente presentes en la cadena polimérica, en final de cadena, injertados a lo largo de la cadena principal o de las cadenas secundarias, sobre las ramificaciones de los polímeros en estrella o hiperramificados.

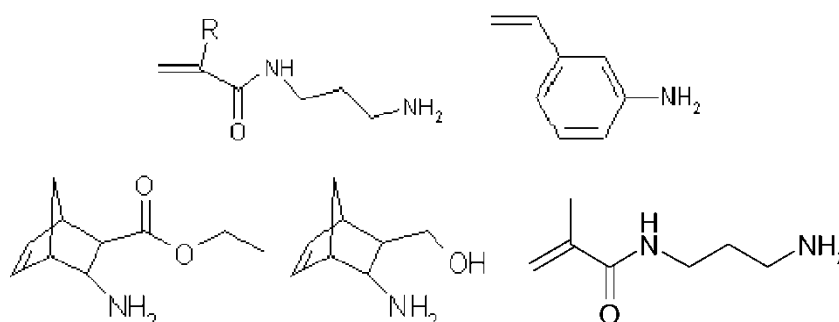
5 Se prefiere muy particularmente:

1/ los poliaminoácidos que presentan unos grupos hidroxil OH, amino NH<sub>2</sub>, tiol SH o carboxi C(O)-OH libres, por ejemplo la polilisina;

10 2/ los polisacáridos naturales o modificados que presentan unas funciones NH<sub>2</sub> o SH;

3/ las siliconas aminadas;

15 4/ los polímeros sintéticos con funciones NH<sub>2</sub> o SH, en particular los polivinílicos vinílicos sustituidos por una función amina y los polímeros realizados a partir de los monómeros comerciales, así como sus sales de ácido minerales u orgánicos, siguientes:



20 y en particular entre la polilisina; el quitosano; las aminas polietoxiladas, tales como las carboxiPEG8 amina, carboxiPEG12 amina, carboxiPEG24 aminado; o sus combinaciones.

25 Según otra variante de la invención, la o las aminas se seleccionan entre las bases púricas, en particular seleccionadas entre la adenina, la adenosina, la guanina, la guanosina G, la timina, la timidina T, el uracilo, la uridina U, la citosina, la citidina C, sus sales de adición, y sus combinaciones.

Se saldría del ámbito de la invención combinando varias de estas variantes.

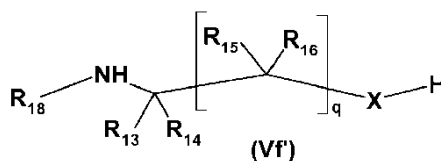
30 Preferentemente, si la composición o el procedimiento utilizan una o varias aminas, estas últimas se seleccionan entre el amoníaco, los compuestos de las fórmulas **(Va)**, **(Vb)**, **(Vc)**, **(Ve)**, **(Vf)**, **(Vg)** en particular cuando **R<sub>20</sub>** representa un grupo alcoxi lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, **(Vi')**, o sus mezclas.

35 Más particularmente la composición comprende una o varias aminas primarias o secundarias, el amoníaco, o las hidroxilaminas, tales como se han definido anteriormente y sus contenidos que representan, en la composición, entre el 0,001 y el 65% en peso; y preferentemente entre el 0,001 y el 30% en peso, con respecto al peso de la composición.

40 Según un modo particularmente preferido de la invención dicho o dichos precursores de fórmula **(I)** se obtienen por reacción entre:

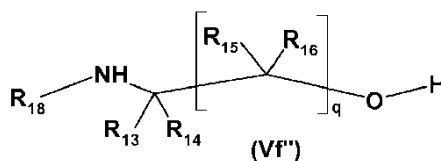
- al menos un iridoide no glicosilado de fórmula **(II)** o **(IV)** tal como se ha definido anteriormente, más particularmente el iridoide no glicosilado es de fórmula **(II)** o **(II')** tal como se ha definido anteriormente; y

45 - al menos un compuesto nucleófilo seleccionado entre las aminas de fórmula **(V)** tales como se definen a continuación, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se definen a continuación, preferentemente dicha amina es un aminoalcohol o aminotiol, y en particular un β- o γ- aminoalcohol o aminotiol, más particularmente un aminoalcohol o aminotiol, y en particular un β- o γ- aminoalcohol o aminotiol de fórmula **(Vf)** o **(Vf')** tales como se definen a continuación, y más particularmente un aminoalcohol o aminotiol, y en particular un β- o γ- aminoalcohol o aminotiol de fórmula **(Vf')** definida a continuación



Fórmula (Vf') para la cual:

- 5 -  $R_{13}$  y  $R_{14}$  idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, ii) un grupo alquilo, lineal o ramificado, de  $C_1$ - $C_6$  eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, iii) un radical bencilo, iv) un radical hidroxicarbonilo  $-C(O)OH$ , v) un radical  $-C(O)-O$ -alquilo ( $C_1$ - $C_{12}$ ).
- 10 -  $R_{15}$  y  $R_{16}$  independientemente la una de la otra representan ii) un radical alquilo de  $C_1$ - $C_4$  lineal o ramificado, iii) un radical bencilo.
- $R_{18}$  representa un átomo de hidrógeno;
- 15 -  $X$  representa un átomo de oxígeno, o de azufre, un radical  $-NH-$ , preferentemente  $X$  representa un átomo de oxígeno;
- $q$  es tal como se ha definido anteriormente, en particular  $q$  es un número entero comprendido, inclusive, entre 1 y 10, más particularmente entre 1 y 5, preferiblemente 1 o 2.
- 20 Más preferiblemente dicho o dichos precursores de fórmula (I) se obtienen por reacción entre al menos un iridoide no glicosilado de fórmula (II) o (IV) tales como se han definido anteriormente, más particularmente el iridoide no glicosilado es de fórmula (II) o (II') tales como se han definido anteriormente; y al menos un  $\beta$ - o  $\gamma$ -aminoalcohol de fórmula (Vf'') así como sus sales de ácidos minerales u orgánicas, sus solvatos y sus isómeros ópticos:



fórmula (Vf'') para la cual:

- 30 -  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  y  $R_{16}$  representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ), preferentemente un átomo de hidrógeno;
- $R_{18}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1$ - $C_6$ ), preferentemente  $R_{18}$  representa un átomo de hidrógeno; y
- 35 -  $q$  es tal como se ha definido anteriormente, en particular  $q$  es un número entero comprendido, inclusive, entre 1 y 10, más particularmente entre 1 y 5, preferiblemente entre 1 y 3, tal como 2.

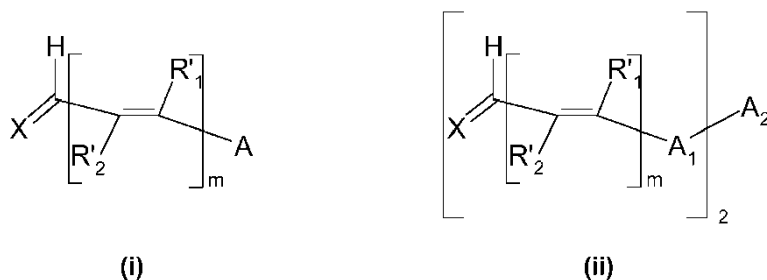
**Compuesto electrófilo: los derivados (tio)carbonilados**

40 Según un modo de realización particular, el procedimiento de coloración utiliza también en la misma composición (A) o en otra composición:

- 45 - al menos un compuesto electrófilo seleccionado entre los compuestos (tio)carbonilados, preferentemente carbonilados en particular seleccionado entre los compuestos aldehídicos, imínicos, naturales o sintéticos, (hetero)aromático o no, los compuestos nitrilos, cetónicos, dicetónicos, las hidroxicetonas.

Según un modo preferido de la invención, el o los compuestos electrófilos se seleccionan entre *los compuestos aldehídicos o imínicos*, y preferentemente se seleccionan entre los compuestos de las fórmulas siguientes (I) y (II) a continuación, sus isómeros ópticos o geométricos, sus sales del ácido orgánico o mineral, sus solvatos, así como los oligo- o polisacáridos oxidados que comprenden al menos una función aldehído o imina:

50



fórmulas (i) y (ii) en las que:

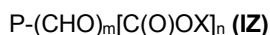
- 5 - **m** es un número entero comprendido entre 0 y 2, valiendo preferentemente 0 o 1;
- **X** representa un átomo de oxígeno, de azufre, NR<sup>n</sup><sub>1</sub> con R<sup>n</sup><sub>1</sub> representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;
- 10 - cuando **X** representa un átomo de oxígeno o de azufre, preferentemente X = O, los compuestos pueden encontrarse también:
- 15   ◦ en forma de (tio)acetal, preferentemente acetal cíclico de 5 o 6 miembros o acíclico que resulta de la condensación de un monoalcohol primario adicional (R<sup>3</sup><sub>3</sub>OH) en el que R<sup>3</sup><sub>3</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> o un diol 1,2 o 1,3 simétrico que presenta una cadena alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>;
- en forma de (tio)hemiacetal, preferentemente acetal, que resulta de la condensación de un grupo hidroxilo presente sobre A o A<sub>1</sub> cuando A o A<sub>1</sub> representan un radical alquilo y cuando n vale 0;
- 20 - **R**'<sub>1</sub> y **R**'<sub>2</sub>, independientemente la una de la otra, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal no sustituido;
- **A** representa un radical monovalente y **A**<sub>1</sub> representa un radical divalente seleccionado entre:
- 25 \* un grupo hidroxicarbonilo (-C(O)-OH):
- \* un grupo arilo preferentemente de C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con al menos un grupo seleccionado entre:
- 30 - un grupo hidroxilo,
- un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- 35 - un radical arilo-etilenilo, estando el grupo arilo en C<sub>6</sub> y eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,
- un grupo -C(O)-OR'<sub>4</sub> o -O-C(O)-R'<sub>4</sub> en los que R'<sub>4</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un grupo fenilo;
- un grupo -C(O)-OH, en forma ácida o salificada,
- 40 - un grupo -OR'<sub>5</sub> en el que R'<sub>5</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo, un grupo amonio -N<sup>+</sup>R''<sub>6</sub> con R''<sub>6</sub>, idénticos o no, que representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un grupo -SiR'<sub>7</sub> con R'<sub>7</sub>, idénticos o no, que representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; un radical bencilo (-CH<sub>2</sub>-fenilo),
- 45 - según una variante particular, dos radicales -OR'<sub>5</sub> situados en orto del grupo arilo de C<sub>6</sub> pueden formar un heterociclo de 5 o 6 miembros por medio de dos radicales R'<sub>5</sub>;
- un grupo -N(R'<sub>8</sub>)<sub>2</sub> en el que R'<sub>8</sub>, idénticos o no, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, carboxílico (-C(O)-OH) en forma ácida o salificada, sulfónico (-SO<sub>3</sub>H) en forma ácida o salificada; pudiendo formar los radicales R'<sub>8</sub> eventualmente un heterociclo de 5 o 6 miembros con el átomo de nitrógeno que les lleva, saturado o no, que comprende eventualmente otro heteroátomo seleccionados entre O, N, NR'<sub>9</sub> en el que R'<sub>9</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; estando el heterociclo eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo,
- 50 - un grupo -COR'<sub>10</sub> en el que R'<sub>10</sub> representa un grupo arilo de C<sub>6</sub> condensado a un anillo hidrocarbonado de 6 miembros, eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,
- 55 - un -SR'<sub>11</sub> en el que R'<sub>11</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,

- un átomo de halógeno seleccionado preferentemente entre el cloro y el bromo,
  - un grupo  $-O-S(O)_2$ -fenilo,
  - un grupo  $-SO_3H$ ,
  - un heterociclo de 5 o 6 miembros insaturado, catiónico o no catiónico, que comprende uno o dos heteroátomos, seleccionados entre O, N,  $NR'_{12}$  en el que  $R'_{12}$  representa un grupo alquilo de  $C_1-C_2$ , eventualmente condensado a un anillo de 5 o 6 miembros, saturado o no, aromático o no, pudiendo el o los heteroátomos eventualmente estar incluidos en los dos anillos; pudiendo el heterociclo o el anillo condensado sustituirse con al menos un radical alcoxi de  $C_1-C_2$ ,
  - condensándose dicho grupo arilo eventualmente a un grupo heterocíclico de 5 o 6 miembros, que comprende uno o dos heteroátomos seleccionados entre O, N,  $NR'_{13}$  en el que  $R'_{13}$  representa un radical alquilo de  $C_1-C_4$ , condensándose el heterociclo eventualmente a un grupo arilo en  $C_6$ ,
  - condensándose dicho grupo arilo eventualmente a un grupo arilo de  $C_6$  eventualmente sustituido con al menos un grupo alcoxi de  $C_1-C_2$ ;
  - \* un grupo heterocíclico de 5 o 6 miembros, catiónico o no catiónico, insaturado o no, aromático o no, que comprende uno o dos heteroátomos, idénticos o no, seleccionados preferentemente entre O, N,  $NR'_{14}$ , representando  $R'_{14}$  un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_6$  o arilo de  $C_6$  eventualmente sustituido con un grupo  $(R'_{15})_2N-C(O)-$  o  $R'_{15}-C(O)-N(H)-$  en los que  $R'_{15}$ , idénticos o no representan un radical alquilo de  $C_1-C_2$ ;
  - condensándose dicho grupo heterocíclico eventualmente a un grupo arilo de 6 miembros, el mismo eventualmente sustituido con al menos un grupo alquilo de  $C_1-C_2$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ ; fenoxi;
  - estando dicho grupo heterocíclico eventualmente sustituido con al menos:
    - un grupo hidroxilo,
    - un radical alquilo de  $C_1-C_2$  eventualmente sustituido con un radical hidroxilo
    - un radical amino  $-N(R'_{16})_2$ , en el que  $R'_{16}$ , idénticos o no, representan un radical alquilo de  $C_1-C_4$  eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, pudiendo formar los radicales  $R'_{16}$  eventualmente un heterociclo de 5 o 6 miembros con el átomo de nitrógeno que les lleva, saturado o no, que comprende eventualmente otro heteroátomo seleccionado entre O, N,  $NR'_{17}$  en el que  $R'_{17}$  representa un radical alquilo de  $C_1-C_2$ ,
    - un radical arilo de  $C_6$  eventualmente sustituido con al menos un grupo carboxi  $-C(O)-OH$ , amido  $R'_{18}-C(O)-N(H)-$ , representando  $R'_{18}$  un radical alquilo de  $C_1-C_2$ ; estando dicho radical arilo de  $C_6$  eventualmente unido a un átomo de nitrógeno del grupo heterocíclico;
  - entendiéndose que cuando el radical arilo no está sustituido con un radical citado anteriormente, los átomos de carbono lo están con un átomo de hidrógeno;
  - \* un radical alquilo de  $C_1-C_{10}$  lineal o ramificado, o un radical alquenilo de  $C_2-C_{10}$ , que comprende una o varias insaturaciones carbono-carbono, conjugadas entre sí o no; estando dicho radical alquilo o alquenilo eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo;
  - $A_2$  representa un radical divalente alquilenilo de  $C_1-C_{10}$ , lineal que une dos radicales  $A_1$  por medio de un átomo de carbono, de oxígeno o de nitrógeno;
  - los compuestos de las fórmulas (i) y (ii) que comprenden, llegado el caso, un contraion aniónico  $An$  o una mezcla de aniones cosméticamente aceptables, que garantiza la electroneutralidad de las fórmulas.
- Según una primera variante de la invención, el o los compuestos de las fórmulas (i) y (ii) son tales que  $X$  representa un átomo de oxígeno.
- Los compuestos (i) y (ii) pueden encontrarse también en forma de acetal cíclico de 5 o 6 miembros o acíclico que resulta de la condensación de un monoalcohol primario adicional ( $R'_3OH$ ) en el que  $R'_3$  representa un radical alquilo de  $C_1-C_5$  o un diol 1,2 o 1,3 simétrico que presenta una cadena alquilo de  $C_2-C_3$ .
- Estos compuestos pueden encontrarse también en forma de hemiacetal que resulta de la condensación de un grupo hidroxilo presente sobre A o  $A_1$  cuando A o  $A_1$  representan un radical alquilo y cuando n vale 0.

Cabe señalar que la electroneutralidad de las fórmulas (i) y (ii) se verifica si es necesario mediante un anión o una mezcla de aniones, orgánicos o minerales que permite equilibrar la o las cargas de dichos compuestos, por ejemplo seleccionado entre un halogenuro tal como cloruro, bromuro, fluoruro, yoduro; un hidróxido; un sulfato; un hidrogenosulfato; un alquilsulfato para el cual la parte alquilo, lineal o ramificada, es de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, como el ion metilsulfato o etilsulfato; los carbonatos e hidrogenocarbonatos; unas sales de ácidos carboxílicos tales como el formiato, el acetato, el citrato, el tartrato, el oxalato; los alquilsulfonatos para los cuales la parte alquilo, lineal o ramificada, es de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> como el ion metilsulfonato; los arilsulfonatos para los cuales la parte arilo, preferentemente fenilo, está eventualmente sustituida con uno o varios radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como, por ejemplo, el 4-toluisulfonato; los alquilsulfonilos tal como el mesilato.

Los polisacáridos oxidados no iónicos o aniónicos comprenden uno o varios grupos aldehídos y eventualmente uno o varios grupos aniónicos. Estos grupos aniónicos son preferentemente unos grupos carboxílicos o carboxilatos.

Los polisacáridos no iónicos o aniónicos oxidados utilizados pueden estar representados por la fórmula (IZ) siguiente:



Fórmula (IZ) en la que:

**P** representa una cadena polisacáridica constituida de monosacáridos que comprenden 5 átomos de carbono o más de 5 átomos de carbono, preferentemente 6 o más de 6 átomos de carbono y más particularmente 6 átomos de carbono.

**X** se selecciona entre un átomo de hidrógeno, los iones procedentes de un metal alcalino o alcalinotérreo tales como el sodio, el potasio, el amonio, las aminas orgánicas como la monoetanolamina, la dietanolamina, la trietanolamina y el amino-3 propanodiol-1,2 y los aminoácidos básicos tales como la lisina, la arginina, la sarcosina, la ornitina, la citrullina,

**m + n** es superior o igual a 1,

**m** es tal que el grado de sustitución del polisacárido por uno o varios grupos aldehídos (DS(CHO)), está comprendido en el intervalo que va de 0,001 a 2, preferentemente de 0,005 a 1,5.

**n** es tal que el grado de sustitución del polisacárido con uno o varios grupos carboxílicos (DS(COOX)), está comprendido en el intervalo que va de 0 a 2, preferentemente de 0,001 a 1,5.

Por grado de sustitución DS(CHO) o DS (COOX) de los polisacáridos según la invención, se entiende la relación entre el número de carbonos oxidados en un grupo aldehído o carboxílico para todas las unidades repetitivas y el número de monosacáridos elementales (incluso abiertos por preoxidación) que constituye el polisacárido.

Los grupos CHO y C(O)OX se pueden obtener durante la oxidación de algunos átomos de carbono, por ejemplo en posición C2, C3 o C6, de una unidad sacarídica de 6 átomos de carbono; Preferentemente, la oxidación puede llevarse a cabo en C2 y en C3, más particularmente del 0,01% al 75% en número, y preferentemente del 0,1% al 50% en número de anillos que se pueden haber abierto.

La cadena polisacáridica, representada por **P**, se selecciona preferentemente entre las inulinas, celulosas, los almidones, las pectinas, las gomas guar, las gomas xantana, las gomas de pululano, las gomas alginato, las gomas de agar-agar, las gomas de garragenina, las gomas de gellan, las gomas arábicas, las xilosas y las gomas tragacanto y sus derivados.

Por derivado, se entienden los compuestos obtenidos por modificación química de los compuestos citados. Puede tratarse de ésteres, de amidas, de éteres de dichos compuestos.

La oxidación puede llevarse a cabo según un procedimiento conocido en la técnica, por ejemplo, según el procedimiento descrito en el documento FR 2 842 200, en el documento FR 2 854 161 o en el artículo "Hydrophobic films from maize bran hemicelulosas" de E. Fredon *et al.*, Carbohidrato Polimers 49, 2002, páginas 1 a 12. Otro procedimiento de oxidación se describe en el artículo "water soluble oxidized starches by peróxido reaction extrusion" Industril Crops and Products 75 (1997) 45-52 - R. E. Wing, J. L. Willet. Estos procedimientos de oxidación son simples de realizar, eficaces, no generan subproductos tóxicos o difíciles de eliminar.

El peróxido puede ser un percarbonato o un perborato de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, un peróxido de alquilo, el ácido peracético o el peróxido de hidrógeno. La cantidad de peróxido en el medio de reacción está generalmente entre 0,05 y 1 equivalente molar por unidad glucosa del polisacárido.

Se puede utilizar como catalizador una ftalocianina única o una mezcla de ftalocianinas, por ejemplo una mezcla de ftalocianina de Co y de ftalocianina de Fe. La cantidad de catalizador depende del grado de sustitución deseado. En general, es conveniente una baja cantidad, por ejemplo una cantidad que corresponde a 0,003 a 0,016 equivalente molar para 100 unidades glucosa de polisacárido.

5 El procedimiento se puede también utilizar poniendo en contacto el polisacárido en estado pulverulento con el catalizador disuelto en un bajo volumen de agua y con el peróxido. Este procedimiento se designa por procedimiento "semi-seco".

10 Más preferiblemente, el polisacárido se obtiene por oxidación de inulina, de celulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, metilcelulosa, almidón, acetato de almidón, hidroxietil-almidón, hidroxipropilalmidón, goma guar, goma carboximetilguar, goma carboximetilhidroxipropilguar, goma hidroxietilguar, goma hidroxipropilguar, xilosa o goma xantana, goma de carragenina, o sus mezclas.

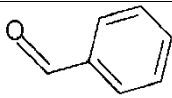
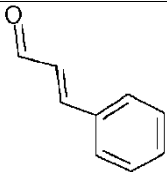
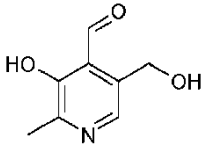
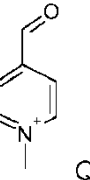
15 Los polisacáridos más particularmente preferidos en la invención son aquellos que responden a la fórmula (IZ) en la que P representa una cadena polimérica procedente de inulina y de almidón; m es tal que el grado de sustitución del polisacárido por uno o varios grupos aldehídos (DS(CHO)), está comprendido en el intervalo que va de 0,005 a 2,5; n es tal que el grado de sustitución del polisacárido por uno o varios grupos carboxílicos (DS(COOX)), está comprendido en el intervalo que va de 0,001 a 2.

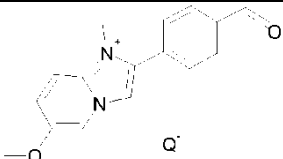
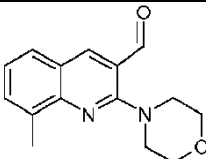
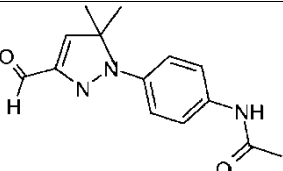
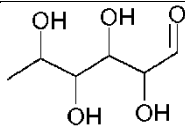
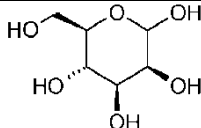
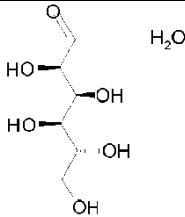
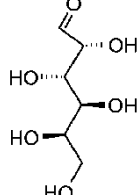
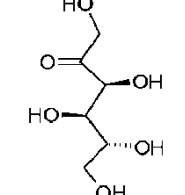
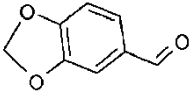
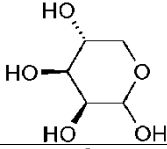
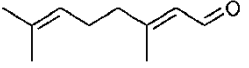
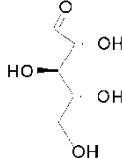
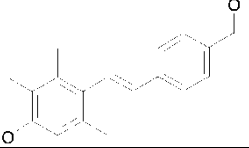
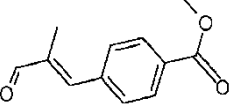
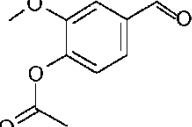
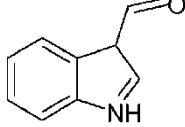
20 A título de ejemplos de compuestos de las fórmulas (i) y (ii), oligo- y poli- sacáridos oxidados que comprenden al menos una función aldehído o imina, que conviene particularmente a la realización de la invención, se pueden citar los compuestos siguientes, sus sales de ácido o de base, orgánico o mineral, sus isómeros, sus solvatos, estando estos compuestos solos o en mezcla:

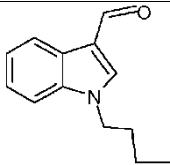
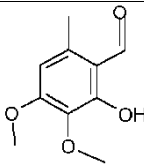
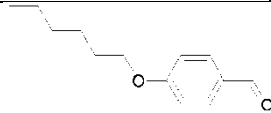
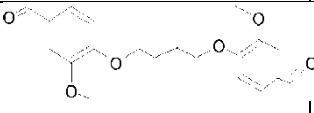
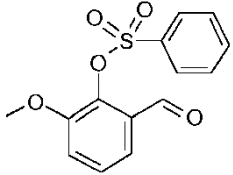
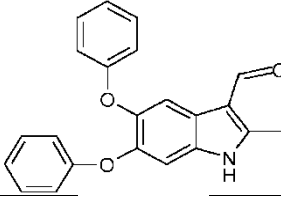
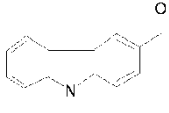
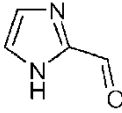
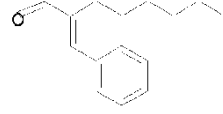
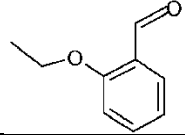
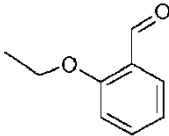
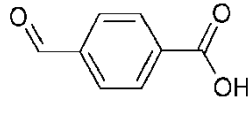
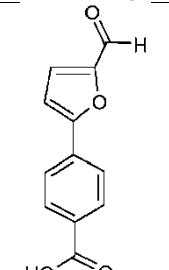
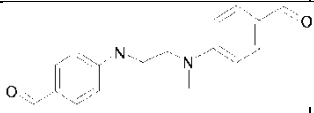
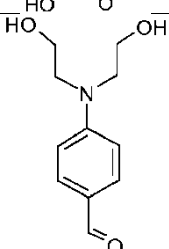
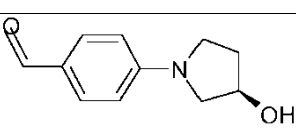
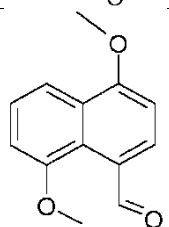
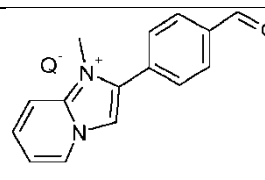
25

Estructura	Nombre químico	Estructura	Nombre químico
	2,4,6-trihidroxibenzaldehído		2,3,4-trihidroxibenzaldehído
	3,4-trihidroxibenzaldehído		2,4,5-trihidroxibenzaldehído
	Vanillina		2,4-dihidroxibenzaldehído
	Sal de 4-formil-1-metilquinolinio, con Q- representando un contraion aniónico preferentemente metil benceno sulfonato		Ácido oxoacético
	Vanillina de etilo		4 formilbenzoato de metilo



	Benzaldehído		3-fenilprop-2-enal
	3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-carbaldehído		Sal de 4-formil-1-metilpiridinio con Q <sup>-</sup> tal como preferentemente define Q <sup>-</sup> benzenosulfonato

Estructura	Nombre químico	Estructura	Nombre químico
	Sal de 2-(4-formilfenil)-6-metoxi-1-metilimidazo[1,2-a]piridina-1-ío con Q <sup>-</sup> tal como se ha definido anteriormente, preferentemente halogenuro tal como Cl <sup>-</sup>		8-metil-2-(morfolin-4-il)quinolina-3-carbaldehído
	N-[4-(3-formil-5,5-dimetil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-il)fenil]acetamida		6-deoxihexosa
	D-mannopiranososa		D-glucosa
	D-galactosa		D-Fructosa
	1,3-benzodioxol-5-carbaldehído		D-lixopiranososa
	2,7-dimetilocta-2,6-dienal		D-ribosa
	4-[2-(4-metoxi-2,3,6-trimetilfenil)etenil]benzaldehído		4-[2-metil-3-oxoprop-1-en-1-il]benzoato de metilo
	acetato de 4-formil-2-metoxifenilo		1H-indol-3-carbaldehído

	1-butil-1H-indol-3-carbaldehído		2-hidroxi-3,4-dimetoxi-6-metilbenzaldehído
Estructura	Nombre químico	Estructura	Nombre químico
	4-(hexiloxi)benzaldehído		4,4'-(butano-1,4-diylbis(oxi))bis(3-metoxibenzaldehído) (3-
	2-formil-6-metoxifenilbencenosulfonat o		5,6-bis(benciloxi)-2-metil-1H-indol-3-carbaldehído
	9-etil-9H-carbazol-3-carbaldehído		1H-imidazol-2-carbaldehído
	2-bencilidenoctanal		2-etoxibenzaldehído
	2-etoxibenzaldehído		Ácido 4-formilbenzoico
	Ácido 4-(5-formilfuran-2-il)benzoic		4,4'-(etano-1,2-diilbis(metilimino))dibenzaldehído
	4-[bis(2-hidroxietil)amino]benzaldehído		4-[(3R)-3-hidroxi-pirrolidin-1-il]benzaldehído
	4,8-dimetoxinafteleno-1-carbaldehído		Sal de 2-(4-formilfenil)-1-metilimidazo[1,2-a]piridina-1-io con Q <sup>-</sup> tal como se ha definido anteriormente, preferentemente un halogenuro tal como Cl <sup>-</sup>

	4-(5,6,7,8-tetrahydroimidazol[1,2-a]piridin-2-il)benzaldehído		2-(4-etilpiperazin-1-il)benzaldehído
--	---	--	--------------------------------------

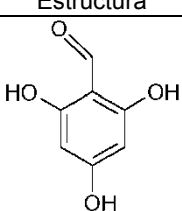
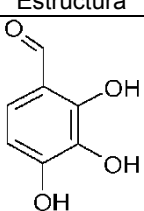
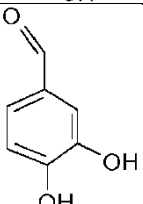
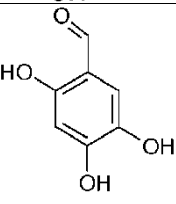
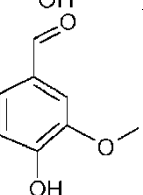
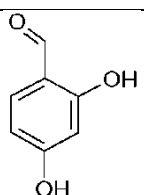
Estructura	Nombre químico	Estructura	Nombre químico
	2-(1H-imidazol-1-il)benzaldehído		2-(pirrolidin-1-il)piridina-3-carbaldehído
	N,N-dietil-2-(3-formil-1H-indol-1-il)acetamida		4-(6-metoxiimidazol[1,2-a]piridin-2-il)benzaldehído
	4-(imidazo[1,2-a]piridin-2il)benzaldehído		1,1'-hexano-1,6-diilbis(2-metil-1-H-indol-3-carbaldehído)
	Almidón oxidado		

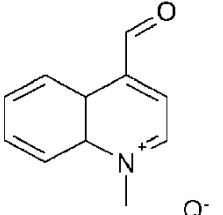
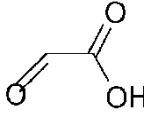
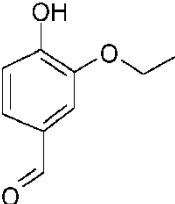
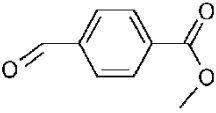
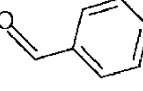
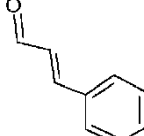
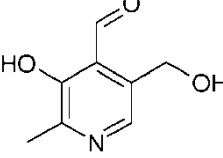
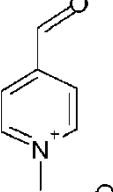
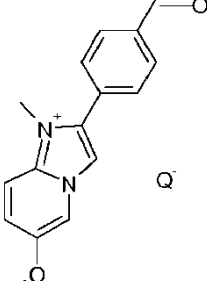
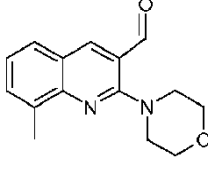
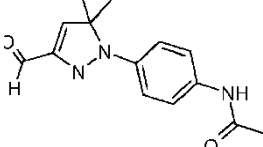
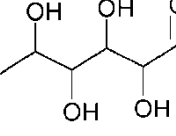
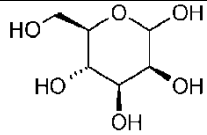
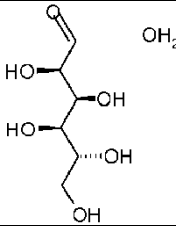
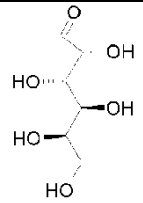
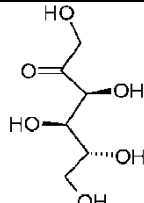
Preferentemente, la composición comprende al menos un tercer compuesto seleccionado entre los compuestos de fórmula (i).

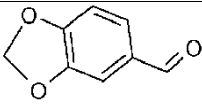
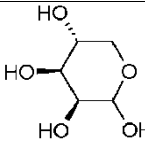
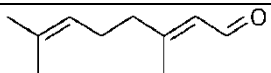
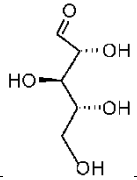
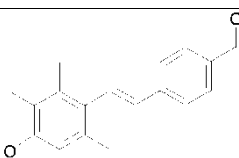
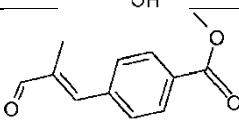
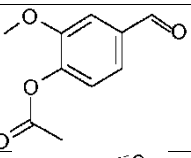
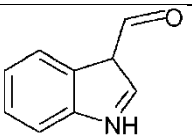
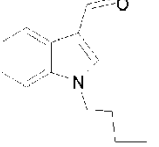
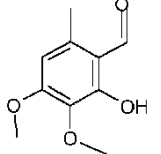
- 5 Ventajosamente, la fórmula (i) es tal que:
- \* m vale 0 o 1
- 10 \* los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente el uno del otro representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal no sustituido;
- \* X representa un átomo de oxígeno
- 15 A representa:
- \* un radical alquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo;
  - \* un radical alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> que comprende un doble enlace carbono-carbono
- 20 \* un grupo hidroxicarbonilo (-C(O)OH)
- \* un grupo arilo de C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con al menos:
- 25
- un grupo hidroxilo,
  - un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
  - un grupo -C(O)-OR'<sub>4</sub> o -O-C(O)R'<sub>4</sub> en los que R'<sub>4</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,
- 30
- un grupo -OR'<sub>5</sub> en el que R'<sub>5</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

- un radical arilo-etilenilo, estando el grupo arilo de C<sub>6</sub> y eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,
- 5 ◦ un heterociclo de 5 o 6 miembros insaturado, catiónico o no catiónico, que comprende uno o dos heteroátomos, seleccionados entre O, N, NR'<sub>12</sub> en el que R'<sub>12</sub> representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, eventualmente condensado a un anillo de 5 o 6 miembros, saturado o no, aromático o no, pudiendo unos de los heteroátomos eventualmente estar incluido en los dos anillos; pudiendo el heterociclo o el anillo condensado estar sustituido con al menos un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>
- 10 - estando dicho grupo arilo eventualmente condensado a un grupo heterocíclico de 5 o 6 miembros, que comprende uno o dos heteroátomos seleccionados entre O, N, NR'<sub>13</sub> en el que R'<sub>13</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- \* un grupo heterocíclico de 5 o 6 miembros, catiónico o no catiónico, insaturado o no, aromático o no, que comprende uno o dos heteroátomos, idénticos o no, seleccionados preferentemente entre O, N, NR'<sub>14</sub>, con R'<sub>14</sub> representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o arilo de C<sub>6</sub>, eventualmente sustituido con un grupo (R'<sub>15</sub>)<sub>2</sub>NCO- o (R'<sub>15</sub>)CO-NH- en el que R'<sub>15</sub> representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- 15 - condensándose dicho grupo heterocíclico eventualmente a un grupo arilo de 6 miembros el mismo eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- 20 - estando dicho grupo heterocíclico eventualmente sustituido con al menos:
  - un grupo hidroxilo,
  - 25 ◦ un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> eventualmente sustituido con un radical hidroxilo;
  - un radical amino -N(R'<sub>16</sub>)<sub>2</sub>, en el que R'<sub>16</sub>, idénticos o no, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, pudiendo los radicales R'<sub>16</sub> formar eventualmente un heterociclo de 5 o 6 miembros con el átomo de nitrógeno que les lleva, saturado o no, que comprende eventualmente otro heteroátomo seleccionados entre O, N, NR'<sub>17</sub> en el que R'<sub>17</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,
  - 30 \* los compuestos de fórmula (i) que comprenden, llegado el caso, un contraion aniónico An o una mezcla de aniones cosméticamente aceptables, que garantizan la electroneutralidad de las fórmulas;
  - 35 \* pudiendo el o los compuestos de fórmula (i) encontrarse en forma de acetal o de hémiacetal, tales como se han descrito anteriormente.

A título de ejemplos de compuestos (i) preferidos, se pueden citar los compuestos siguientes, sus isómeros, sus sales, sus solvatos, estando estos compuestos solos o en mezcla:

Estructura	Nombre químico	Estructura	Nombre químico
	2,4,6-trihidroxi-benzaldehído		2,3,4-trihidroxi-benzaldehído
	3,4-trihidroxi-benzaldehído		2,4,5-trihidroxi-benzaldehído
	Vanillina		2,4-dihidroxi-benzaldehído

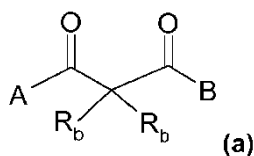
	<p>Sal de 4-formil-1-metilquinolinio Sal de 4-formil-1-metilquinolinio, con Q<sup>-</sup> representando un contraion aniónico tal como metil benceno sulfonato</p>		<p>Ácido oxoacético</p>
	<p>Vanillina de etilo</p>		<p>4 formilbenzoato de metilo</p>
	<p>Benzaldehído</p>		<p>3-fenilprop-2-enal</p>
	<p>3-hidroxi-5-(hidroximetil)-2-metilpiridina-4-carbaldehído preferentemente hidrocloreto</p>		<p>Sal de 4-formil-1-metilpiridinio, con Q<sup>-</sup> representando un contraion aniónico tal como metil benceno sulfonato</p>
	<p>2-(4-formilfenil)-6-metoxi-1-metilimidazo[1,2-a]piridina-1-ium con Q<sup>-</sup> tal como se ha definido anteriormente, preferentemente halogenuro tal como Cl<sup>-</sup></p>		<p>8-metil-2-(morfolin-4-il)quinolina-3-carbaldehído</p>
	<p>N-[4-(3-formil-5,5-dimetil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-il)fenil]-acetamida</p>		<p>6-deoxihexosa</p>
	<p>D-manopiranososa</p>		<p>D-glucosa</p>
	<p>D-galactosa</p>		<p>D-Fructosa</p>

	1,3-benzodioxol-5-carbaldehído		D-lixopiranososa
	(2E)-2,7-dimetilocta-2,6-dienal		D-ribosa
	4-[(E)-2-(4-metoxi-2,3,6-trimetil-fenil)ethenil]-benzaldehído		4-[(1E)-2-metil-3-oxoprop-1-en-1-il]benzoato de metilo
	Acetato de 4-formil-2-metoxifenilo		1H-indol-3-carbaldehído
	1-butil-1H-indol-3-carbaldehído		2-hidroxi-3,4-dimetoxi-6-metilbenzaldehído

A título de ejemplos de oligo- o poli-sacáridos oxidados preferidos, se pueden citar los compuestos siguientes:

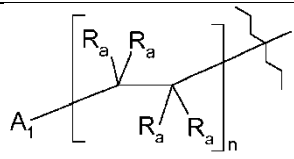
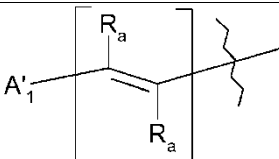
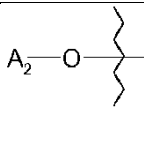
- 5 - el almidón oxidado (Rn 9047-50-1), almidón conocido bajo los nombres comerciales siguientes: Caldas 10; Caldas 5; Caldas 5H; Caldas 5S; Caldas C 5; Caldas C 5GP; Caldas C 5GT; Caldas No. 5; DAS 100; Dialdehído starch; Dialdehydostarch; Formamyl; Periodate starch; Polialdehído starch; Starch dialdehído; Sumstar; Sumstar 150; Sumstar 190
- 10 - la celulosa oxidada (Rn 9032-52-4) conocida bajo las denominaciones 2,3-dialdehídocelulosa; 2,3-Dialdehídocelulosa; Aldehídocelulosa; Celulosa 2,3-dialdehído; Celulosa dialdehído; Dialdehído celulosa;
- la inulina oxidada (Rn 82446-43-3)
- 15 - el dextrán dialdehído (Rn 37317-99-0).

Según otro modo preferido de la invención, el o los compuestos electrófilos se seleccionan entre *los compuestos carbonilados o cetónicos* y preferentemente se seleccionan entre los compuestos (dicetonas) de la fórmula (a) siguiente, sus isómeros ópticos o geométricos, sus sales del ácido o de base, orgánico o mineral, sus tautómeros, y sus solvatos:



Fórmula (a) en la que:

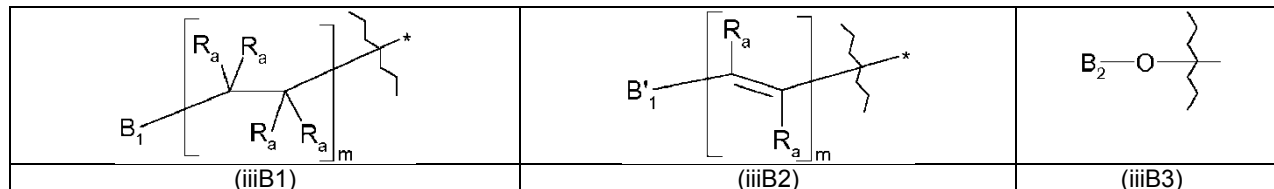
- 25 • A representa un grupo seleccionado entre:

		
(iiiA1)	(iiiA2)	(iiiA3)

con  representando el punto de enganche de la unión con el resto de la molécula (a);

• **B** representa un grupo seleccionado entre:

5



con  representando el punto de enganche de la unión con el resto de la molécula (a);

• **n** y **m**, idénticos o diferentes, valen 0 o 1;

10

• **R<sub>a</sub>**, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

10

• **R<sub>b</sub>**, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo acetilo (CH<sub>3</sub>-C(O)-); representando uno de los dos radicales R<sub>b</sub> un átomo de hidrógeno, o bien dos radicales R<sub>b</sub> representan juntos un grupo fenil-metilenilfenil-C(H)=, estando dicho radical fenilo eventualmente sustituido con al menos un radical hidroxilo, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

15

• **A<sub>1</sub>**, **B<sub>1</sub>**, **A'<sub>1</sub>**, **B'<sub>1</sub>**, idénticos o diferentes, representan;

◦ un grupo arilo de C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con al menos

20

- un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado

- un radical hidroxilo

25

- un radical alcoxi -O-R<sub>1</sub> en el que R<sub>1</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, un grupo -Si(R<sub>2</sub>)(OSi(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en el que R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, idénticos o no, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente metilo

30

- un grupo éster -O-C(O)-R<sub>4</sub> en el que R<sub>4</sub> representa un radical fenilo

- un grupo amonio -N<sup>+</sup>(R<sub>5</sub>)<sub>3</sub> en el que R<sub>5</sub> idénticos o no, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo

35

- un átomo de halógeno, preferentemente el cloro

- eventualmente condensado a un heterociclo de 5 o 6 miembros, insaturado o aromático, que comprende al menos un heteroátomo, preferentemente el oxígeno;

40

◦ un grupo piridinilo o piridinio; estando el átomo de nitrógeno cuaternizado sustituido con un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de un grupo hidroxilo;

◦ un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

45

◦ pudiendo los grupos A y B formar juntos un anillo o heterociclo de 5 o 6 miembros que comprende eventualmente un heteroátomo, preferentemente el oxígeno; condensándose dicho anillo o heterociclo eventualmente a un radical fenilo eventualmente sustituido con al menos un grupo acetilo (CH<sub>3</sub>-C(O)-), éster -C(O)-O-R<sub>6</sub> o -O-C(O)-R<sub>6</sub>, con R<sub>6</sub> representando un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

• **A<sub>2</sub>** y **B<sub>2</sub>**, idénticos o diferentes, representan:

50

◦ un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, que puede eventualmente presentar una o varias insaturaciones, eventualmente sustituido con un grupo -SiR<sub>3</sub>, los radicales R, idénticos o no, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

◦ un radical alquenilo de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>;

55

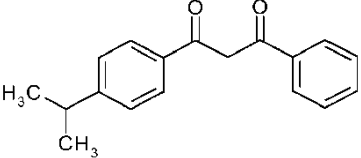
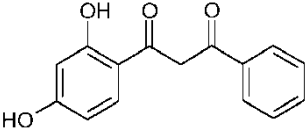
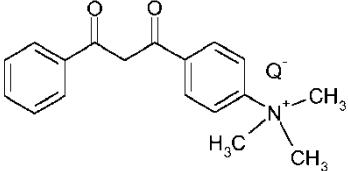
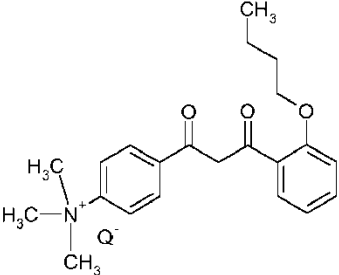
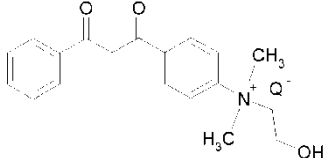
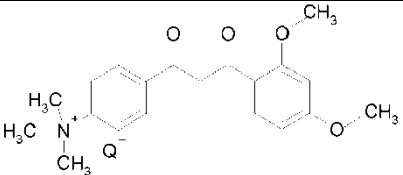
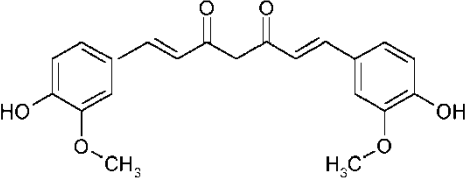
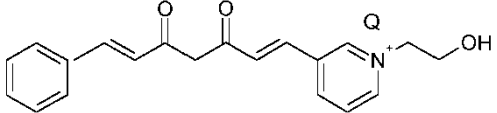
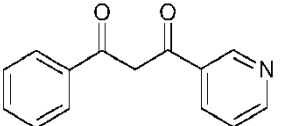
◦ un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, alcalinotérreo, un grupo amonio;

◦ pudiendo los radicales A<sub>2</sub> y B<sub>2</sub> formar eventualmente juntos un heterociclo de 6 miembros;

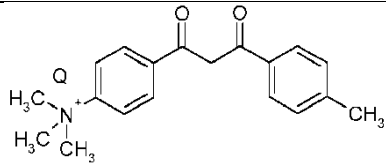
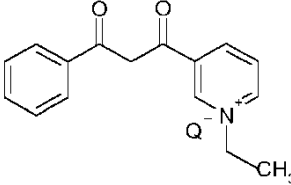
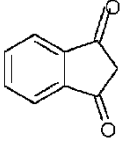
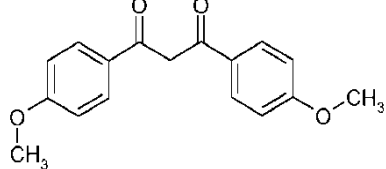
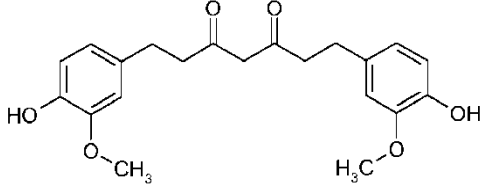
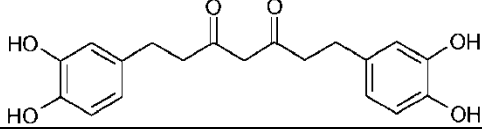
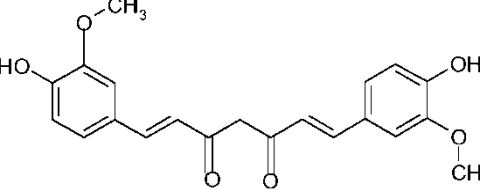
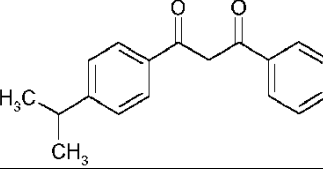
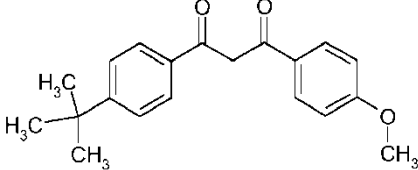
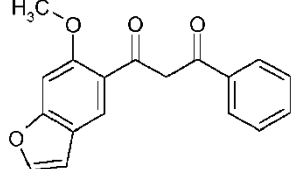
◦ los radicales  $R_b$  y  $A_1$ , en el caso en el que  $n$  vale 1, pueden formar juntos un anillo hidrocarbonado de 6 miembros, eventualmente sustituido con un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_2$ , un grupo hidroxilo;

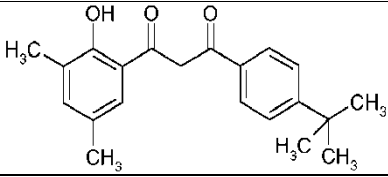
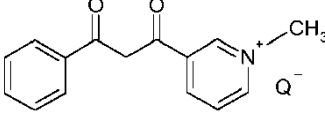
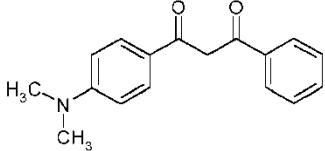
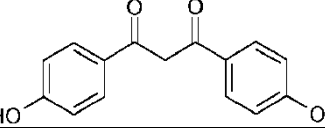
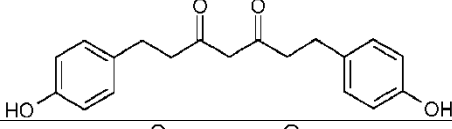
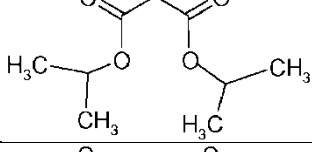
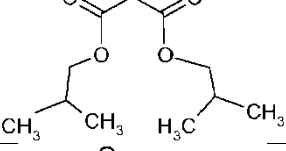
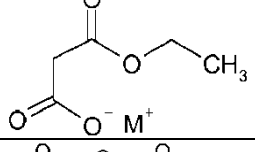
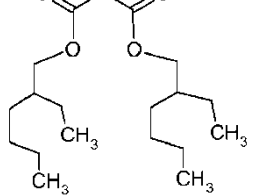
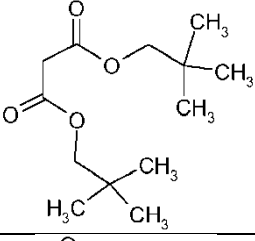
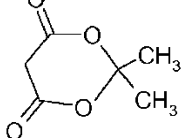
5 Según una variante, el compuesto electrófilo es de fórmula (a) precipitada, sus isómeros, o sus sales, sus solvatos; estando este compuesto solo o en mezcla.

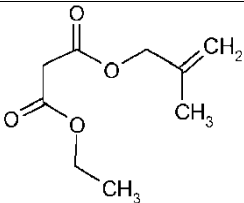
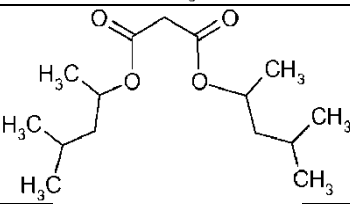
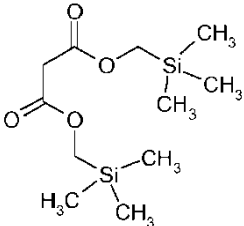
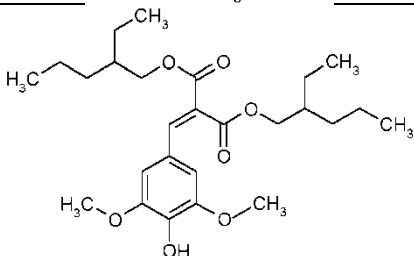
A título de ejemplos de compuestos de este tipo, se pueden citar los compuestos siguientes, sus isómeros ópticos, geométricos, sus sales, sus solvatos; estando estos compuestos solos o en mezcla:

Estructura	Nombre químico
	1-fenil-3-[4-(propan-2-il)fenil]propano-1,3-diona
	1-(2,4-dihidroxifenil)-3-fenilpropano-1,3-diona
	Sal de N,N,N-trimetil-4-(3-oxo-3-fenilpropanoil)anilinio con $Q^-$ tal como se ha definido anteriormente, preferentemente un halogenuro tal como $Cl^-$
	Sal de 4-[3-(2-butoxifenil)-3-oxopropanoil]-N,N,N-trimetilanilinio con $Q^-$ tal como se ha definido anteriormente, preferentemente alquil sulfato tal como metilsulfato
	Sal de N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetil-4-(3-oxo-3-fenilpropanoil)anilinio con $Q^-$ tal como se ha definido anteriormente, preferentemente un halogenuro tal como Br
	Sal de 4-[3-(2,4-dimetoxifenil)-3-oxopropanoil]-N, N,N,-trimetilanilinio con $Q^-$ tal como se ha definido anteriormente, preferentemente alquil sulfato tal como metilsulfato
	1,7-bis(4hidroxi-3 Metoxifenil)hepta-1,6-diène-3,5-diona
	Sal de 1-(2-hidroxietil)-3-(3-oxo-3-fenilpropanoil)piridinio con $Q^-$ tal como se ha definido anteriormente, preferentemente un halogenuro tal como Br
	1-fenil-3-(piridin-3-il)propano-1,3-diona



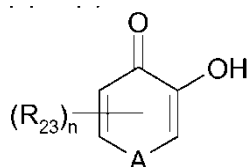
	<p>Sal de N,N,N-trimetil-4-[3-(4-metilfenil)-3-oxopropanoil]anilinio con Q<sup>-</sup> tal como se ha definido anteriormente, preferentemente alquil sulfato tal como metilsulfato</p>
	<p>Sal de 1-etil-3-(3-oxo-3-fenilpropanoil)piridinio con Q<sup>-</sup> tal como se ha definido anteriormente, preferentemente un halogenuro tal como Br</p>
	<p>1H-indene-1,3(2H)-diona</p>
	<p>1,3-bis(4-metoxifenil)propano-1,3-diona</p>
	<p>1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)heptane-3,5-diona</p>
	<p>1,7-bis(3,4-dihidroxiifenil)heptane-3,5-diona</p>
	<p>1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)hepta-1,6-dien-3,5-diona</p>
	<p>1-fenil-3-[4-(propan-2-il) fenil]propano-1,3-diona</p>
	<p>1-(4-terc-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona</p>
	<p>1-(6-metoxi-1-benzofuran-5-il)-3-fenilpropano-1,3-diona</p>

	<p>1-(4-terc-butilfenil)-3-(2-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano-1,3-diona</p>
	<p>Sal de 1-metil-3-(3-oxo-3-fenilpropanoil)piridinio con Q<sup>-</sup> tal como se ha definido anteriormente, preferentemente alquilsulfato tal como metilsulfato</p>
	<p>1-[4-dimetilamino]fenil]-3-fenilpropano-1,3-diona</p>
	<p>1,3-bis(4-hidroxifenil)propano-1,3-diona</p>
	<p>1,7-bis(4-hidroxifenil)heptane-3,5-diona</p>
	<p>bis(2-propil)propanodioato</p>
	<p>bis(2-metilpropil)propanodioato</p>
	<p>Sal de 3-etoxi-3-oxopropanoato con M<sup>+</sup> representando un contraion catiónico, preferentemente metal alcalino o alcalinotérreo tal como K<sup>+</sup></p>
	<p>bis(2-etilhexil)propanodioato</p>
	<p>Bis(2,2-dimetilpropil)propanodioato</p>
	<p>2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona</p>

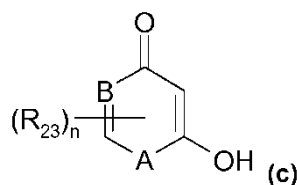
	<p>2-metilprop-2-en-1-ilpropanodioato de etilo</p>
	<p>bis(4-metilpentan-2-il)propanodioato</p>
	<p>bis[(trimetilsilil)metil]propanodioata</p>
	<p>bis(2-etilpentil)(4-hidroxi-3,5-dimetoxibenciliden)propanodioato</p>

Según otro modo preferido de la invención el o los compuestos electrófilos se seleccionan entre *los compuestos hidroxicetonas* y en particular las 1,2- o 1,3-hidroxicetonas que se seleccionan preferentemente entre los compuestos de las fórmulas (b) y (c) siguientes:

5



(b)



(c)

fórmula (b) o (c), así como sus sales de ácido o de bases, orgánicas o minerales, y sus tautómeros, en las que:

- 10 \* **n** es un número entero que vale de 0 a 3; los átomos de carbono no sustituidos llevan un átomo de hidrógeno
- \* **A** representa -C(R<sub>24</sub>)(R<sub>23</sub>)-, -C(R<sub>24</sub>)<sub>2</sub>-, O, -C(O)-, -C(R<sub>24</sub>)=C(R<sub>24</sub>)-;
- 15 \* **B** representa -C(R'<sub>23</sub>)-, O; R'<sub>23</sub> representa un átomo de hidrógeno o R<sub>23</sub>
- \* **R<sub>23</sub>** idénticos o no representan un grupo hidroxilo, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo;
- 20 \* dos radicales R<sub>23</sub> llevados por dos átomos de carbono adyacentes, pueden formar juntos un anillo aromático condensado eventualmente sustituido con al menos un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo hidroxilo;
- \* **R<sub>24</sub>**, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

25 entendiéndose que los compuestos de las fórmulas (a) a (c) comprenden, llegado el caso, un contraion aniónico An<sup>-</sup> o una mezcla de aniones cosméticamente aceptables, lo que garantiza la electroneutralidad de las fórmulas;

Más particularmente, el caso en el que los compuestos electrófilos de la invención son de fórmulas (b) o (c), y preferentemente tales como:

\* n es un número entero vale de 0 a 2

\* A representa -C(O)-, -C(R<sub>24</sub>)=C(R<sub>24</sub>)-, preferentemente A representa -C(O)-,

5

\* B representa -CR'<sub>23</sub>-, O; R'<sub>23</sub> representa un átomo de hidrógeno o R<sub>23</sub>,

\* R<sub>23</sub> idénticos o no representan un grupo hidroxilo, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo;

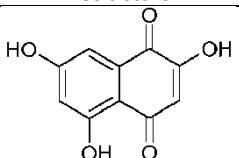
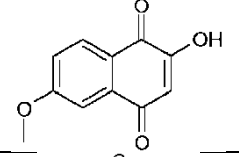
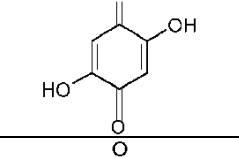
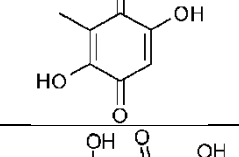
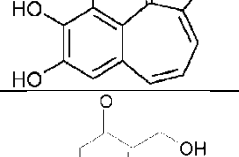
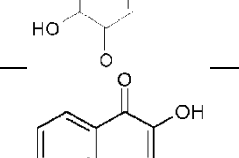
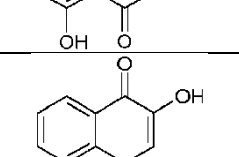
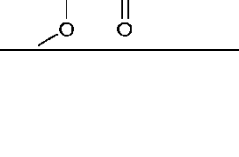
10

\* dos radicales R<sub>23</sub> llevados por dos átomos de carbono adyacentes, pueden formar juntos un anillo aromático condensado eventualmente sustituido con al menos un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo hidroxilo;

\* R<sub>24</sub>, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15

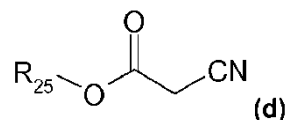
A título de ejemplos de compuestos de fórmulas (b) o (c) particularmente apropiados, se pueden citar los compuestos siguientes, sus tautómeros, sus sales, sus solvatos, estando estos compuestos solos o en mezcla:

Estructura	Nombre químico
	2,5,7-trihidroxinaftalen-1,4-diona
	2-hidro-6-metoxinaftalen-1,4-diona
	2,5-dihidroxiciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona
	2,5-dihidroxi-3-metilciclohexa-2,5-dieno-1,4-diona
	2,3,4,6,-tetrahidroxi-5H-benzo[7]anulen-5-ona
	5-hidroxi-2-(hidroximetil)-4H-piran-4-ona
	2,5,-dihidroxinaftalen-1,4-diona
	2-hidroxi-5-metoxinaftalen-1,4-diona

	4-hidroxi-6-metil-2H-piran-2-ona
	2-hidroxiciclohepta-2,4,6-trien-1-ona
	2-hidroxi-4-(propan-2-il)ciclohepta-2,4,6-trien-1-ona

Según un modo preferido de la invención, el o los compuestos electrófilos se seleccionan entre *los compuestos nitrilos* que son preferentemente de la fórmula **(d)** siguiente

5



Compuesto de fórmula **(d)** en la que  $R_{25}$  representa un radical alquilo  $C_1-C_6$  lineal o ramificado eventualmente sustituido con un grupo  $-SO_3^-M^+$ , con  $M^+$  representando un contraion catiónico tal como amonio, alcalino o alcalinotérreo, preferentemente  $Na^+$ ,  $-C(NHR_{26})=NR'_{26}$  en el que  $R_{26}$ ,  $R'_{26}$  idénticos o no, representan un radical alquilo de  $C_4-C_8$  cíclico;

10

Se pueden citar a título de ejemplo de compuestos de fórmula **(d)** los compuestos siguientes, sus isómeros ópticos, geométricos, sus sales, sus solvatos, estando estos compuestos solos o en mezcla:

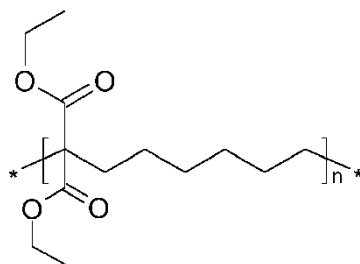
15

Estructura	Nombre químico
	cianoacetato de 2-metilpropilo
	cianoacetilo de N,N'-diciclohexilcarbamidato
	cianoacetato de etilo
	Sal de 2-[(cianoacetil)oxi]etanesulfonato con $M^+$ tal como se ha definido anteriormente, en particular $M^+$ representa un metal alcalino tal como sodio

En lo que se refiere a los oligómeros o polímeros electrófilos carbonilados, éstos se seleccionan entre los ácidos polimalónicos y sus ésteres, los ácidos polisuccínicos, los polímeros de ácido sulfoacético, así como las sales de estos polímeros.

5 Estos compuestos se conocen por el experto en la materia.

Cabe señalar que los ésteres del ácido polimalónico se describen en particular en el documento US 4,444,928, y muy particularmente el polímero siguiente:

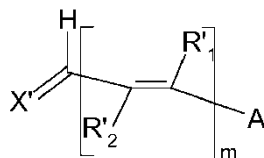


10 Preferentemente, el o los compuestos carbonilados se seleccionan entre los compuestos de las fórmulas (i), (ii), (a) y (d) definidas anteriormente, así como entre los compuestos de las fórmulas (b) y (c), o sus mezclas.

15 El contenido de tercer compuesto puede estar comprendido entre el 0,001% y el 30% en peso con respecto al peso de la composición (A), o la composición que los comprende.

Entre los compuestos de las fórmulas (a) a (d) descritos anteriormente, se prefieren más particularmente los compuestos de fórmula (a), los compuestos de las fórmulas (b) y (c) en las que A representa -C(O)-, y sus mezclas.

20 Muy preferiblemente el o los compuestos electrófilos utilizados en el procedimiento y la composición de la invención se seleccionan entre los compuestos aldehídicos y preferentemente se seleccionan entre los compuestos de la fórmula siguiente (i'), sus isómeros ópticos o geométricos, sus sales del ácido orgánico o mineral, sus solvatos



25 (i')

Compuesto de fórmula (i') en la que X' representa un átomo de oxígeno o de azufre, preferentemente oxígeno, R'1 y R'2 representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C1-C4), A representa un grupo arilo eventualmente sustituido con los mismos grupos que los definidos para (i) anteriormente, tal como fenilo, m es un número entero comprendido, inclusive, entre 0 y 2, preferentemente entre 0 y 1 tal como 1.

### Enzima

35 La composición según la invención y el procedimiento de la invención pueden eventualmente comprender o utilizar al menos una enzima, seleccionada, por ejemplo, entre la isolasa, la β-glucosidasa procedente, por ejemplo de almendra dulce (EC 3,2,1,21), la alcohol oxidasa (EC 1,1,3,13), las alcohol deshidrogenasas EC 1,1,1,1, las alcohol deshidrogenasas EC 1,1,1,2, las alcohol deshidrogenasas EC 1,1,1,71, las alcohol aromático deshidrogenasas EC 1,1,1,90 también denominadas aril alcohol deshidrogenasas, las alcohol aromático deshidrogenasas EC 1,1,1,97, las alcohol 3-hidroxibencílico deshidrogenasas EC 1,1,1,97, las alcohol coniferílico deshidrogenasas EC 1,1,1,194, las alcohol cinamílico deshidrogenasas EC 1,1,1,195, las metanol deshidrogenasas EC 1,1,1,244, las alcohol aromático oxidasas EC 1,1,3,7 también denominadas aril alcohol oxidasas, las alcohol oxidasas EC 1,1,3,13, las 4-hidroximandelato oxidasas EC 1,1,3,19, las alcohol de larga cadena hidrocarbonado oxidasas EC 1,1,3,20, las metanol oxidasas EC 1,1,3,31, las alcohol deshidrogenasas EC 1,1,99,20, las metilglutamato deshidrogenasas EC 1,5,99,5, las 2-oxo-ácidos decarboxilasas EC 4,1,1,1, las benzoilformiato decarboxilasas EC 4,1,1,7, las fenilpiruvato decarboxilasas EC 4,1,1,43, las treonina aldolasa EC 4,1,2,5.

Si está presente, la concentración de la enzima utilizada en la composición (A) está comprendida entre el 0,005% y el 40% en peso con respecto al peso total de dicha composición y preferentemente comprendida entre el 0,05% y el 10% en peso con respecto al peso de esta composición.

50

**Sales**

Las composiciones **(A)**, que comprende el o los compuestos de fórmula **(I)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, o **(E)** pueden eventualmente comprender una o varias sales.

5 Cuando están presentes, estas últimas se seleccionan en general entre las sales orgánicas y/o las sales inorgánicas, así como sus combinaciones.

10 En particular, los aniones que componen estas sales pueden también ser inorgánicos (cloruro, carbonato, hidrogenocarbonato, sulfato, hidrogenosulfato, silicato, fosfato, hidrogenofosfato, hidróxido, etc.), como orgánicos (aspartato, formiato, acetato, lactato, citrato, gluconato, succinato, malato, fumarato, orotato, etc.).

15 Los cationes que componen estas sales, asociados con los aniones anteriores, pueden proceder tanto de los metales alcalinos (preferentemente litio, sodio, potasio), como de metales alcalinotérreos (preferentemente magnesio, calcio), como de metales de transición (escandio, titanio, vanadio, manganeso, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, oro). Otros cationes pueden también formar unas sales como los amonios. Preferentemente, los cationes se seleccionarán entre los metales alcalinos (litio, sodio, potasio), los metales alcalinotérreos (magnesio, calcio), los amonios, así como los metales de transición siguiente: manganeso, molibdeno, hierro, cobre, zinc, plata y oro.

20 Cuando están presentes, su contenido representa del 0,001 al 40% en peso con respecto al peso de la composición, y aún más preferiblemente entre el 0,001 y el 20% en peso, con respecto al peso de la composición.

**Colorantes adicionales**

25 Las composiciones **(A)**, que comprenden el o los compuestos de fórmula **(I)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, o **(E)** pueden eventualmente, además, comprender unos colorantes adicionales, diferentes de los compuestos de fórmula **(I)**, antes citados.

30 Entre estos colorantes adicionales, se pueden citar los colorantes directos naturales o sintéticos, los colorantes de oxidación con las bases eventualmente asociadas a unos acopladores, así como sus combinaciones.

35 Estos colorantes directos se pueden seleccionar, por ejemplo, entre los colorantes directos nitrados bencénicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes tetraazapentametínicos, los colorantes quinónicos y en particular antraquinónicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azínicos, los colorantes directos triarilmetánicos, los colorantes directos indoamínicos y los colorantes directos naturales.

40 Entre los colorantes directos naturales, se pueden citar la lawsona, la juglona, la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido kermésico, la purpurogalina, la antragalol, el índigo, la curcumina, la espinulosina, la apigenidina, los clorofilos, las clorofilinas, las orceínas, la hemateína, la brazilina, la brazileína, los colorantes del cártamo (como por ejemplo la cartamina), los flavonoides (con por ejemplo la morina, la apigenidina, el santal), los antocianos (del tipo de la apigeninidina), los carotenoides, los taninos, el sorgo y el carmín de cochinilla, o sus mezclas. Se pueden utilizar también los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y en particular las cataplasmas o extractos a base de henna. En particular, la composición **(A)** puede comprender al menos un compuesto adicional seleccionado entre la dihidroxiacetona, el protocatecaldehído, la isatina, la hematoxilina, la vitamina C, la vitamina C oxidada y sus mezclas

50 Entre las bases de oxidación, se pueden citar las para-fenilendiaminas, las bis-fenilalquilenodiaminas, los para-aminofenoles, los bis-para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición.

Entre estos acopladores, se pueden citar en particular las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos y sus sales de adición.

55 La o las bases de oxidación presentes en la composición tintórea están en general presentes cada una en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la composición tintórea, preferentemente entre el 0,005 y el 6% en peso.

60 El o los acopladores están generalmente cada uno presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la composición **(A)**, preferentemente entre el 0,005 y el 6%.

65 De manera general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los acopladores utilizables en el ámbito de la invención se seleccionan en particular entre las sales de adición con un ácido tales como los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos.

Según un modo de realización, la composición (A) comprende al menos un ácido de Lewis, en particular seleccionado entre los halogenuros de boro y los halogenuros de aluminio.

5 El ácido de Lewis puede estar presente en una cantidad que va del 0,001 al 10%, preferentemente del 0,01 al 5% en peso con respecto al peso total de la composición (A).

Cabe señalar que la composición (A) realizada en la invención puede resultar de la mezcla extemporánea de varias composiciones que comprenden cada una uno o varios primero, segundo y tercer compuesto descritos anteriormente.

10

### **Agente oxidante químico**

15 El procedimiento de coloración de las fibras queratínicas a partir de precursores de fórmula (I) tales como se han definido anteriormente utiliza una composición que comprende al menos un agente oxidante químico. La invención se interesa también por una composición cosmética que comprende al menos un precursor de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente.

20 Según un modo de realización ventajoso de la invención la composición de la invención comprende al menos un agente oxidante químico. En particular, cuando un agente oxidante químico está presente, la composición lista para el uso se obtiene ventajosamente por mezcla extemporánea antes de la aplicación de una composición anteriormente descrita, con al menos una composición que comprende uno o varios agentes oxidantes químicos.

Por "agente oxidante químico" se entiende un agente oxidante diferente del oxígeno del aire.

25 El agente oxidante químico se selecciona preferentemente entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos o ferricianuros de metales alcalinos, las sales peroxigenadas como, por ejemplo, los persulfatos, los perboratos y los percarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, como el sodio, el potasio, el magnesio, las sales de metales de transición seleccionadas entre las sales de zinc, de cobre, de manganeso, de hierro, sales que pueden ser de naturaleza orgánica o mineral.

30

Cuando las sales de metales de transición son unas sales del ácido orgánico, éstas pueden contener una o varias funciones ácido carboxílico y/o ácido sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), y/o ácido fosfónico ( $-\text{H}_2\text{PO}_3$ ), y/o ácido fosfínico ( $-\text{H}_2\text{PO}_2$  o  $=\text{HPO}_2$ ), y/o ácido fosfinoso ( $=\text{POH}$ ).

35 Preferentemente, el ácido orgánico contiene una o varias funciones ácido carboxílico y/o sulfónico. El ácido orgánico según la invención puede ser saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico. El ácido orgánico según la invención puede en particular seleccionarse entre el gluconato, el lactato, el glicinato, el aspartato, la pirrolidona carboxilato, el fenolsulfonato, el salicilato, el citrato, el acetato y sus mezclas.

40 En el sentido de la presente invención, se entiende por sales minerales, unas sales inorgánicas, es decir que no comprende en su estructura átomo de carbono unido a al menos un átomo de hidrógeno. Las sales minerales son unas sales procedentes de la acción de un ácido mineral o de una base mineral sobre el metal. Entre las sales, se pueden citar los halogenuros tales como los cloruro, fluoruro y yoduro; los sulfato, fosfato, nitrato, los carbonato, perclorato así como sus mezclas. Preferentemente, las sales minerales utilizadas son el sulfato, el fosfato y el cloruro de zinc.

45

Conviene también unos agentes oxidantes de tipo enzimático como las lacasas, las peroxidasas y las oxido-reductasas de 2 electrones (tales como la uricasa), llegado el caso en presencia de su donante o co-factores respectivos.

50

Se prefiere particularmente la utilización del peróxido de hidrógeno.

El agente oxidante está ventajosamente constituido de peróxido de hidrógeno en solución acuosa (agua oxigenada) cuyo título puede variar, más particularmente, de 1 a 40 volúmenes, y aún más preferiblemente de 5 a 40 volúmenes.

55

Cabe señalar así que la composición realizada en la invención puede resultar de la mezcla extemporánea de varias composiciones.

60 La composición que se acaba de describir se aplica por lo tanto sobre las fibras queratínicas humanas, en particular, el cabello.

### **Otros ingredientes**

65 El medio cosméticamente aceptable comprende en general al menos agua o también una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico. A título de disolvente orgánico, se pueden citar, por ejemplo, los alcanoles inferiores



de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como el etanol y el isopropanol; los polioles tales como el 1,3 propanodiol o también el 1,6-hexanediol y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el monometiléter de propilenglicol, el monoetiléter y el monometiléter de dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

5 Los disolventes, cuando están presentes, están presentes preferentemente en proporciones preferentemente comprendidas entre el 1 y el 99% en peso con respecto al peso de la composición, y aún más preferiblemente entre el 5 y el 95% en peso, con respecto al peso de la composición.

10 Las composiciones realizadas en el procedimiento según la invención pueden también contener diversos adyuvantes utilizados en las composiciones para la coloración del cabello, tales como unos agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los  
15 agentes de penetración, unos agentes secuestrantes, unos perfumes, unos tampones, unos agentes dispersantes, unos agentes de acondicionamiento tales como, por ejemplo, unas silicinas volátiles o no volátiles, modificadas o no tales como las siliconas aminadas, unos agentes filmógenos, unas ceramidas, unos agentes conservantes, unos agentes opacificantes, unos polímeros conductores.

20 Los adyuvantes anteriores están generalmente presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

25 Por supuesto, el experto en la técnica se encargará de seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente relacionadas con la composición de tinte conforme a la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

**pH de la composición:**

30 Según un modo de realización de la invención, las composiciones (A), (C), (D) y/o (E) tales como se definen a continuación presentan un pH inferior o igual a 9,5. El pH de la composición (A), (C), (D) y/o (E) está en particular comprendido, inclusive, entre 3 y 14, preferentemente entre 3 y 9,5 y de manera aún más preferida entre 7 y 9,5.

35 Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a título de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, los ácidos carboxílicos como el ácido acético, el ácido tártrico, el ácido cítrico, el ácido láctico, los ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes se pueden citar, a título de ejemplo, el amoniaco, los carbonatos alcalinos, las aminas citadas antes.

40 La composición puede presentarse en diversas formas, tales como en forma líquida, de crema, de gel, de polvos para mezclar antes del uso para obtener unas cataplasmas, unas infusiones, o cualquier otra forma apropiada para realizar una coloración de las fibras queratínicas, y en particular del cabello.

45 Según un modo de realización, se presenta en forma de polvo. En este caso, se adiciona de agua antes de la aplicación sobre las fibras queratínicas.

Los ingredientes de la composición (A) antes citada pueden almacenarse juntos o separadamente.

**Dispositivo o kits:**

50 La invención se refiere también a un dispositivo o kit, de varios compartimientos que comprende:

- en un primer compartimiento al menos un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente;

55 - y en un segundo compartimiento al menos un agente oxidante químico tal como se ha definido anteriormente;

entendiéndose que, en este modo de realización, los compuestos del primer compartimiento se presentan preferiblemente en forma de polvo, preferentemente anhidro, es decir que comprende menos del 5%, preferentemente menos del 2% y mejor menos del 1% de agua.

60 Según un modo de realización particular de la invención, el dispositivo de varios compartimientos comprende:

- en un primer compartimiento al menos un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente;

65 - en un segundo compartimiento al menos un compuesto nucleófilo seleccionado entre las aminas de fórmula (V) tales como se han definido anteriormente, o de fórmula (Va) a (Vi') tales como se han definido anteriormente,

preferentemente dicha amina se selecciona entre el amoniaco, los compuestos de las fórmulas **(Va)**, **(Vb)**, **(Vc)**, **(Ve)**, **(Vf)**, **(Vf')**, **(Vf'')**, **(Vg)** en particular cuando **R<sub>20</sub>** representa un grupo alcoxi lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, **(Vi')**, o sus mezclas, y

5 - en un tercer compartimiento al menos un compuesto electrófilo seleccionado entre los compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente, y preferentemente de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)** y **(d)** tales como se han definido anteriormente; y

- en un cuarto compartimiento al menos un agente oxidante químico tal como se ha definido anteriormente;

10 entendiéndose que en este modo de realización, los compuestos del primer compartimiento, y eventualmente del tercero se presenta(n) preferiblemente en forma de polvo, preferentemente anhidro, es decir que comprende menos del 5%, preferentemente menos del 2% y mejor menos del 1% de agua.

15 Según otro modo de realización particular de la invención, el dispositivo de varios compartimientos comprende:

- en un primer compartimiento al menos un compuesto de fórmula **(I)** tal como se ha definido anteriormente;

20 - en un segundo compartimiento al menos un compuesto nucleófilo seleccionado entre las aminas de fórmula **(V)** tales como se han definido anteriormente, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido anteriormente, preferentemente dicha amina es un aminoalcohol o aminotiol, y en particular un  $\beta$ - o  $\gamma$ - aminoalcohol o aminotiol, preferentemente aminoalcohol, más particularmente un aminoalcohol de fórmula **(Vf)** o **(Vf')** más preferentemente **(Vf'')** tales como se han definido anteriormente, y

25 - en un tercer compartimiento al menos un compuesto electrófilo seleccionado entre los compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente, y preferentemente de fórmula **(i)** o **(i')** tales como se han definido anteriormente; y

- en un cuarto compartimiento al menos un agente oxidante químico tal como se ha definido anteriormente;

30 entendiéndose que en este modo de realización, los compuestos del primer compartimiento, y eventualmente del tercero se presenta(n) en forma de polvo, preferentemente anhidro, es decir que comprende menos del 5%, preferentemente menos del 2% y mejor menos del 1% de agua.

35 Los compuestos presentes en los diferentes compartimientos se mezclan extemporáneamente antes de la aplicación sobre las fibras queratínicas.

Puede también ser ventajoso almacenar al menos el o los compuestos de las fórmulas del primer compartimiento **(I)**, en un recipiente protegido del aire, por ejemplo en medio bajo vacío o bajo atmósfera inerte tal como el nitrógeno o el argón.

### **Procedimiento de coloración**

45 La presente invención tiene por lo tanto como primer objeto un procedimiento de coloración de las fibras queratínicas preferentemente humanas, tales como el cabello, que comprende la aplicación sobre dichas fibras:

i) de al menos una composición cosmética **(A)** que comprende al menos un precursor de coloración biomimética, compuesto de fórmula **(I)** tal como se ha definido anteriormente; y

50 ii) de al menos una composición cosmética **(B)** que comprende al menos un agente oxidante químico tal como se ha definido anteriormente;

entendiéndose que las composiciones **(A)** y **(B)** pueden aplicarse simultáneamente, o secuencialmente por la aplicación en un primer lugar de **(A)**, después por la aplicación de **(B)**.

55 Preferentemente la composición **(A)** se aplica en primer lugar y después se aplica sobre las fibras queratínicas la composición **(B)**, más particularmente aplicándose la composición **(B)** después de un tiempo de reposo de al menos 5 minutos después de la aplicación de la composición **(A)**.

60 Según un modo de realización particular de la invención, el procedimiento de coloración de fibras queratínicas utiliza:

i) una composición **(A)** que comprende uno o varios precursores de fórmula **(I)** tal como se ha definido anteriormente; y

65 ii) una composición **(B)** que comprende al menos un agente oxidante químico tal como se ha definido anteriormente;

entendiéndose que pueden también utilizarse en el procedimiento de coloración:

iii) una o varias aminas seleccionadas entre las aminas de fórmula **(V)** tales como se han definido anteriormente, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido anteriormente, preferentemente dicha amina se selecciona entre el amoniaco, los compuestos de las fórmulas **(Va)**, **(Vb)**, **(Vc)**, **(Ve)**, **(Vf)**, **(Vf')**, **(Vf'')**, **(Vg)** en particular cuando **R<sub>20</sub>** representa un grupo alcoxi lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, **(Vi')**, o sus mezclas; y

iv) eventualmente uno o varios compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente, y preferentemente de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)** y **(d)** tales como se han definido anteriormente, pudiendo dicha o dichas aminas y dicho o dichos compuestos (tio)carbonilados encontrarse en la composición **(A)**, juntos en una composición cosmética **(E)** o en dos composiciones cosméticas separadas **(C)** y **(D)**;

- las composiciones **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)** y **(E)** pueden aplicarse simultáneamente, o secuencialmente por la aplicación en primer lugar de **(A)**, después eventualmente de **(C)**, **(D)** y finalmente por la aplicación de **(B)**, preferentemente de forma secuencial; y

- el pH de la composición **(A)** es inferior a 9,5 y tiene un pH superior o igual a 7.

Según un modo de realización ventajoso del procedimiento de coloración, el tiempo de reposo después de la aplicación de la composición **(A)** está comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora.

Según un modo de realización particular de la invención, la composición **(A)** del procedimiento de coloración se aplica a una temperatura comprendida entre 20 y 50°C.

Al final del tiempo de reposo, se aplica la composición que comprende el agente oxidante químico **(B)**, preferentemente agua oxigenada o peróxido de hidrógeno en solución acuosa cuyo título puede variar, más particularmente, de 1 a 40 volúmenes y aún más preferiblemente de 5 a 40 volúmenes, preferentemente a temperatura ambiente (25°C), para revelar el color con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, preferentemente, entre 1 minuto y 20 minutos.

Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento de coloración que utiliza las etapas siguientes:

1) aplicación sobre las fibras queratínicas de la composición **(A)** tal como se ha definido anteriormente que posee un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C; después

2) aplicación sobre dichas fibras de una composición **(C)** que comprende al menos una amina de fórmula **(V)** tal como se ha definido anteriormente, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido anteriormente, preferentemente dicha amina se selecciona entre el amoniaco, los compuestos de las fórmulas **(Va)**, **(Vb)**, **(Vc)**, **(Ve)**, **(Vf)**, **(Vf')**, **(Vf'')**, **(Vg)** en particular cuando **R<sub>20</sub>** representa un grupo alcoxi lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, **(Vi')**, o sus mezclas; y eventualmente uno o varios compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente, y preferentemente de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)** y **(d)** tales como se han definido anteriormente, poseyendo dicha composición **(C)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 30 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C, y después

3) revelación del color por aplicación sobre dichas fibras de la composición **(B)** tal como se ha definido anteriormente, en particular una composición oxidante que comprende agua oxigenada en solución acuosa cuyo título puede variar, más particularmente, de 1 a 40 volúmenes y aún más preferiblemente de 5 a 40 volúmenes.

Según una variante ventajosa, el procedimiento de coloración de la invención utiliza las etapas siguientes:

1) aplicación sobre las fibras queratínicas de la composición **(A)** que comprende:

- al menos un precursor de fórmula **(I)** tal como se ha definido anteriormente, y

- al menos una o varias aminas de fórmula **(V)** tal como se ha definido anteriormente, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido anteriormente, preferentemente dicha amina se selecciona entre el amoniaco, los compuestos de las fórmulas **(Va)**, **(Vb)**, **(Vc)**, **(Ve)**, **(Vf)**, **(Vf')**, **(Vf'')**, **(Vg)** en particular cuando **R<sub>20</sub>** representa un grupo alcoxi lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, **(Vi')**, o sus mezclas; poseyendo dicha composición **(A)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C; y después

2) aplicación sobre dichas fibras de una composición **(D)** que comprende al menos un compuesto (tio)carbonilado de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente, y preferentemente de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)** y **(d)** tales como se han definido anteriormente, poseyendo dicha composición **(D)** un pH

comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 30 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C, y después

- 5 3) revelación del color por aplicación sobre dichas fibras la composición **(B)** tal como se ha definido anteriormente, en particular una composición oxidante que comprende en solución acuosa cuyo título puede variar, más particularmente, de 1 a 40 volúmenes y aún más preferentemente de 5 a 40 volúmenes.

Según otra variante ventajosa, el procedimiento de coloración de la invención utiliza las etapas siguientes:

- 10 1) aplicación sobre las fibras queratínicas la composición **(A)** tal como se ha definido anteriormente que posee un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C; y después

- 15 2) aplicación sobre dichas fibras de una composición **(C)** que comprende al menos una amina de fórmula **(V)** tal como se ha definido anteriormente, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido anteriormente, preferentemente dicha amina se selecciona entre el amoníaco, los compuestos de las fórmulas **(Va)**, **(Vb)**, **(Vc)**, **(Ve)**, **(Vf)**, **(Vf')**, **(Vf'')**, **(Vg)** en particular cuando **R<sub>20</sub>** representa un grupo alcoxi lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, **(Vi')**, o sus mezclas; poseyendo dicha composición **(C)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 30 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C, y después

- 20 3) aplicación sobre dichas fibras de una composición **(D)** que comprende al menos un compuesto (tio)carbonilado de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente, y preferentemente de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)** y **(d)** tales como se han definido anteriormente, poseyendo dicha composición **(D)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 30 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C, y después

- 30 4) revelación del color por aplicación sobre dichas fibras de la composición **(B)** tal como se ha definido anteriormente, en particular de una composición oxidante que comprende agua oxigenada en solución acuosa cuyo título puede variar, más particularmente, de 1 a 40 volúmenes y aún más preferiblemente de 5 a 40 volúmenes.

Según otra variante ventajosa, el procedimiento de coloración de la invención utiliza las etapas siguientes:

- 35 1) aplicación sobre las fibras queratínicas de la composición **(A)** tal como se ha definido anteriormente que posee un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C; y después

2) aplicación sobre dichas fibras de una composición **(E)** que comprende:

- 40 - al menos una amina de fórmula **(V)** tal como se ha definido anteriormente, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido anteriormente, preferentemente dicha amina se selecciona entre el amoníaco, los compuestos de las fórmulas **(Va)**, **(Vb)**, **(Vc)**, **(Ve)**, **(Vf)**, **(Vf')**, **(Vf'')**, **(Vg)** en particular cuando **R<sub>20</sub>** representa un grupo alcoxi lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, **(Vi')**, o sus mezclas;

- 45 - al menos un compuesto (tio)carbonilado de las fórmula **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente, y preferentemente de las fórmula **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)** y **(d)** tales como se han definido anteriormente, poseyendo dicha composición **(E)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 30 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C, y después

- 50 3) revelación del color por aplicación sobre dichas fibras la composición **(B)** tal como se ha definido anteriormente, en particular una composición oxidante que comprende agua oxigenada en solución acuosa cuyo título puede variar, más particularmente, de 1 a 40 volúmenes y aún más preferiblemente de 5 a 40 volúmenes.

Según otra variante ventajosa, el procedimiento de coloración de la invención utiliza las etapas siguientes:

- 55 1) aplicación sobre las fibras queratínicas de la composición **(A)** que comprende:

- al menos un precursor de fórmula **(I)** tal como se ha definido anteriormente, y

- 60 - al menos una amina de fórmula **(V)** tal como se ha definido anteriormente, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido anteriormente, preferentemente dicha amina se selecciona entre el amoníaco, los compuestos de las fórmulas **(Va)**, **(Vb)**, **(Vc)**, **(Ve)**, **(Vf)**, **(Vf')**, **(Vf'')**, **(Vg)** en particular cuando **R<sub>20</sub>** representa un grupo alcoxi lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, **(Vi')**, o sus mezclas; o vanilina,

- 65 - al menos un compuesto (tio)carbonilado de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente, y preferentemente de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)** y **(d)** tales como se han definido anteriormente;

poseyendo dicha composición **(A)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C; y después

5 2) revelación del color por aplicación sobre dichas fibras de la composición **(B)** tal como se ha definido anteriormente, en particular de una composición oxidante que comprende agua oxigenada en solución acuosa cuyo título puede variar, más particularmente, de 1 a 40 volúmenes y aún más preferiblemente de 5 a 40 volúmenes.

10 Según un modo de realización particularmente ventajoso, las composiciones **(A)**, **(C)**, **(D)** y/o **(E)** se encuentran en forma de polvo preferentemente anhidro listas para el uso o bien dispuestas en varios compartimientos si la amina utilizada y/o el compuesto (tio)carbonilado y más generalmente el derivado carbonilado es o son líquidos.

Más particularmente la o las composiciones utilizadas en el procedimiento de coloración y en el dispositivo de varios compartimientos pueden presentarse de la siguiente manera:

15 a- Todos los ingredientes son sólidos, es decir que los precursores de fórmula **(I)** tal como se ha definido anteriormente, y las aminas sólidas de fórmula **(V)** tal como se ha definido anteriormente, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido anteriormente o las aminas hechas sólidas, los compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente, hechas eventualmente sólidas por encapsulación en una matriz, sal inorgánica para ajustar el pH en cuyo caso todos los ingredientes sólidos pueden encontrarse en el mismo compartimiento, y la composición **(B)** en otro compartimiento;

20 b- Los precursores de fórmula **(I)** tal como se ha definido anteriormente, y las aminas de fórmula **(V)** tal como se ha definido anteriormente, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido anteriormente son sólidos y los compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente son líquidos, en cuyo caso todos los ingredientes sólidos se encuentran en el mismo compartimiento, y la composición **(B)** en otro compartimiento, el dispositivo comprende entonces al menos tres compartimientos;

30 c- Los precursores de fórmula **(I)** tal como se ha definido anteriormente, y los compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido anteriormente son sólidos y las aminas de fórmula **(V)** tal como se ha definido anteriormente, o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido anteriormente son líquidas, en cuyo caso todos los ingredientes sólidos se encuentran en el mismo compartimiento, y la composición **(B)** en otro compartimiento, el dispositivo comprende entonces al menos tres compartimientos.

35 En cada uno de los casos, el agente oxidante, en particular el agua oxigenada se almacenará aparte.

La temperatura de aplicación de la composición **(B)** anteriormente descrita está comprendida entre 15°C y 80°C, de manera aún más preferida entre 15°C y 55°C. La segunda composición que formula el o los oxidantes se aplica a una temperatura comprendida entre 15°C y 30°C.

40 Según un modo de realización particular de la invención, el tiempo de aplicación de las dos, tres o cuatro composiciones está comprendido entre 10 minutos y 5 horas, preferentemente entre 10 minutos y 3 horas y de manera aún más preferida entre 30 minutos y 2 horas.

45 Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar su alcance. Todos los compuestos se han identificado mediante métodos espectroscópico o espectrométricos clásicos.

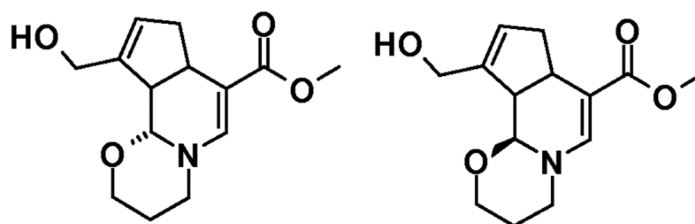
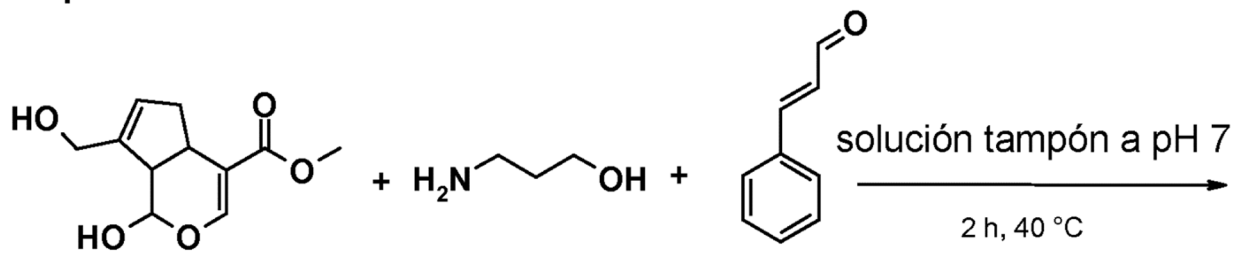
50 La evaluación de la coloración se puede realizar visualmente o medir por espectrocolorimetría (tal como con un Minolta CM3600d, iluminat D65, ángulo de 10°, SCI values) para la medición de L\*, a\* y b\*. En el sistema L\*, a\* y b\*, L\* representa la intensidad del color, a\* representa el eje de lo verde y rojo, b\* representa el eje de lo azul y amarillo. Cuanto más débil sea el valor de L\*, más fuerte es la intensidad del color, y más oscuro aparece el color. Cuando más elevado sea el valor de a\*, más se observarán unos reflejos rojos, y cuanto más elevado sea el valor de b\*, más se observarán unos reflejos amarillos. La variación entre el color del mechón blanco natural no tratado y la del mechón coloreado se define por DE\* según la fórmula siguiente:

$$55 \quad \Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_c^*)^2 + (a^* - a_c^*)^2 + (b^* - b_c^*)^2}$$

En esta ecuación, L\*, a\* y b\* son los valores medidos del mechón una vez teñido y L\*<sub>0</sub>, a\*<sub>0</sub> y b\*<sub>0</sub> son los del mechón blanco natural con el 90% (BN90%) blanco, no tratado. Cuando más elevado sea el valor mayor será la subida de color.

60 **Ejemplo 1 - compuesto (1)**

## Esquema de síntesis:



83/17

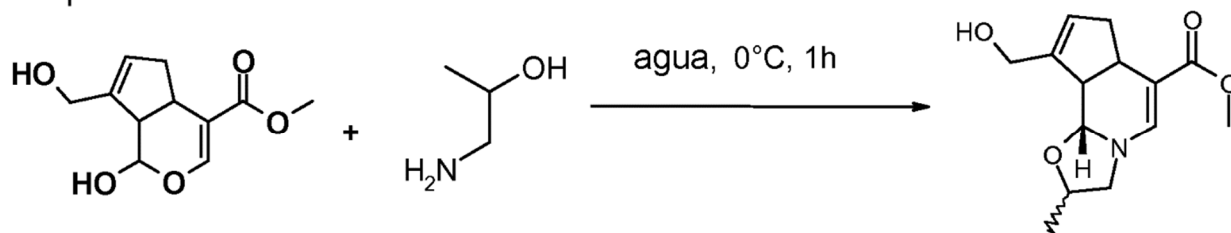
5 En un matraz de 50 ml, se introducen 339 mg de genipina (1,5 mmol, 1 eq), 30 ml de solución acuosa tamponada a un pH de 7. La solución se pone bajo agitación. Se añaden 337  $\mu$ l de cinamaldehído (3 mmoles, 2 eq) y 225  $\mu$ l de 3-amino-1-propanol (3 mmoles, 2 eq) al medio de reacción anterior. Después de 2 horas de agitación a 40°C, el medio de reacción se extrae con 2x50 ml de diclorometano. La fase orgánica se lava después con 50 ml de una solución saturada de NaCl. La fase orgánica se seca después sobre sulfato de sodio. Después de la evaporación hasta sequedad al vacío a 40°C, se obtiene un residuo azul.

10 Este se purifica después sobre una columna de sílice de gradiente de eluato diclorometano/metanol 100/0, después 80/20, para conducir, después de la purificación, a un residuo azul verde.

Los análisis espectroscópicos RMN y de masas confirman la estructura del producto obtenido.

15 **Ejemplo 2 - compuesto (2): síntesis del (9bR)-9-(hidroximetil)-2-metil-2,3,6a,7,9a,9b-hexahidrociclopenta[c][1,3]oxazolo[3,2-a]piridina-6-carboxilato de metilo**

## Esquema de síntesis:



65/35

20 En un matraz de 100 ml, se introducen a 0°C, 2 g (8,841 mmoles, 1 eq) de genipina en 4 ml de agua, después se añade 0,681 ml de amino-2-propanol (8,841 mmoles, 1 eq). Se añade después poco a poco 6 ml de agua.

Después de 1h de reacción a 0°C, el medio de reacción de color naranja se vuelve a llevar a temperatura ambiente. Este último se filtra después.

25 Se obtienen 300 mg de sólido blanco, ligeramente anaranjado.

Los análisis RMN y espectrometría de masas son compatibles con la estructura esperada. Se observa una mezcla de diaestereoisómeros

30

**Ejemplos de coloración**

Cada composición de coloración que formula los compuestos (1) y (2) se obtiene en disolvente en una solución acuosa, en sonicador durante 5 minutos, 10 mg de compuesto (1) y (2) de la invención, eventualmente un compuesto electrófilo tal como un aldehído.

5 Cada composición se aplica sobre unos cabellos grises naturales al 90% de cabellos blancos a 40°C, con un tiempo de reposo de 1 hora. Después, el mechón se aclara, se lava con un champú y se seca con secador.

Las 10 composiciones de la tabla siguiente se realizaron y ensayaron sobre cabellos:

10

<b>Composiciones</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Compuesto 1	10 mg	-
Compuesto 2	-	10 mg
vanilina	10 mg	10 mg
Solución acuosa*	2 ml	2 ml
<i>La solución* acuosa está constituida del 15% de etanol y del 5% de alcohol bencílico y del 80% de agua.</i>		

Las coloraciones obtenidas son amarillas, muy estéticas, con una buena subida. La cosmética de las fibras se respeta al tacto.

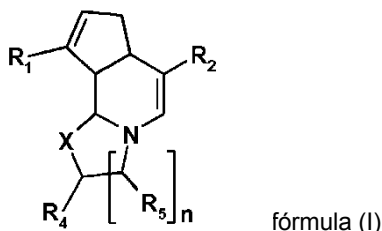
15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de coloración de las fibras queratínicas, preferentemente humanas, tales como el cabello, que comprende la aplicación sobre dichas fibras:

5

i) de al menos una composición **(A)** que comprende al menos un compuesto de fórmula **(I)** siguiente:



10 así como sus isómeros ópticos o geométricos, sus tautómeros, sus sales de ácido o de base, minerales u orgánicas, sus solvatos tales como los hidratos;

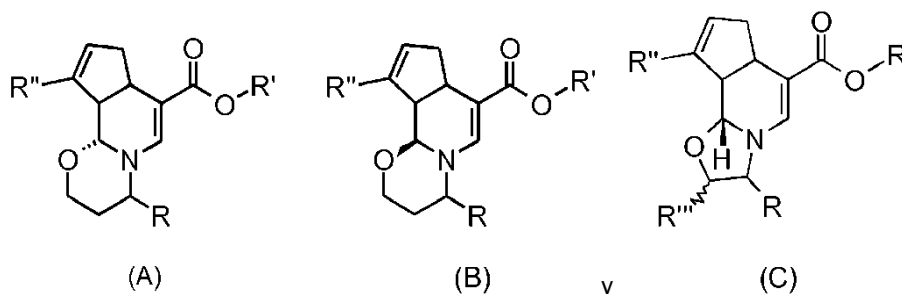
fórmula **(I)** en la que:

- 15 • **R<sub>1</sub>** representa i) un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), lineal o ramificado, tal como metilo  
 - CH<sub>3</sub>, ii) -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alk-O-H preferentemente -CH<sub>2</sub>-O-H, con (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alk representando un grupo alquileo, lineal o ramificado de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
- 20 • **R<sub>2</sub>** representa un átomo ii) un grupo -C(O)-R, con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) tal como -C(O)-CH<sub>3</sub>, iii) carboxi  
 - C(O)-OH, iv) -C(O)-O-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), v) (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminocarbonilo tal como
- 25 - C(O)-NH<sub>2</sub> o -C(O)-N(H)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>): preferentemente -C(O)-O-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
- **R<sub>4</sub>** representa un átomo de hidrógeno, ii) un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado, o iii) un radical bencilo; y
- 30 • **R<sub>5</sub>** representa i) un átomo de hidrógeno, ii) un grupo alquilo, lineal o ramificado, de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, iii) un radical bencilo, iv) un radical hidroxycarbonilo -C(O)OH, v) un radical -C(O)-O-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>); en particular R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan un átomo de hidrógeno;
- **X** representa un átomo de oxígeno;
- 35 • **n** vale 1 o 2;

ii) de al menos una composición **(B)** que comprende al menos un agente oxidante químico; pudiendo las composiciones **(A)** y **(B)** aplicarse simultáneamente, o secuencialmente por la aplicación en primer lugar de **(A)**, después por la aplicación de **(B)**, preferentemente la composición **(A)** se aplica en primer lugar y después se aplica sobre dichas fibras la composición **(B)**, después de un tiempo de reposo de al menos 5 minutos tras la aplicación de la composición **(A)**.

2. Procedimiento de coloración según la reivindicación anterior, en el que el compuesto de fórmula:

45 (I) se selecciona entre:

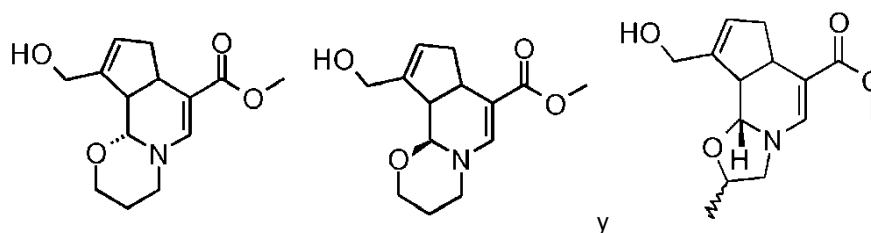




así como sus isómeros ópticos o geométricos, sus tautómeros, sus sales de ácido o de base, minerales u orgánicas, sus solvatos tales como los hidratos;

Fórmulas (A), (B) o (C) en las que:

- R representa un átomo de hidrógeno o un grupo carboxi;
- R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
- R'' representa un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo; y
- R''' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); preferentemente los compuestos de fórmula (I) o (I') se seleccionan entre:



3. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que utiliza además iii) una o varias aminas seleccionadas entre las aminas de fórmula (V):



fórmula (V) en la que

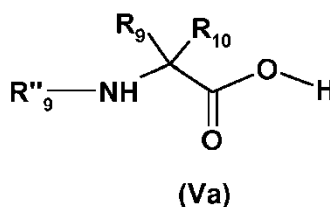
R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, representan independientemente la una de la otra

- un átomo de hidrógeno

- un radical hidrocarbonado de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineal, ramificado y/o cíclico, saturado y/o insaturado, aromático o no, que puede contener de 1 de 5 dobles enlaces carbono-carbono y/o eventualmente sustituido, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo o grupo que comprende al menos un heteroátomo (preferentemente seleccionado entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, C=O, C=S, S(O), S(O)<sub>2</sub> o sus combinaciones); pudiendo dichos radicales R'<sub>7</sub> y R'<sub>8</sub> hidrocarbonados formar eventualmente, con el átomo de nitrógeno al que cada uno está unido, un heterociclo de 5 o 7 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, eventualmente aromático, eventualmente condensado a un núcleo aromático o heteroaromático de 6 miembros, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno; no comprendiendo el radical hidrocarbonado función nitro, nitroso, peroxo o diazo.

4. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que utiliza además iii) una o varias aminas seleccionadas entre las aminas de las fórmulas (Va) a (Vi) siguientes, así como sus sales de adición a un ácido o a una base, mineral u orgánica:

• los aminoácidos de fórmula general (Va):



Fórmula (Va) en la que:

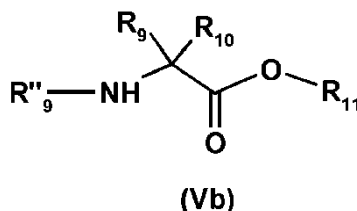
- R<sub>9</sub> representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, preferentemente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, hidroxicarbonilo, tior, alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio, amido, amino, guanidina, un radical fenilo, eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical indolilo eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical imidazolilo, un radical pirrolinilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; o un radical fenilo no sustituido;

$R''_9$  representa un hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o un radical fenilo no sustituido;

$R_{10}$  representa un hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

Pudiendo formar  $R''_9$  y  $R_9$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo a 5 o 6 miembros saturado;

◦ los ésteres procedentes de los aminoácidos y/o derivados de fórmula general (Vb):



fórmula (Vb) en la que:

-  $R_9$  representa un átomo de hidrógeno un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, preferentemente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, hidroxicarbonilo, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo, tiol, alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio, amido, amino, guanidina, un radical fenilo, eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical indolilo eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical imidazolilo, un radical pirrolinilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; o un radical fenilo no sustituido;

-  $R''_9$  representa un hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o un radical fenilo no sustituido;

-  $R_{10}$  representa un hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

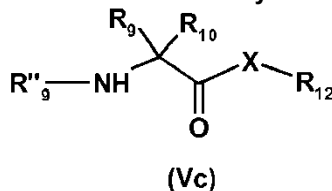
- pudiendo formar  $R''_9$  y  $R_9$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 6 miembros saturado;

-  $R_{11}$  representa:

▪ un radical hidrocarbonado de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprende eventualmente de uno a 5 dobles enlaces carbono-carbono conjugados o no, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, C=O, C=S, S(O), S(O)<sub>2</sub> o sus combinaciones; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo;

▪ un radical bencilo no sustituido;

◦ las amidas y los tioésteres procedentes de los aminoácidos y/o derivados de fórmula general (Vc):



Fórmula (Vc) en la que:

-  $R_9$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificado, preferentemente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, hidroxicarbonilo, tiol, alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio, amido, amino, guanidina, un radical fenilo, eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical indolilo eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical imidazolilo, un radical pirrolinilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

-  $R''_9$  representa un hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con un radical hidroxisulfonilo;

-  $R_{10}$  representa un hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

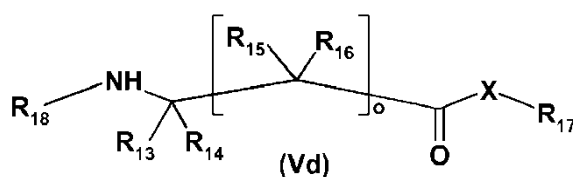
- pudiendo formar  $R''_9$  y  $R_9$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 miembros saturado;

-  $R_{12}$  representa:

- 5 \* un átomo de hidrógeno
- \* un radical alquilo de  $C_1-C_6$ , preferentemente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo, tiol, alquil ( $C_1-C_4$ )-tio, amido, amino, un radical fenilo, eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilos, un radical indolilo eventualmente sustituido con uno o varios hidroxilo, un radical imidazolilo, un radical pirrolinilo eventualmente sustituido con un grupo alquilo de  $C_1-C_2$ ;

-  $X$  representa un átomo de azufre o de nitrógeno;

15 ◦ los compuestos aminados de fórmula general (Vd):



Fórmula (Vd) en la que:

20 -  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  representan independientemente los unos de los otros:

\* un átomo hidrógeno

25 \* un radical hidrocarbonado de  $C_1-C_{20}$ , lineal, ramificado y/o cíclico, saturado y/o insaturado, que puede contener de 1 a 5 dobles enlaces carbono-carbono, eventualmente aromático, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $S(O)$ ,  $S(O)_2$  o sus combinaciones, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o alcoxi de  $C_1-C_2$ , pudiendo dichos radicales alquilo  $R_{13}$  y  $R_{14}$  o  $R_{14}$  y  $R_{15}$  o  $R_{15}$  y  $R_{16}$  formar eventualmente, con el átomo de carbono al que cada uno está unido, un heterociclo a 5 o 7 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente aromático, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo; más particularmente un radical alquilo de  $C_1-C_{10}$ , eventualmente sustituido; y preferentemente, un radical alquilo de  $C_1-C_8$  lineal o ramificado eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo, preferentemente de 1 a 2 grupos hidroxilo, un radical hidroxicarbonilo, un radical ureido, un radical alcoxi ( $C_1-C_4$ )carbonilo; un radical fenilo no sustituido;

40 -  $X$  representa un átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre,

-  $R_{17}$  representa:

\* un átomo hidrógeno

45 \* un radical hidrocarbonado de  $C_1-C_{18}$  lineal o ramificado, saturado o insaturado y que comprende eventualmente de uno a 5 dobles enlaces carbono-carbono conjugados o no, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $S(O)$ ,  $S(O)_2$  o sus combinaciones; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo; más particularmente  $R_{17}$  representa un hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_{10}$ , lineal o ramificado, eventualmente sustituido; y preferentemente, un hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_4$  lineal o ramificado eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo, preferentemente de 1 a 2 grupos hidroxilo;

-  $R_{18}$  representa:

55 \* un átomo de hidrógeno

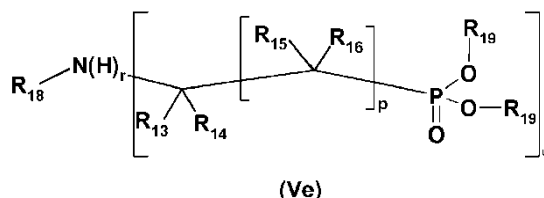
\* un radical alquilo de  $C_1-C_8$  lineal o ramificado eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre,  $CO$ ,  $C=S$ ,  $SO$ ,  $SO_2$  o sus

combinaciones, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo,

- o es un número entero comprendido, inclusive, entre 0 y 5;

5

◦ los compuestos aminados de fórmula general (Ve):



10 Fórmula (Ve) en la que:

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> y R<sub>18</sub> tienen el mismo significado que anteriormente para la fórmula (Vd);

- R<sub>19</sub> representa:

15

\* un átomo de hidrógeno,

\* un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, C=O, C=S, S(O), S(O)<sub>2</sub> o sus combinaciones, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo,

20

- p es un número entero comprendido, inclusive, entre 0 y 7;

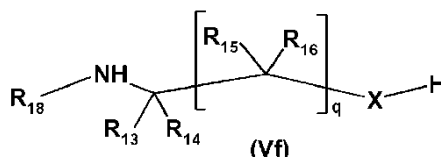
25

- u es un número entero igual a 1 o 2, entendiéndose que cuando u vale 2 entonces el radical R<sub>18</sub> representa un átomo de hidrógeno,

- r vale 0 o 1, entendiéndose que cuando u vale 1 entonces r vale 1 y cuando u vale 2, entonces r vale 0;

30

◦ los compuestos aminados de fórmula general (Vf):



35 Fórmula (Vf) en la que:

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> y R<sub>18</sub> tienen el mismo significado que anteriormente; Además, los radicales R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> independientemente los unos de los otros pueden también representar un radical hidroxilo, un radical alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo, un radical carboxaldehído, un alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>);

40

- q es un número entero comprendido, inclusive, entre 1 y 18;

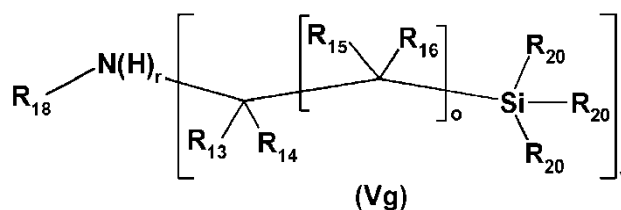
- X representa, un átomo de oxígeno, o de azufre, un grupo metileno eventualmente sustituido con un radical hidroxilo; preferentemente X representa un átomo de oxígeno;

45

- entendiéndose que cuando X representa un átomo de oxígeno, entonces R<sub>18</sub> forma un anillo de 5 o 6 miembros eventualmente sustituido con uno o varios hidroxil(metilo), preferentemente de 1 a 4 grupos hidroxil(metilo);

◦ los compuestos aminados de fórmula general (Vg):

50



Fórmula (Vg) en la que:

-  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  y  $R_{18}$  tienen el mismo significado que anteriormente;

-  $R_{20}$  representa

\* un radical alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

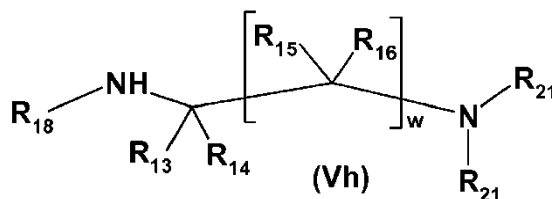
\* un radical alcoxi lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

-  $o$  es un número entero comprendido, inclusive, entre 0 y 5;

-  $v$  es un número entero que vale 1 o 2, entendiéndose que cuando  $v$  vale 2 entonces  $R_{18}$  representa un hidrógeno;

-  $r$  vale 0 o 1, entendiéndose que cuando  $v$  vale 1 entonces  $r$  vale 1 y cuando  $v$  vale 2, entonces  $r$  vale 0;

◦ los compuestos aminados de fórmula general (Vh):



Fórmula (Vh) en la que:

-  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  y  $R_{18}$  tienen el mismo significado que anteriormente. Además, los radicales  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  y  $R_{16}$ , independientemente los unos de los otros pueden también representar un radical hidroxilo, un radical alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo, un radical carboxaldehído, un radical alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>);

-  $R_{21}$  y  $R_{22}$  representan independientemente la una de la otra:

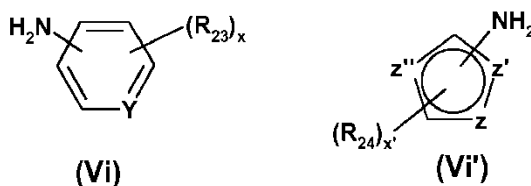
\* un átomo de hidrógeno,

\* un radical hidrocarbonado de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineal, ramificado y/o cíclico, saturado y/o insaturado, que puede contener de 1 a 5 dobles enlaces carbono-carbono, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o con uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre, C=O, C=S, S(O), S(O)<sub>2</sub> o sus combinaciones, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, más particularmente un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, eventualmente sustituido; y preferentemente, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo, preferentemente de 1 a 2 grupos hidroxilo;

- pudiendo formar  $R_{21}$  y  $R_{22}$  eventualmente, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 o 7 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido como se ha indicado anteriormente, eventualmente aromático, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo,

-  $w$  es un número entero comprendido entre 1 y 10;

◦ los compuestos aminados de fórmula general (Vi) y/o (Vi'):



Fórmulas (Vi) y/o (Vi') en la que:

5 -  $R_{23}$  y  $R_{24}$  representan independientemente la una de la otra:

10 \* un radical alquilo de  $C_1-C_6$ , eventualmente sustituido, eventualmente interrumpido con uno o varios heteroátomos y/o por uno o varios grupos que comprenden al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionados entre el oxígeno, el nitrógeno, el azufre,  $C(O)$ ,  $S(O)$ ,  $S(O)_2$  o sus combinaciones; no comprendiendo el radical alquilo función nitro, nitroso, peroxo o diazo;

\* un radical alquilcarbonilo ( $R-C(O)-$ ) en el que R representa un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

15 \* un radical alquilsulfonilo ( $R-S(O)_2-$ ) en el que R representa un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

\* un radical (di-)(alquil)aminosulfonilo ( $R_2N-S(O)_2-$ ) en el que los radicales R independientemente representan un hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

20 \* un radical (di-)(alquil)aminocarbonilo ( $R_2N-C(O)-$ ) en el que los radicales R independientemente representan un hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

\* un átomo de halógeno seleccionado preferentemente entre el bromo, el cloro o el flúor;

25 \* un grupo alcoxi de  $C_1-C_4$ ;

\* un grupo (poli)hidroxialcoxi de  $C_2-C_4$ ;

\* un grupo hidroxicarbonilo o carboxi ( $HO-C(O)-$ )

30 \* un grupo alcoxicarbonilo ( $R-O-C(O)-$ ) en el que R representa un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

\* un grupo alquilcarbonilamino ( $R-C(O)-NR'-$ ) en el que el radical R representa un radical alquilo de  $C_1-C_4$  y el radical R' representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

35 \* un radical alquilsulfonilo ( $R-S(O)_2-$ ) en el que el radical R representa un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

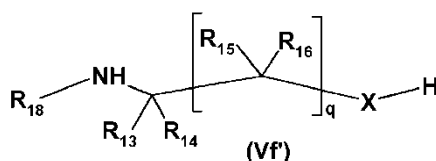
- Y representa un átomo de carbono o de nitrógeno;

40 - z, z', z'' representan independientemente los unos de los otros un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno o un átomo de nitrógeno sustituido con un hidrógeno;

- x es un número entero comprendido entre 0 y 2; cuando x es inferior a 2, el o los átomos de carbono no sustituidos llevan un átomo de hidrógeno;

45 - x' es un número entero igual a 0 o 1; cuando x' es inferior a 1, el o los átomos de carbono no sustituidos llevan un átomo de hidrógeno;

50 preferentemente la o las aminas son unos aminoalcoholes o aminotioles, y en particular un  $\beta$ - o  $\gamma$ - aminoalcohol o aminotiol, preferentemente aminoalcohol, más particularmente de fórmula (Vf), (Vf') o (Vf'') así como sus sales de ácido minerales u orgánicas, sus solvatos y sus isómeros ópticos:



Fórmula (Vf') para la cual:

55

-  $R_{13}$  y  $R_{14}$  idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, ii) un grupo alquilo, lineal o ramificado, de  $C_1$ - $C_6$  eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, iii) un radical bencilo, iv) un radical hidroxicarbonilo  $-C(O)OH$ , v) un radical  $-C(O)-O$ -alquilo ( $C_1$ - $C_{12}$ ),

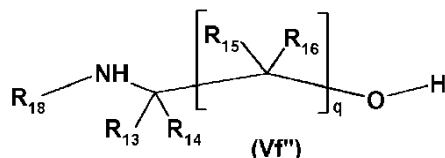
5 -  $R_{15}$  y  $R_{16}$  independientemente la una de la otra, representan ii) un radical alquilo de  $C_1$ - $C_4$  lineal o ramificado, iii) un radical bencilo,

-  $R_{18}$  representa un átomo de hidrógeno;

10 -  $X$  representa un átomo de oxígeno, o de azufre, un radical  $-NH-$ , preferentemente  $X$  representa un átomo de oxígeno;

-  $q$  es tal como se ha definido anteriormente, en particular  $q$  es un número entero comprendido, inclusive, entre 1 y 10, más particularmente entre 1 y 5, preferiblemente 1 o 2;

15



fórmula (Vf'') para la cual:

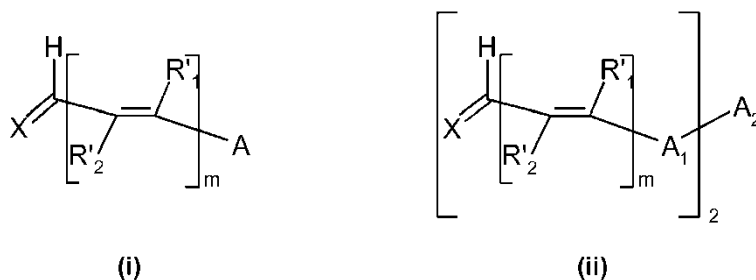
20 -  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  y  $R_{16}$  representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ), preferentemente un átomo de hidrógeno;

-  $R_{18}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1$ - $C_6$ ), preferentemente  $R_{18}$  representa un átomo de hidrógeno; y

25

-  $q$  es tal como se ha definido anteriormente, en particular  $q$  es un número entero comprendido, inclusive, entre 1 y 10, más particularmente entre 1 y 5, preferiblemente entre 1 y 3, tal como 2.

30 5. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que utiliza además iv) uno o varios compuestos (tio)carbonilados seleccionados entre aquellos de las fórmulas (i), (i'), (ii), (a), (b), (c), y (d) sus isómeros ópticos o geométricos, sus tautómeros, y sus solvatos, sus sales de ácido orgánico o mineral, sus solvatos, así como los oligo- o polisacáridos oxidados:



35 fórmulas (i) y (ii) en las que:

-  $m$  es un número entero comprendido entre 0 y 2, valiendo preferentemente 0 o 1;

40 -  $X$  representa un átomo de oxígeno, de azufre,  $NR''_1$  con  $R''_1$  representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ ;

- cuando  $X$  representa un átomo de oxígeno o de azufre, preferentemente  $X = O$ , los compuestos pueden encontrarse también:

45 ◦ en forma de (tio)acetal, preferentemente acetal cíclico de 5 o 6 miembros o acíclico que resulta de la condensación de un monoalcohol primario adicional ( $R'_3OH$ ) en el que  $R'_3$  representa un radical alquilo de  $C_1$ - $C_5$  o un diol 1,2 o 1,3 simétrico que presenta una cadena alquilo de  $C_2$ - $C_3$ ;

50 ◦ en forma de (tio)hemiacetal, preferentemente acetal, que resulta de la condensación de un grupo hidroxilo presente sobre  $A$  o  $A_1$  cuando  $A$  o  $A_1$  representan un radical alquilo y cuando  $n$  vale 0;

- **R'<sub>1</sub>** y **R'<sub>2</sub>**, independientemente la una de la otra, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal no sustituido;
- **A** representa un radical monovalente y **A<sub>1</sub>** representa un radical divalente seleccionado entre:
  - \* un grupo hidroxicarbonilo (-C(O)-OH):
  - \* un grupo arilo preferentemente de C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con al menos un grupo seleccionado entre:
    - un grupo hidroxilo,
    - un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
    - un radical arilo-etileno, estando el grupo arilo en C<sub>6</sub> y eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,
    - un grupo -C(O)-OR'<sub>4</sub> o -O-C(O)-R'<sub>4</sub> en los que R'<sub>4</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un grupo fenilo;
    - un grupo -C(O)-OH, en forma ácida o salificada,
    - un grupo -OR'<sub>5</sub> en el que R'<sub>5</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo, un grupo amonio -N<sup>+</sup>R''<sub>6</sub> con R''<sub>6</sub>, idénticos o no, que representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un grupo -SiR'<sub>7</sub> con R'<sub>7</sub>, idénticos o no, que representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; un radical bencilo (-CH<sub>2</sub>-fenilo),
- según una variante particular, dos radicales -OR'<sub>5</sub> situados en orto del grupo arilo de C<sub>6</sub> pueden formar un heterociclo de 5 o 6 miembros por medio de dos radicales R'<sub>5</sub>;
  - un grupo -N(R'<sub>8</sub>)<sub>2</sub> en el que R'<sub>8</sub>, idénticos o no, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, carboxílico (-C(O)-OH) en forma ácida o salificada, sulfónico (-SO<sub>3</sub>H) en forma ácida o salificada; pudiendo formar los radicales R'<sub>8</sub> eventualmente un heterociclo de 5 o 6 miembros con el átomo de nitrógeno que les lleva, saturado o no, que comprende eventualmente otro heteroátomo seleccionados entre O, N, NR'<sub>9</sub> en el que R'<sub>9</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; estando el heterociclo eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo,
- un grupo -COR'<sub>10</sub> en el que R'<sub>10</sub> representa un grupo arilo de C<sub>6</sub> condensado a un anillo hidrocarbonado de 6 miembros, eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,
- un -SR'<sub>11</sub> en el que R'<sub>11</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,
- un átomo de halógeno seleccionado preferentemente entre el cloro y el bromo,
- un grupo -O-S(O)<sub>2</sub>-fenilo,
- un grupo -SO<sub>3</sub>H,
- un heterociclo de 5 o 6 miembros insaturado, catiónico o no catiónico, que comprende uno o dos heteroátomos, seleccionados entre O, N, NR'<sub>12</sub> en el que R'<sub>12</sub> representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, eventualmente condensado a un anillo de 5 o 6 miembros, saturado o no, aromático o no, pudiendo el o los heteroátomos eventualmente estar incluidos en los dos anillos; pudiendo el heterociclo o el anillo condensado estar sustituido con al menos un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,
- condensándose dicho grupo arilo eventualmente a un grupo heterocíclico de 5 o 6 miembros, que comprende uno o dos heteroátomos seleccionados entre O, N, NR'<sub>13</sub> en el que R'<sub>13</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, condensándose el heterociclo eventualmente a un grupo arilo en C<sub>6</sub>,
- condensándose dicho grupo arilo eventualmente a un grupo arilo de C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con al menos un grupo alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- \* un grupo heterocíclico de 5 o 6 miembros, catiónico o no catiónico, insaturado o no, aromático o no, que comprende uno o dos heteroátomos, idénticos o no, seleccionados preferentemente entre O, N, NR'<sub>14</sub>, con R'<sub>14</sub> representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o arilo de C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con un grupo (R'<sub>15</sub>)<sub>2</sub>N-C(O)- o R'<sub>15</sub>-C(O)-N(H)- en los que R'<sub>15</sub>, idénticos o no representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- condensándose dicho grupo heterocíclico eventualmente a un grupo arilo de 6 miembros, el mismo eventualmente sustituido con al menos un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; fenoxi;



- estando dicho grupo heterocíclico eventualmente sustituido con al menos:

◦ un grupo hidroxilo,

5 ◦ un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> eventualmente sustituido con un radical hidroxilo

◦ un radical amino -N(R'<sub>16</sub>)<sub>2</sub>, en el que R'<sub>16</sub>, idénticos o no, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, pudiendo formar los radicales R'<sub>16</sub> eventualmente un heterociclo de 5 o 6 miembros con el átomo de nitrógeno que les lleva, saturado o no, que comprende eventualmente otro heteroátomo  
10 seleccionado entre O, N, NR'<sub>17</sub> en el que R'<sub>17</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,

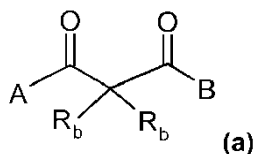
◦ un radical arilo de C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con al menos un grupo carboxi -C(O)-OH, amido R'<sub>18</sub>-C(O)-N(H)-, con R'<sub>18</sub> representando un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; estando dicho radical arilo de C<sub>6</sub> eventualmente unido a un átomo de nitrógeno del grupo heterocíclico;

15 entendiéndose que cuando el radical arilo no está sustituido con un radical citado anteriormente, los átomos de carbono lo son por un átomo de hidrógeno;

20 \* un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, o un radical alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, que comprende una o varias insaturaciones carbono-carbono, conjugadas entre sí o no; estando dicho radical alquilo o alquenilo eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo;

- A<sub>2</sub> representa un radical divalente alquileo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, lineal que une dos radicales A<sub>1</sub> por medio de un átomo de carbono, de oxígeno o de nitrógeno;

25 - los compuestos de las fórmulas (i) y (ii) que comprenden, llegado el caso, un contraion aniónico An o una mezcla de aniones cosméticamente aceptables, que garantiza la electroneutralidad de las fórmulas:



30 Fórmula (a) en la que:

- A representa un grupo seleccionado entre:

(iiiA1)	(iiiA2)	(iiiA3)

35 con representando el punto de enganche de la unión con el resto de la molécula (a);

• B representa un grupo seleccionado entre:

(iiiB1)	(iiiB2)	(iiiB3)

40 con representando el punto de enganche de la unión con el resto de la molécula (a);

• n y m, idénticos o diferentes, valen 0 o 1;

• R<sub>a</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

45

• **R<sub>b</sub>**, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo acetilo (CH<sub>3</sub>-C(O)-); representando uno de los dos radicales R<sub>b</sub> un átomo de hidrógeno, o bien dos radicales R<sub>b</sub> representan juntos un grupo fenil-metilenilfenil-C(H)=, estando dicho radical fenilo eventualmente sustituido con al menos un radical hidroxilo, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

5 • **A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, A'<sub>1</sub>, B'<sub>1</sub>**, idénticos o diferentes, representan;

◦ un grupo arilo de C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con al menos

- un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado

10

- un radical hidroxilo

- un radical alcoxi -O-R<sub>1</sub> en el que R<sub>1</sub> representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, un grupo -Si(R<sub>2</sub>)(OSi(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en el que R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, idénticos o no, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemnte metilo

15

- un grupo éster -O-C(O)-R<sub>4</sub> en el que R<sub>4</sub> representa un radical fenilo

- un grupo amonio -N<sup>+</sup>(R<sub>5</sub>)<sub>3</sub> en el que R<sub>5</sub> idénticos o no, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo

20

- un átomo de halógeno, preferentemente el cloro

- eventualmente condensado a un heterociclo de 5 o 6 miembros, insaturado o aromático, que comprende al menos un heteroátomo, preferentemente el oxígeno;

25

◦ un grupo piridinilo o piridinio; estando el átomo de nitrógeno cuaternizado sustituido con un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de un grupo hidroxilo;

30

◦ un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

◦ pudiendo los grupos A y B formar juntos un anillo o heterociclo de 5 o 6 miembros que comprende eventualmente un heteroátomo, preferentemente el oxígeno; condensándose dicho anillo o heterociclo eventualmente a un radical fenilo eventualmente sustituido con al menos un grupo acetilo (CH<sub>3</sub>-C(O)-), éster -C(O)-O-R<sub>6</sub> o -O-C(O)-R<sub>6</sub>, con R<sub>6</sub> representando un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

35

• **A<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>**, idénticos o diferentes, representan:

◦ un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, que puede eventualmente presentar una o varias insaturaciones, eventualmente sustituido con un grupo -SiR<sub>3</sub>, los radicales R, idénticos o no, representan un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

40

◦ un radical alquenilo en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>;

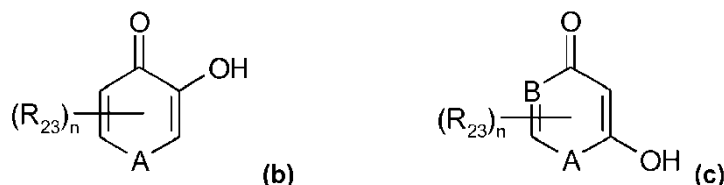
◦ un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, alcalinotérreo, un grupo amonio;

45

◦ pudiendo los radicales A<sub>2</sub> y B<sub>2</sub> formar eventualmente juntos un heterociclo de 6 miembros;

◦ los radicales R<sub>b</sub> y A'<sub>1</sub>, en el caso en el que n vale 1, pueden formar juntos un anillo hidrocarbonado de 6 miembros, eventualmente sustituido con un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un grupo hidroxilo;

50



fórmula (b) o (c), así como sus sales de ácido o de bases, orgánicas o minerales, y sus tautómeros, en las que:

55 \* **n** es un número entero que vale de 0 a 3; los átomos de carbono no sustituidos llevan un átomo de hidrógeno

\* **A** representa -C(R<sub>24</sub>)(R<sub>23</sub>)-, -C(R<sub>24</sub>)<sub>2</sub>-, O, -C(O)-, -C(R<sub>24</sub>)=C(R<sub>24</sub>)-;

\* **B** representa -C(R'<sub>23</sub>)-, O; R'<sub>23</sub> representa un átomo de hidrógeno o R<sub>23</sub>

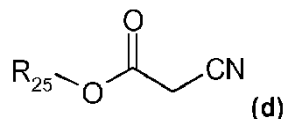
60

\*  $R_{23}$  idénticos o no representan un grupo hidroxilo, un radical alquilo de  $C_1-C_4$  eventualmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo;

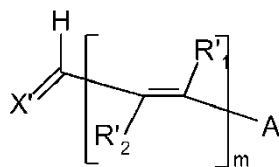
5 \* dos radicales  $R_{23}$  llevados por dos átomos de carbono adyacentes, pueden formar juntos un anillo aromático condensado eventualmente sustituido con al menos un radical alcoxi de  $C_1-C_4$ , un grupo hidroxilo;

\*  $R_{24}$ , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado en  $C_1-C_4$ ;

10 entendiéndose que los compuestos de las fórmulas (a) a (c) comprenden, llegado el caso, un contraion aniónico  $An^-$  o una mezcla de aniones cosméticamente aceptables, lo que garantiza la electroneutralidad de las fórmulas;



15 compuesto de fórmula (d) en la que  $R_{25}$  representa un radical alquilo  $C_1-C_6$  lineal o ramificado eventualmente sustituido con un grupo  $-SO_3^-M^+$ , con  $M^+$  representando un contraion catiónico tal como amonio, alcalino o alcalinotérreo, preferentemente  $Na^+$ ,  $-C(NHR_{26})=NR'_{26}$  en el que  $R_{26}$ ,  $R'_{26}$  idénticos o no, representan un radical alquilo de  $C_4-C_8$  cíclico;



20 sus isómeros ópticos o geométricos, sus sales de ácido orgánico o mineral, sus solvatos;

25 Compuesto de fórmula (i') en la que  $X'$  representa un átomo de oxígeno o de azufre, preferentemente oxígeno,  $R'1$  y  $R'2$  representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ ),  $A$  representa un grupo arilo eventualmente sustituido con los mismos grupos que los definidos para (i) anteriormente, tal como fenilo,  $m$  es un número entero comprendido, inclusive, entre 0 y 2, preferentemente entre 0 y 1 tal como 1; preferiblemente el o los compuestos (tio)carbonilados se seleccionan entre (i), y más particularmente (i').

30 6. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la o las aminas iii) y/o el o los compuestos (tio)carbonilados iv) se encuentran en la composición (A), o la o las aminas iii) tales como se definen en la reivindicación 3 o 4, se encuentran en otra composición (C), y el o los compuestos (tio)carbonilados iv) tales como se definen en la reivindicación anterior, se encuentran en una composición (D), o bien la o las aminas iii) y el o los compuestos (tio)carbonilados iv) se encuentran juntos en la misma composición (E);

35 - pudiendo las composiciones (A), (B), (C), (D) y (E) aplicarse simultáneamente, o

- secuencialmente mediante en primer lugar la aplicación de la composición (A), y después eventualmente de (C), (D) y finalmente por la aplicación de (B), preferentemente las composiciones se aplican secuencialmente.

40 7. Procedimiento de coloración según la reivindicación anterior, en el que el pH de la composición (A), (C), (D) y/o (E) está comprendido, inclusive, entre 7 y 9,5, en particular la composición (A) posee un pH comprendido, inclusive, entre 7 y 9,5 y preferiblemente el pH de (A) es neutro.

45 8. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los agentes oxidantes químicos de la composición (B) se seleccionan entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromuros o ferricianuros de metales alcalinos, las sales peroxigenadas como, por ejemplo, los persulfatos, los perboratos y los percarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreo, como el sodio, el potasio, el manganesio las sales de metales de transición seleccionadas entre las sales de zinc, de cobre, de manganesio, de hierro, sales que pueden ser de naturaleza orgánica o mineral, los agentes oxidantes de tipo enzimático como los lacasas, las peroxidases y las oxido-reductasas de 2 electrones tales como la uricase, llegado el caso, en presencia de su donante o co-factores respectivos; preferentemente el agente oxidante químico es el peróxido de hidrógeno y se prefiere particularmente; ventajosamente la composición (B) comprende peróxido de hidrógeno en solución acuosa cuyo título puede ir de 1 a 40 volúmenes, y más preferiblemente de 5 a 40 volúmenes.

55 9. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que utiliza las etapas siguientes:

o bien:

5 1) aplicación sobre las fibras queratínicas de la composición **(A)** que comprende al menos un precursor de fórmula **(I)** tal como se ha definido en la reivindicación 1 o 2, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida inclusivamente entre 20 y 50°C; después

10 2) aplicación sobre dichas fibras de una composición **(C)** que comprende al menos una amina de fórmula **(V)** o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido en las reivindicaciones 3 y 4, dicha composición **(C)** que posee un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 30 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C, y después

15 3) revelación del color por aplicación sobre dichas fibras de la composición **(B)** tal como se ha definido en la reivindicación 1 o 8;

o bien:

1) aplicación sobre las fibras queratínicas de la composición **(A)** que comprende:

20 - al menos un precursor de fórmula **(I)** tal como se ha definido en la reivindicación 1 o 2, y

- al menos una amina de fórmula **(V)** o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido en la reivindicación 3 o 4, dicha composición **(A)** que posee un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C; después

25 2) aplicación sobre dichas fibras de una composición **(D)** que comprende al menos un compuesto (tio)carbonilado de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido en la reivindicación 5, poseyendo dicha composición **(D)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 30 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C, y después

30 3) revelación del color por aplicación sobre dichas fibras de la composición **(B)** tal como se ha definido en la reivindicación 1 o 8;

o bien:

35 1) aplicación sobre las fibras queratínicas de la composición **(A)** que comprende al menos un precursor de fórmula **(I)** o **(I')** tales como se han definido en la reivindicación 1 o 2, que posee un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C; después

40 2) aplicación sobre dichas fibras de una composición **(C)** que comprende al menos una amina de fórmula **(V)** o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido en las reivindicaciones 3 y 4; poseyendo dicha composición **(C)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 30 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C, después

45 3) aplicación sobre dichas fibras de una composición **(D)** que comprende al menos un compuesto (tio)carbonilado de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido en la reivindicación 5, poseyendo dicha composición **(D)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 30 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C, y después

50 4) revelación del color por aplicación sobre dichas fibras de la composición **(B)** tal como se ha definido en la reivindicación 1 o 8;

o bien:

55 1) aplicación sobre las fibras queratínicas de la composición **(A)** que comprende al menos un precursor de fórmula **(I)** tal como se ha definido en la reivindicación 1 o 2, que posee un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C; después

60 2) aplicación sobre dichas fibras de una composición **(E)** que comprende:

- al menos una amina de fórmula **(V)** o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido en las reivindicaciones 3 y 4;

65

- al menos un compuesto (tio)carbonilado de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido en la reivindicación 5, poseyendo dicha composición **(E)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 30 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C, y después

5 3) revelación del color por aplicación sobre dichas fibras de la composición **(B)** tal como se ha definido en la reivindicación 1 o 8;

o bien:

10 1) aplicación sobre las fibras queratínicas de la composición **(A)** que comprende:

- al menos un precursor de fórmula **(I)** tal como se ha definido en la reivindicación 5;

15 - al menos una amina de fórmula **(V)** o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido en las reivindicaciones 3 y 4; y

- al menos un compuesto (tio)carbonilado de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido en la reivindicación 5;

20 poseyendo dicha composición **(A)** un pH comprendido entre 7 y 9,5, con un tiempo de reposo comprendido, inclusive, entre 10 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida, inclusive, entre 20 y 50°C; y después

25 2) revelación del color por aplicación sobre dichas fibras de la composición **(B)** tal como se ha definido en la reivindicación 1 o 8.

10. Composición que comprende:

- uno o varios compuestos de fórmula **(I)** tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2;

30 - eventualmente una o varias aminas de fórmula **(V)** o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido en las reivindicaciones 3 y 4;

- eventualmente uno o varios polímeros aminados;

35 - eventualmente uno o varios compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido en la reivindicación 5; y

- eventualmente uno o varios agentes oxidantes químicos tales como se han definido en la reivindicación 1 o 8.

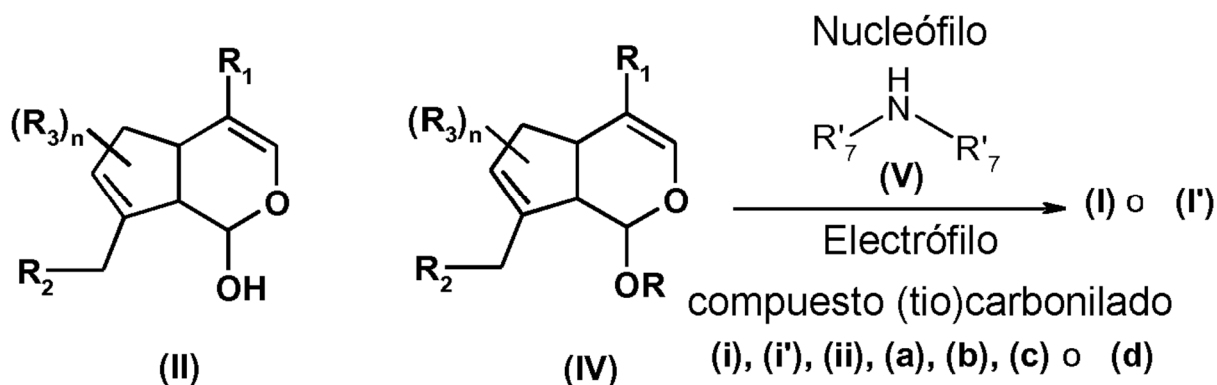
40 11. Compuesto de fórmula **(I)** según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2.

12. Procedimiento de preparación de compuestos de fórmula **(I)** obtenidos por reacción entre:

45 - al menos un iridoide no glicosilado de fórmula **(II)**, o **(IV)** tales como se definen a continuación, más particularmente el iridoide no glicosilado es de fórmula **(II)** tales como se definen a continuación;

- al menos un compuesto nucleófilo seleccionado entre las aminas de fórmula **(V)** o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido en las reivindicaciones 3 y 4; y

50 - al menos un compuesto electrófilo seleccionado entre los compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido en la reivindicación 5:



fórmula (II) en la que:

- 5 •  $\text{R}_1$  representa un átomo de hidrógeno, un radical metilo, un radical hidroximetilo, un grupo aldehído; un grupo -C(O)-O- $\text{R}_4$  en el que  $\text{R}_4$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), lineal o ramificado preferentemente de  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ; o un grupo - $\text{CH}_2$ -glucosa; preferentemente  $\text{R}_1$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo aldehído; un grupo -C(O)-O- $\text{R}_4$  en el que  $\text{R}_4$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), lineal o ramificado preferentemente de  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ; preferentemente un grupo -C(O)-O- $\text{R}_4$ ;
- 10 •  $\text{R}_2$  representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical glucosa; preferentemente  $\text{R}_2$  representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical glucosa; preferentemente un radical hidroxilo;
- 15 •  $\text{R}_3$ , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-oxi; no siendo el número de grupo hidroxilo superior a 2;
- $n$  es un número entero comprendido entre 1 y 5;

o un extracto vegetal que comprende dicho compuesto de fórmula (II); y

fórmula (IV) en la que:

- 25 •  $\text{R}_1$  representa un radical hidroximetilo, un grupo -C(O)-O- $\text{R}_4$  en el que  $\text{R}_4$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ; un radical azúcar;
- $\text{R}_2$  representa un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical azúcar;
- 30 •  $\text{R}_3$ , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo, un radical alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-oxi; no siendo el número de grupo hidroxilo superior a 2;
- $\text{R}$  representa un radical azúcar;
- $n$  es un número entero comprendido entre 1 y 5;
- 35 • el radical azúcar es un derivado procedente de una aldosa o de un derivado de aldosa: o un extracto vegetal que comprende dicho compuesto de fórmula (IV).

13. Procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación anterior en el que los compuestos de partida (II) o (IV) tales como se han definido en la reivindicación anterior, se ponen en solución preferentemente tamponada a pH neutro, y se añaden a un compuesto nucleófilo seleccionado entre las aminas de fórmula (V) o de las fórmulas (Va) a (Vi') tales como se han definido en las reivindicaciones 3 y 4, y un compuesto electrófilo seleccionado entre los compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas (i), (i'), (ii), (a), (b), (c), y (d) tales como se han definido en la reivindicación 5, estando estos ingredientes dejados a una temperatura comprendida entre 15°C y 60°C preferentemente entre la temperatura ambiente (25°C) y 50°C tal como 40°C, durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 24 horas, preferiblemente entre 20 minutos y 6 horas, más particularmente entre 1 hora y 4 horas tal como 2 horas; el producto de reacción puede después purificarse mediante métodos clásicos conocidos por el experto en la materia tal como por extracción, en un disolvente orgánico no miscible al agua, preferentemente halogenado tal como el diclorometano, o el acetato de etilo, seguido o no de cromatografía preparativa como sobre columna de sílice con un eluyente de tipo disolvente orgánico halogenado tal como el diclorometano, o el acetato de etilo en mezcla o no con un disolvente prótico polar tal como el etanol o el metanol.

14. Dispositivo de varios compartimentos que comprende:

- en un primer compartimiento al menos un compuesto de fórmula **(I)** tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2; y

5 - en un segundo compartimiento al menos un agente oxidante químico tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 o 8;

entendiéndose que los compuestos del primer compartimiento se presentan preferiblemente en forma de polvo, particularmente anhidro.

10

15. Dispositivo de varios compartimientos tal como se ha definido anteriormente, que comprende además:

- en otro compartimiento al menos un compuesto nucleófilo seleccionado entre las aminas de fórmula **(V)** o de las fórmulas **(Va)** a **(Vi')** tales como se han definido en las reivindicaciones 3 y 4, y

15

- en otro compartimiento al menos un compuesto electrófilo seleccionado entre los compuestos (tio)carbonilados de las fórmulas **(i)**, **(i')**, **(ii)**, **(a)**, **(b)**, **(c)**, y **(d)** tales como se han definido en la reivindicación 5; y

20

entendiéndose que las aminas y los compuestos (tio)carbonilados se presentan preferiblemente en forma de polvo, preferentemente anhidro.