

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 060 993**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **16 63242**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/49 (2017.01), A 61 Q 5/10**

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 **Date de dépôt** : 22.12.16.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 29.06.18 Bulletin 18/26.

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

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

**Demande(s) d'extension** :

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

⑦2 **Inventeur(s)** : BLAISE CHRISTIAN et DAVID HERVE.

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

⑦4 **Mandataire(s)** : CASALONGA.

⑤4 **PROCEDE DE COLORATION DES FIBRES KERATINIQUES METTANT EN OEUVRE AU MOINS UN COMPOSE 2-AZO(BENZ)IMIDAZOLIUM PARTICULIER ET AU MOINS UN COLORANT DIRECT FLUORESCENT.**

⑤7 La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en oeuvre un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium particuliers et un ou plusieurs colorants fluorescents.

La présente invention porte en outre sur une composition cosmétique comprenant les colorants définis ci-dessus, ainsi que sur un dispositif à plusieurs compartiments renfermant lesdits colorants.

La présente invention concerne également l'utilisation desdits colorants pour la coloration des fibres kératiniques claires, notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en châtain, châtain foncé, marron, marron à reflet, voire noir, sans utiliser un colorant supplémentaire différent de ceux définis ci-dessus.

FR 3 060 993 - A1



**Procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre au moins un composé 2-azo(benz)imidazolium particulier et au moins un colorant direct fluorescent**

5            La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium particuliers et un ou plusieurs colorants directs fluorescents.

10           La présente invention porte en outre sur une composition cosmétique comprenant les colorants définis ci-dessus, ainsi que sur un dispositif à plusieurs compartiments renfermant lesdits colorants.

              La présente invention concerne également l'utilisation desdits colorants pour la coloration des fibres kératiniques claires, notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en châtain, châtain foncé, marron, marron à reflet, voire noir, sans utiliser un colorant supplémentaire différent de ceux définis ci-dessus.

15           Depuis longtemps, de nombreuses personnes cherchent à modifier la couleur de leurs cheveux, et en particulier à masquer leurs cheveux blancs.

20           Il est notamment connu de teindre les fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines, avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

25           Les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation peuvent être modifiées en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration. La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30

Une autre méthode bien connue consiste à obtenir des colorations dites semi-permanentes en appliquant sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour lesdites fibres.

5 Les colorants directs classiquement employés sont choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques. Les espèces chimiques peuvent être non ioniques, anioniques (les colorants acides) ou cationiques (les colorants  
10 basiques). Les colorants directs peuvent également être des colorants naturels.

Les procédés de coloration directe classiques consistent à appliquer sur les fibres kératiniques, des compositions tinctoriales comprenant des colorants directs. Après application, un temps de  
15 pause est observé afin de laisser les molécules colorantes pénétrer par diffusion à l'intérieur des fibres. A l'issue du procédé, les fibres sont rincées.

Contrairement aux colorations oxydantes, ces procédés de coloration directe ont tendance à mieux protéger l'intégrité des fibres.  
20 Les colorations en résultant sont généralement chromatiques mais ne sont cependant que semi-temporaires. La nature des interactions qui lient les colorants directs aux fibres kératiniques, ainsi que leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale.

25 Bien qu'une grande palette de couleurs soit actuellement accessible, il s'avère en général nécessaire d'associer trois colorants de couleurs complémentaires - principe trichromique - afin d'obtenir une nuance naturelle (voir par ex. WO 95/15144, et WO 95/01772). Cette association tripartite ne présente cependant pas une  
30 bonne rémanence aux shampoings répétés. Elle induit en général, voire de façon systématique, un virage de la couleur inesthétique, qui est rédhibitoire pour le consommateur.

Ces colorations ne sont pas non plus suffisamment tenaces face à des agents extérieurs tels que la lumière ou la transpiration.

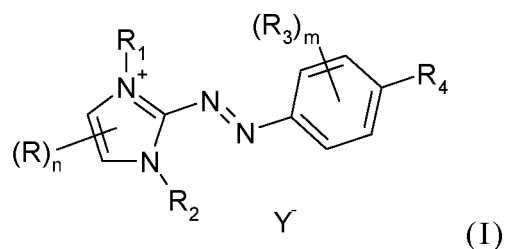
Ainsi, il existe un réel besoin de mettre en œuvre des procédés de coloration directe des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui ne présentent pas les inconvénients mentionnés ci-avant, *i.e.* qui permettent notamment de  
 5 conduire à des colorations naturelles présentant de bonnes propriétés, notamment en termes de chromaticité, de puissance, d'intensité, de brillance et de sélectivité, et qui soient rémanentes aux shampoings.

Un autre but de l'invention est donc de pouvoir colorer les fibres kératiniques claires de manière efficace en châtain, châtain  
 10 foncé, en marron, en marron à reflet voire noir, en mélangeant les colorants directs, et de préférence uniquement deux types de colorant direct.

La Demanderesse a découvert, de manière surprenante, qu'un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre un ou  
 15 plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium particuliers et un ou plusieurs colorants directs fluorescents, permettait d'atteindre les objectifs exposés ci-avant ; notamment de conduire à des colorations naturelles, châtain, châtain foncée, en marron, en marron à reflet voire  
 20 noire, qui soient non seulement puissantes et brillantes, mais également résistantes aux shampoings.

La présente invention a notamment pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux comprenant l'application  
 sur lesdites fibres kératiniques des ingrédients suivants :

25 (a) un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium choisis parmi les composés de formule (I) suivante, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges



formule (I), dans laquelle,

- R, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, éventuellement substitué,
  - n désigne un nombre entier égal à 0, 1 ou 2,
- 5 lorsque n est égal à 2, les deux radicaux R peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle saturé ou insaturé à 6 chaînons, de préférence benzo, éventuellement substitué,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, éventuellement
- 10 substitué,
- R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent :
    - un radical alkyle en C<sub>1</sub> ou en C<sub>2</sub>, de préférence un radical méthyle,
    - un radical hydroxy,
- 15 - un radical nitro (-NO<sub>2</sub>),
- un radical amino (-NH<sub>2</sub>),
  - un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore,
  - un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, tel qu'un radical
- 20 méthoxy,
- ou alors, lorsque R<sub>3</sub> est porté par l'atome de carbone situé en ortho de R<sub>4</sub>, R<sub>3</sub> peut former avec R<sub>4</sub> un hétérocycle, pouvant contenir un ou 2 hétéroatomes non adjacents tel que l'oxygène, et/ou l'azote, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, éventuellement
- 25 substitué, de préférence non substitué,
- m désigne un nombre entier allant de 0 à 4,
- lorsque m est égal à 2, 3 ou 4, deux radicaux R<sub>3</sub> adjacents peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique à 6 chaînons, de préférence benzo, éventuellement
- 30 substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino,
- R<sub>4</sub> représente :
    - un atome d'hydrogène,

- un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, tel qu'un radical méthoxy, ou

- un radical -NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub> dans lequel R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre :

5

○ un atome d'hydrogène,

○ un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou un groupement (di)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino,

10

○ un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) amino, ii) (di)(hydroxy)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, iii) alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, iv) acyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino éventuellement substitués par un radical carboxyle, v) carboxyle et vi) les hétérocycles saturés ou insaturés à 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, les phényles éventuellement substitués, et les radicaux carboxylates d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>,

15

20

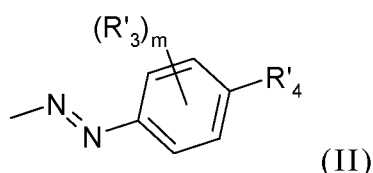
○ R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> peuvent former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, de 4 à 8 chaînons,

○ ou alors, lorsque deux R<sub>3</sub> sont portés sur les carbones situés en ortho de R<sub>4</sub>, chacun des deux R<sub>3</sub> peut respectivement former avec R<sub>5</sub> ou R<sub>6</sub> un cycle à 6 chaînons, de préférence le groupe phényle substitué par R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représente un groupe julolidine,

25

ou

- un radical de formule (II)



30

dans laquelle,

m a la même signification que précédemment,

R'<sub>3</sub> identiques ou différents, représentent:

- un atome de chlore,
  - un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>,
  - un radical amino, ou
  - un radical OR<sub>7</sub>, avec R<sub>7</sub> représentant un atome d'hydrogène
- 5 ou un radical alkyle en C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub>,
- lorsque m est égal à 2, 3 ou 4, deux radicaux R'<sub>3</sub> adjacents peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique à 6 chaînons, de préférence benzo, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les
- 10 groupements hydroxy ou amino,
- R'<sub>4</sub> représente :
- un atome d'hydrogène,
  - un radical hydroxy,
  - un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, de
- 15 préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, tel qu'un radical méthoxy ou éthoxy,
- un radical -NR'<sub>5</sub>R'<sub>6</sub> dans lequel R'<sub>5</sub> et R'<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, éventuellement
- 20 substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, ou
- lorsque deux R'<sub>3</sub> sont portés sur les carbones situés en ortho de R'<sub>4</sub>, chacun des deux R'<sub>3</sub> peut respectivement former avec R'<sub>5</sub> ou R'<sub>6</sub> un cycle à 6 chaînons, de préférence le groupe phényle substitué par R'<sub>3</sub> et R'<sub>4</sub> représentent un groupe
- 25 julolidine, et
- Y<sup>-</sup> représente un contre ion anionique ou un mélange d'anions organiques ou inorganiques assurant l'électroneutralité des composés de formule (I) ; et
- (b) un ou plusieurs colorants fluorescents ;
- 30 étant entendu que le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) et le ou les colorants fluorescents (b) sont appliqués sur lesdites fibres kératiniques de manière conjointe ou séquentielle.
- Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique comprenant :

- (a) un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis précédemment, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges ; et
- 5 (b) un ou plusieurs colorants fluorescents.

L'association de colorant(s) 2-azo(benz)imidazolium et de colorant(s) fluorescent(s) particulier(s) permet notamment d'obtenir des colorations naturelles présentant de bonnes propriétés de coloration, notamment en termes de chromaticité, de puissance, d'intensité, de brillance et de sélectivité.

10

De plus le procédé et la composition selon l'invention permettent de pouvoir colorer les matières kératiniques claires de manière efficace en châtain, châtain foncé, marron, marron à reflet, voire noir, en mélangeant des colorants directs, et en particulier

15 uniquement les colorants (a) et (b) tels que définis précédemment sans avoir à employer un colorant supplémentaire (ou complémentaire) différent de (a) ou (b).

Par ailleurs, les colorations obtenues par le procédé et la composition selon l'invention résistent bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, telles que la lumière, les intempéries, le lavage, la transpiration. Elles sont en particulier rémanentes aux shampoings, et notamment après au moins 3 shampoings.

20

La présente invention a également pour objet un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis précédemment, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, et un deuxième compartiment renfermant un ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment.

25

30

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de colorant(s) fluorescent(s) tel(s) que défini(s) précédemment, associé(s) à ou aux

colorant(s) 2-azo(benz)imidazolium choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis précédemment, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, pour la coloration des fibres kératiniques claires, notamment les fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux en châtain, châtain foncé, marron, marron à reflet, voire noir, sans utiliser un colorant supplémentaire différent de (a) ou (b).

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

Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

- 15
- les « *colorants* » selon l'invention absorbent la lumière dans le visible, i.e. à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{abs}}$  particulièrement comprise inclusivement entre 400 et 700 nm ;
  - Par « *colorant direct* », on entend, au sens de la présente invention, des colorants naturels et/ou de synthèse, solubles dans le milieu cosmétique, différents des colorants d'oxydation ;
- 20
- Par « *colorant fluorescent* », on entend au sens de la présente invention, un colorant qui est une molécule colorée (qui absorbe la lumière visible) et qui colore par elle-même, et qui contrairement au colorant classique, transforme l'énergie absorbée en lumière de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre ; particulièrement les colorants « *fluorescents* » de l'invention sont capables d'absorber la lumière dans le visible à
- 25
- une longueur d'onde  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 350 et 800 nm et de réémettre dans le visible à une plus grande longueur d'onde  $\lambda_{\text{ém}}$  que celle absorbée comprise entre 400 et 800 nm ; la différence de la longueur d'onde d'absorption et d'émission également appelée déplacement de Stoke ou Stoke's shift est comprise entre 1 nm et
- 30

100 nm. Plus préférentiellement les colorants fluorescents de l'invention sont des colorants capables d'absorber à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 420 nm et 550 nm et de réémettre dans le visible à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{ém}}$  comprise entre 470 et 600 nm ;

5

- les « *colorants fluorescents* », selon la présente invention, sont à différencier des agents éclaircissants optiques. Les agents éclaircissants optiques appelés généralement « *azurants optiques* », ou « *brighteners* », ou « *fluorescent brighteners* » ou « *fluorescent brightening agents* », ou « *fluorescent whitening agents ou FWA* », ou « *whiteners* » ou encore « *fluorescent whiteners* » en terminologie anglaise, sont des composés incolores, qui ne colorent pas et ne sont par conséquent pas des colorants puisqu'ils n'absorbent pas dans la lumière visible, mais uniquement absorbent dans les Ultra Violets (longueur d'onde allant de 200 à 400 nanomètres) et transforment l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre dans le bleu. L'impression de couleur est alors uniquement engendrée par la lumière purement fluorescente à prédominante bleue (longueur d'onde allant de 400 à 500 nanomètres).

10

15

20

25

30

- les colorants « *bleus-violet* » selon l'invention sont des colorants qui absorbent la lumière dans le spectre du visible et qui apparaissent bleu visuellement, i.e. qui absorbent la lumière à une longueur d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$  supérieure à 550 nm et inférieure ou égale à 700 nm, en particulier  $\lambda_{\text{max}}$  comprise entre 560 nm et 700 nm, de préférence dans le bleu i.e.  $\lambda_{\text{max}}$  comprise entre 580 et 650 nm;
- par « *(hétéro)aryle* » on entend les groupes aryle et hétéroaryle ;
- les radicaux « *aryle* » ou « *hétéroaryle* » ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un radical peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :
  - un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

- acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy ou, les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;
- 5
- un atome d'halogène tel que le chlore;
- 10
- un groupement hydroxy ou thiol;
  - un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou alkylthio en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
  - un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;
  - un radical amino ;
  - un radical hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons, préférentiellement morpholino, pipérazino, pipéridino, ou pyrrolidino éventuellement substitué par un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle, préférentiellement méthyle ;
- 15
- un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons préférentiellement imidazolyle, et éventuellement substitué par un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle, préférentiellement méthyle ;
- 20
- un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éventuellement porteurs d'au moins :
- i) un groupe hydroxy,
  - ii) un groupe amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote,
- 25
- iii) un groupe ammonium quaternaire -N<sup>+</sup>R'R''R''', M<sup>-</sup> pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; et M<sup>-</sup> représente un contre-ion anionique,
- 30

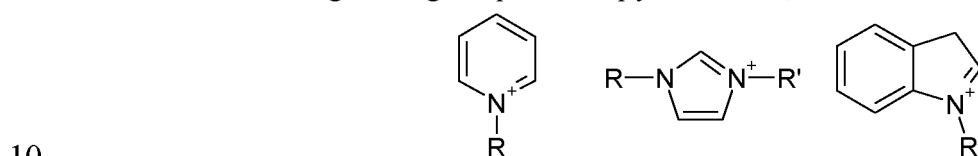
- iv) ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle, préférentiellement méthyle ;
- 5 - un radical acylamino (-N(R)-C(O)-R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;
- 10 - un radical carbamoyle ((R)<sub>2</sub>N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ;
- 15 - un radical alkylsulfonylamino (R'-S(O)<sub>2</sub>-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle ;
- 20 - un radical aminosulfonyle ((R)<sub>2</sub>N-S(O)<sub>2</sub>-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy,
- un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- 25 - un groupe cyano ;
- un groupe nitro ou nitroso ;
- un groupe polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ;
- 30 la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être substituée par au moins un substituant choisi parmi les groupements :
- hydroxy ;
- alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poly)hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ;
- alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- alkylcarbonylamino (R-C(O)-N(R')-) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy et le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eux-mêmes éventuellement porteurs d'au moins un groupe hydroxy, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
  - alkylcarbonyloxy (R-C(O)-O-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, groupement amino éventuellement substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eux-mêmes éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
  - alcoxycarbonyle (R-X-C(O)-) dans lequel le radical R est un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, X est un atome d'oxygène, ou un groupe amino éventuellement substitué par un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lui-même éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy, ledit radical alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
  - un radical cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un radical aryle ou hétéroaryle, peut également être substitué par un ou plusieurs groupements oxo ;
  - un radical « *aryle* » représente un groupement carboné mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 6 à 22 atomes de

carbones, et dont au moins un cycle est aromatique ;  
préférentiellement le radical aryle est un phényle, biphényle,  
naphthyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydronaphthyle ;

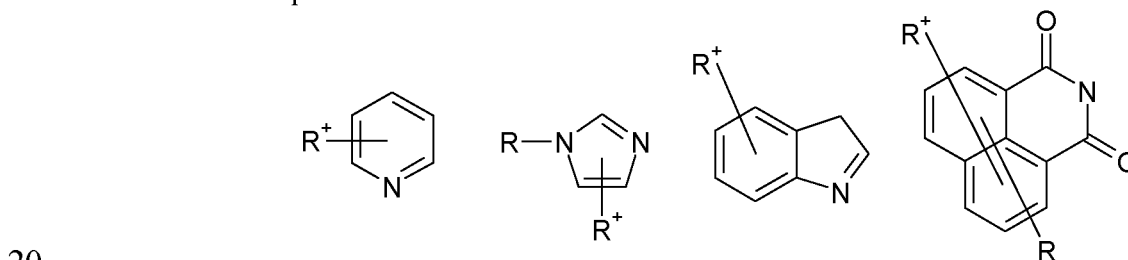
- 5     ▪ un « *radical hétéroaryle cationique* » est un groupement hétéroaryle tel que défini précédemment qui comporte un groupement cationique endocyclique ou exocyclique ;

- lorsque la charge est endocyclique, elle est prise dans la délocalisation électronique par effet mésomère, par exemple il s'agit de groupement pyridinium, imidazolium ou indolinium :



avec R et R' étant un substituant d'hétéroaryle tel que défini précédemment et particulièrement un groupe (hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que méthyle ;

- 15     - lorsque la charge est exocyclique, elle n'est pas prise dans la délocalisation électronique par effet mésomère, par exemple il s'agit de substituant R<sup>+</sup> ammonium, phosphonium tel que triméthylammonium, se trouvant à l'extérieur de l'hétéroaryle tel que pyridinyle, indolyle, imidazolyle, ou naphthalimidyle en question :



avec R un substituant d'hétéroaryle tel que défini ci-après et R<sup>+</sup> un groupement ammonium R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>N<sup>+</sup>-, phosphonium R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>P<sup>+</sup>- ou ammonium R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>N<sup>+</sup>-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylamino, R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>N<sup>+</sup>-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyl ou R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>N<sup>+</sup>-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkoxy avec R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> et R<sub>c</sub> identiques ou différents représentent un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que méthyle ;

25

- 5

un « *radical hétéroaryle* » représente un groupement mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, et de soufre, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryle est choisis parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tétrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle, pyrazoyltriazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrylyle, triazolyle, xanthylyle et son sel d'ammonium ;
- 10

un « *radical hétérocyclique* » ou est un radical pouvant contenir une ou deux insaturations mais non aromatique, mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 22 chaînons, comportant de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, et de soufre;
- 20

un « *radical hétérocycloalkyle* » est un radical hétérocyclique comprenant au moins un cycle saturé ;
- un « *radical alkyle* » est un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, linéaire ou ramifié, en particulier en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- 25

l'expression « *éventuellement substitué* » attribué au radical alkyle sous-entend que ledit radical alkyle peut être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, iii) R-Z-C(X)-Y- avec X, Y et Z représentant un atome d'oxygène, de soufre ou N(R'), ou alors X et/ou Z représente(nt) une liaison, R et R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence X représente un atome d'oxygène, iv) amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent

30

- un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ; v) ou un groupement ammonium quaternaire  $N^+R'R''R'''$ ,  $M^-$  pour lequel  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$ , identiques ou différents représentent un
- 5 groupement alkyle en  $C_1-C_4$ , ou alors  $-N^+R'R''R'''$  forme un hétéroaryle tel que imidazolium éventuellement substitué par un groupement  $C_1-C_4$  alkyle, et  $M^-$  représente le contre-ion anionique, vi) carboxy  $C(O)OH$ , vii) carboxylate  $C(O)O^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  représentant un contre ion cationique tel métal alcalin ou
- 10 alcalino-terreux, viii) sulfonique  $-SO_3H$ , ix) sulfonate  $-SO_3^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment, et x) cyano ;
- un « *radical alcoxy* » est un radical alkyle-oxy pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en  $C_1-C_8$  préférentiellement en  $C_1-C_6$  ;
  - 15 ▪ lorsque le groupement alcoxy est éventuellement substitué, cela sous-entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra ;
  - par « *sel d'acide organique ou minéral* » on entend plus particulièrement les sels choisis parmi un sel dérivé i) d'acide

20 chlorhydrique  $HCl$ , ii) d'acide bromhydrique  $HBr$ , iii) d'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , iv) d'acides alkylsulfoniques :  $Alk-S(O)_2OH$  tels que d'acide méthylsulfonique et d'acide éthylsulfonique ; v) d'acides arylsulfoniques :  $Ar-S(O)_2OH$  tel que d'acide benzène sulfonique et d'acide toluène sulfonique ; vi) d'acide citrique ; vii) d'acide

25 succinique ; viii) d'acide tartrique ; ix) d'acide lactique, x) d'acides alcoxysulfiniques :  $Alk-O-S(O)-OH$  tels que d'acide méthoxysulfinique et d'acide éthoxysulfinique ; xi) d'acides aryloxysulfiniques tels que d'acide toluèneoxysulfinique et d'acide phénoxysulfinique ; xii) d'acide phosphorique  $H_3PO_4$ ; xiii) d'acide

30 acétique  $CH_3C(O)-OH$  ; xiv) d'acide triflique  $CF_3SO_3H$  et xv) d'acide tétrafluoroborique  $HF_4$  ;
  - par « *contre-ion anionique* » on entend un anion ou un groupement anionique issu d'un acide organique ou minéral contrebalançant la charge cationique du colorant ; plus particulièrement le contre-ion

anionique est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les sulfonates parmi lesquels les C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkylsulfonates : Alk-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iv) les arylsulfonates : Ar-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; v) les carboxylates Alk-C(O)-OH avec Alk représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carboxylate tel que le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates : Alk-O-S(O)O<sup>-</sup> tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; x) les arylsulfates : Ar-O-S(O)O<sup>-</sup> tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alkoxy-sulfates : Alk-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxy-sulfate ; xii) les aryloxy-sulfates : Ar-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, xiii) les phosphates O=P(OH)<sub>2</sub>-O<sup>-</sup>, O=P(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>-OH O=P(O<sup>-</sup>)<sub>3</sub> , HO-[P(O)(O<sup>-</sup>)]<sub>w</sub>-P(O)(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub> avec w étant un entier ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate ; xvii) le sulfate S(O)<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; xviii) l'hydrogénosulfate HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ; xix) le carbonate ; xx) l'hydrogénocarbonate ; xxi) le perchlorate (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et xxii) les sels inorganiques dianioniques telle qu'un tétrachlorure de zinc ;

le contre ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, assure l'électroneutralité de la molécule : ainsi il est entendu que lorsque l'anion comprend plusieurs charges anioniques alors le même anion peut servir à l'électroneutralité de plusieurs groupes cationiques dans la même molécule ou alors peut servir à l'électroneutralité de plusieurs molécules ; par exemple un colorant qui contient deux groupes cationiques peut contenir soit deux contre ions anioniques « *monochargés* » ou soit contient un contre ion anionique « *bichargé* » tel que (O=)<sub>2</sub>S(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub> ou O=P(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>-OH;

En particulier, les contre-ions anioniques tels que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkylsulfate en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié,, comme l'ion méthylsulfate ou éthylsulfate ; les carbonates et hydrogénocarbonates ; des sels d'acides carboxyliques tels que le formiate, l'acétate, le citrate, le tartrate, l'oxalate ; les

- alkylsulfonates en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié comme l'ion méthylsulfonate ; les arylsulfonates pour lesquels la partie aryle, de préférence phényle, est éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que, par exemple, le 4-toluylsulfonate ; les alkylsulfonyles tel que le mésylate ;
- 5
- Par « *agent oxydant chimique* » on entend tout agent oxydant autre que l'oxygène de l'air utilisé de façon classique dans le domaine. Ainsi, on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates, ainsi que les enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. De préférence, l'agent oxydant chimique est le peroxyde d'hydrogène.
- 10
- Par ailleurs, les sels d'addition utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec une base cosmétiquement acceptable tels que les agents alcalinisants tels que définis ci-après comme les hydroxydes de métal alcalin comme la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alkanolamines.
- 15
- l'expression « *au moins un* » est équivalente à « *un ou plusieurs* » ;
  - les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « *compris entre* » et « *allant de ... à ...* » ; et
  - l'expression « *inclusivement* » pour signifie que les bornes de la gamme font partie de l'intervalle défini.
- 20
- 25

(a) Les colorants 2-azo(benz)imidazolium

Le procédé de coloration des fibres kératiniques selon la présente invention comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques (a) d'un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium choisis parmi les composés de formule (I), telle que définie précédemment, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges.

30

Particulièrement les colorants de formule (I) sont bleus, violet ou verts, ternes ou chromatiques.

De préférence, le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium choisis parmi les composés de formule (I) sont des colorants qui absorbent la lumière dans la gamme des bleus-violets, de préférence bleus.

De préférence,  $n$  vaut 0 ou 2. Selon un mode de réalisation particulier  $n$  vaut 0. Selon un autre mode de réalisation  $n$  vaut 1.

Selon un autre mode de réalisation particulier  $n$  vaut 2. Plus particulièrement, selon ce mode de réalisation, les deux radicaux  $R$  forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle saturé ou insaturé à 6 chaînons, éventuellement substitué, de préférence un cycle insaturé à 6 chaînons tel que benzo, éventuellement substitué, et plus préférentiellement, un cycle insaturé à 6 chaînons non substitué tel que benzo non substitué.

De préférence,  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent, un radical alkyle, linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_3$  non substitué.

De préférence  $R_1$  et  $R_2$  sont identiques et représentent un radical alkyle en  $C_1$  à  $C_2$  non substitué, et plus préférentiellement un radical méthyle.

De préférence,

-  $R_4$  représente un radical  $-NR_5R_6$ , dans lequel  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représentent:

- un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_6$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_4$ , et plus préférentiellement en  $C_1$  à  $C_2$ , éventuellement substitué par un groupement hydroxy ou un groupement (di)alkyl( $C_1$ - $C_6$ )amino, et de préférence (di)alkyl( $C_1$ - $C_2$ )amino,
- un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, en particulier en ortho et/ou en para, choisis parmi :
  - les radicaux amino,
  - les radicaux (di)(hydroxy)alkyl( $C_1$ - $C_6$ )amino, de préférence (di)(hydroxy)alkyl( $C_1$ - $C_4$ )amino, et plus préférentiellement

(di)(hydroxy)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino, tel qu'un radical (di)hydroxyéthylamino ou (di)éthylamino,

o les radicaux alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, tel qu'un radical méthoxy, ou alors

5

- R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, de 4 à 8 chaînons, de préférence de 5 à 6, et plus préférentiellement un cycle à 5 chaînons saturé, tel qu'un cycle pipéridine ; et

10

plus préférentiellement R<sub>4</sub> représente un radical -NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, dans lequel R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent : i) un atome d'hydrogène, ii) un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, iii) un radical phényle substitué, particulièrement en para, par un groupe choisi parmi amino, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, ou R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle saturé comprenant de 4 à 8 chaînons, de préférence de 5 à 6, et encore plus préférentiellement un cycle à 5 chaînons saturé, tel que pipéridino.

15

Selon un premier mode de réalisation préféré,

20

- n représente un nombre entier égal à 0 ou 2,
- lorsque n est égal à 2, les deux radicaux R forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle saturé ou insaturé à 6 chaînons, éventuellement substitué, de préférence un cycle insaturé à 6 chaînons, éventuellement substitué, et plus préférentiellement, un cycle insaturé à 6 chaînons non substitué, et

25

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques et représentent un radical méthyle.

Selon un deuxième mode de réalisation préféré,

30

- n représente un nombre entier égal à 0 ou 2,
- lorsque n est égal à 2, les deux radicaux R forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle saturé ou insaturé à 6 chaînons, éventuellement substitué, de préférence un cycle insaturé à 6 chaînons, éventuellement substitué, et plus préférentiellement, un cycle insaturé à 6 chaînons non substitué,

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques et représentent un radical méthyle, et

- R<sub>4</sub> représente un radical –NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, dans lequel R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre :
- un atome d'hydrogène,
  - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, éventuellement substitué par un groupement hydroxy ou un groupement (di)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, et de préférence (di)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino, ou
  - un radical phényle éventuellement substitué, en particulier en ortho et/ou en para, par un ou plusieurs radicaux choisis parmi :
    - les radicaux amino,
    - les radicaux (di)(hydroxy)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, de préférence (di)(hydroxy)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, et plus préférentiellement (di)(hydroxy)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino, tel qu'un radical (di)hydroxyéthylamino ou (di)éthylamino,
    - les radicaux alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, tel qu'un radical méthoxy,
    - les radicaux acyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino éventuellement substitués par un radical carboxyle, de préférence acyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino éventuellement substitués par un radical carboxyle, et plus préférentiellement acyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino éventuellement substitués par un radical carboxyle, tel qu'un radical acétylamino (CH<sub>3</sub>CONH-) ou un radical –NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H, et
    - les hétérocycles saturés ou insaturés à 5 ou 6 chaînons, de préférence à 5 chaînons, tel qu'un cycle pyrrole, éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, les phényles éventuellement substitués par un halogène, tel que le chlore, et les radicaux carboxylates d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, tel que le carboxylate d'éthyle,
  - R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> peuvent former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, de 4 à 8 chaînons, de préférence de 5 à 6, et plus préférentiellement un cycle à 5 chaînons saturé, tel qu'un cycle pyrrolidine,

- lorsque deux  $R_3$  sont portés sur les carbones situés en ortho de  $R_4$ , chacun des deux  $R_3$  peut respectivement former avec  $R_5$  ou  $R_6$  un cycle à 6 chaînons de préférence le groupe phényle substitué par  $R_3$  et  $R_4$  représente un groupe julolidine.

5 Selon un troisième mode de réalisation particulier,  $R_4$  représente un radical  $-NR_5R_6$ , dans lequel  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représentent:

- un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_6$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_4$ , et plus préférentiellement en  $C_1$  à  $C_2$ , éventuellement substitué par un groupement hydroxy ou un groupement (di)alkyl( $C_1$ - $C_6$ )amino, et de préférence (di)alkyl( $C_1$ - $C_2$ )amino,
- un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, en particulier en ortho et/ou en para, choisis parmi :

15     ○ les radicaux amino,  
       ○ les radicaux (di)(hydroxy)alkyl( $C_1$ - $C_6$ )amino, de préférence (di)(hydroxy)alkyl( $C_1$ - $C_4$ )amino, et plus préférentiellement (di)(hydroxy)alkyl( $C_1$ - $C_2$ )amino, tel qu'un radical (di)hydroxyéthylamino ou (di)éthylamino,

20     ○ les radicaux alcoxy en  $C_1$  à  $C_6$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_4$ , et plus préférentiellement en  $C_1$  à  $C_2$ , tel qu'un radical méthoxy, ou alors

- $R_5$  et  $R_6$  forment ensemble avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, de 4 à 8 chaînons, de préférence de 5 à 6, et plus préférentiellement un cycle à 5 chaînons saturé, tel qu'un cycle pyrrolidine ;

25 et plus préférentiellement  $R_4$  représente un radical  $-NR_5R_6$ , dans lequel  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représentent : i) un atome d'hydrogène, ii) un radical ( $C_1$ - $C_4$ )alkyle, iii) un radical phényle substitué, particulièrement en para, par un groupe choisi parmi amino, (di)( $C_1$ - $C_4$ )alkylamino, ou  $R_5$  et  $R_6$  forment ensemble avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle saturé comprenant de 4 à 8 chaînons, de préférence de 5 à 6, et encore plus préférentiellement un cycle à 5 chaînons saturé, tel que pyrrolidino.

30 Selon un quatrième mode de réalisation préféré,

- n représente un nombre entier égal à 0 ou 2,
- lorsque n est égal à 2, les deux radicaux R forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle saturé ou insaturé à 6 chainons, éventuellement substitué, de préférence un cycle insaturé à 6 chainons en particulier benzo, éventuellement substitué, et plus préférentiellement, benzo non substitué,
- 5 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques et représentent un radical un radical méthyle,
- R<sub>4</sub> un atome d'hydrogène ou un radical alcoxy, linéaire ou ramifié,
- 10 en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, et plus préférentiellement un radical méthoxy, ou
- lorsque R<sub>3</sub> est porté par l'atome de carbone situé en ortho de R<sub>4</sub>, R<sub>3</sub> forme avec R<sub>4</sub> un hétérocycle, contenant 2 hétéroatomes non adjacents tel que l'oxygène, et/ou l'azote, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chainons,
- 15 non substitué.

Selon un cinquième mode de réalisation préféré,

- n représente un nombre entier égal à 0 ou 2,
- lorsque n est égal à 2, les deux radicaux R forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle saturé ou insaturé à 6 chainons, éventuellement substitué, de préférence un cycle insaturé à 6 chainons en particulier benzo, éventuellement substitué, et plus préférentiellement, benzo non substitué,
- 20 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques et représentent un radical méthyle, et
- R<sub>4</sub> représente un radical de formule (II), tel que défini
- 25 précédemment.

De préférence, R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent, indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène,
- un radical méthyle
- 30 - un radical hydroxy,
- un radical nitro,
- un radical amino,
- un atome de chlore

- un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, et plus préférentiellement radical méthoxy, lorsque R<sub>3</sub> est porté par le carbone situé en ortho de R<sub>4</sub>, R<sub>3</sub> peut former avec R<sub>4</sub> un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de préférence non substitué, et lorsque m est égal à 2, 3 ou 4, deux radicaux R<sub>3</sub> adjacents peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique à 6 chaînons non substitué de préférence benzo.

Y<sup>-</sup> désigne un contre ion anionique anion ou un mélange d'anions cosmétiquement acceptables destinés à assurer l'électroneutralité des composés de formule (I).

Par « *contre ion anionique ou mélange d'anions assurant l'électroneutralité des composés de formule (I)* », on entend un anion ou un groupement anionique issu de sel d'acide organique ou minéral contrebalançant la charge cationique du composé.

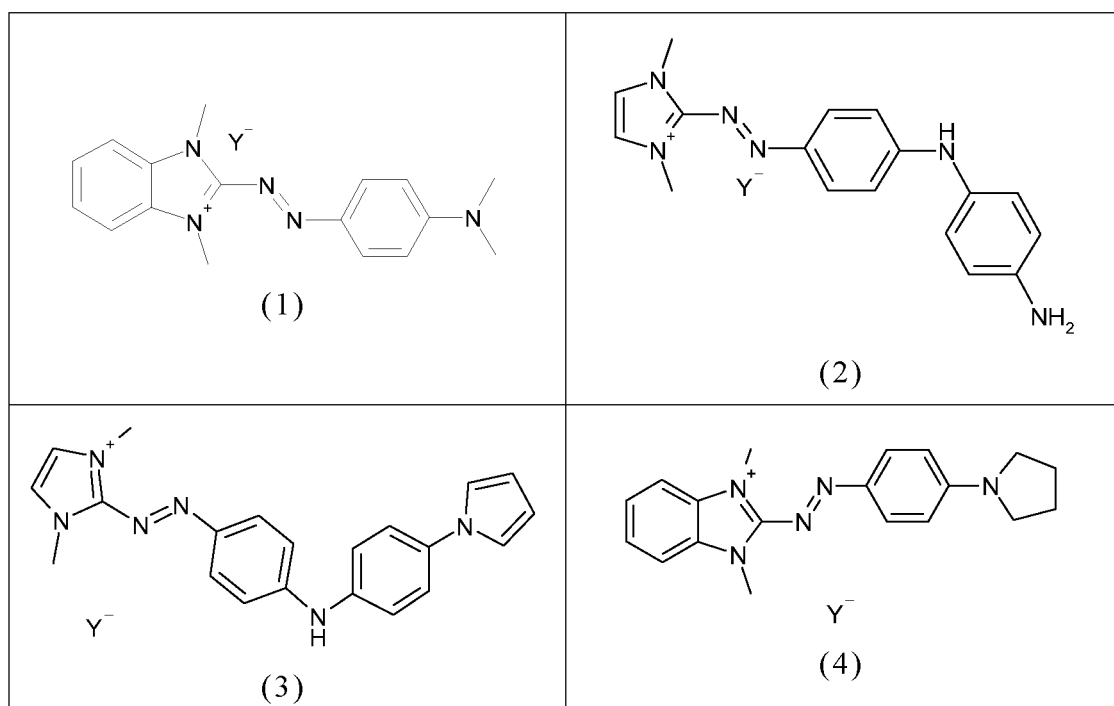
De préférence, Y<sup>-</sup> est choisi parmi i) les halogénures, tel que chlorure, bromure, fluorure et iodure ; ii) les hydroxydes ; iii) les sulfates ; iv) les hydrogénosulfates ; v) les alkylsulfates en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> linéaires ou ramifiées, tel que l'ion méthylsulfate ou éthylsulfate ; vi) les carbonate et hydrogénocarbonates ; vii) les sels d'acides carboxyliques, tels que le formiate, l'acétate, le citrate, le tartrate ou l'oxalate ; viii) les alkylsulfonates en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> linéaires ou ramifiés, tel que l'ion méthylsulfonate, ix) les arylsulfonates pour lesquels la partie aryle, de préférence phényle, est éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, tel que le 4-toluylsulfonate ; x) les alkylsulfonyles, tel que le mésylate ; xi) l'ion perchlorate ; et leurs mélanges.

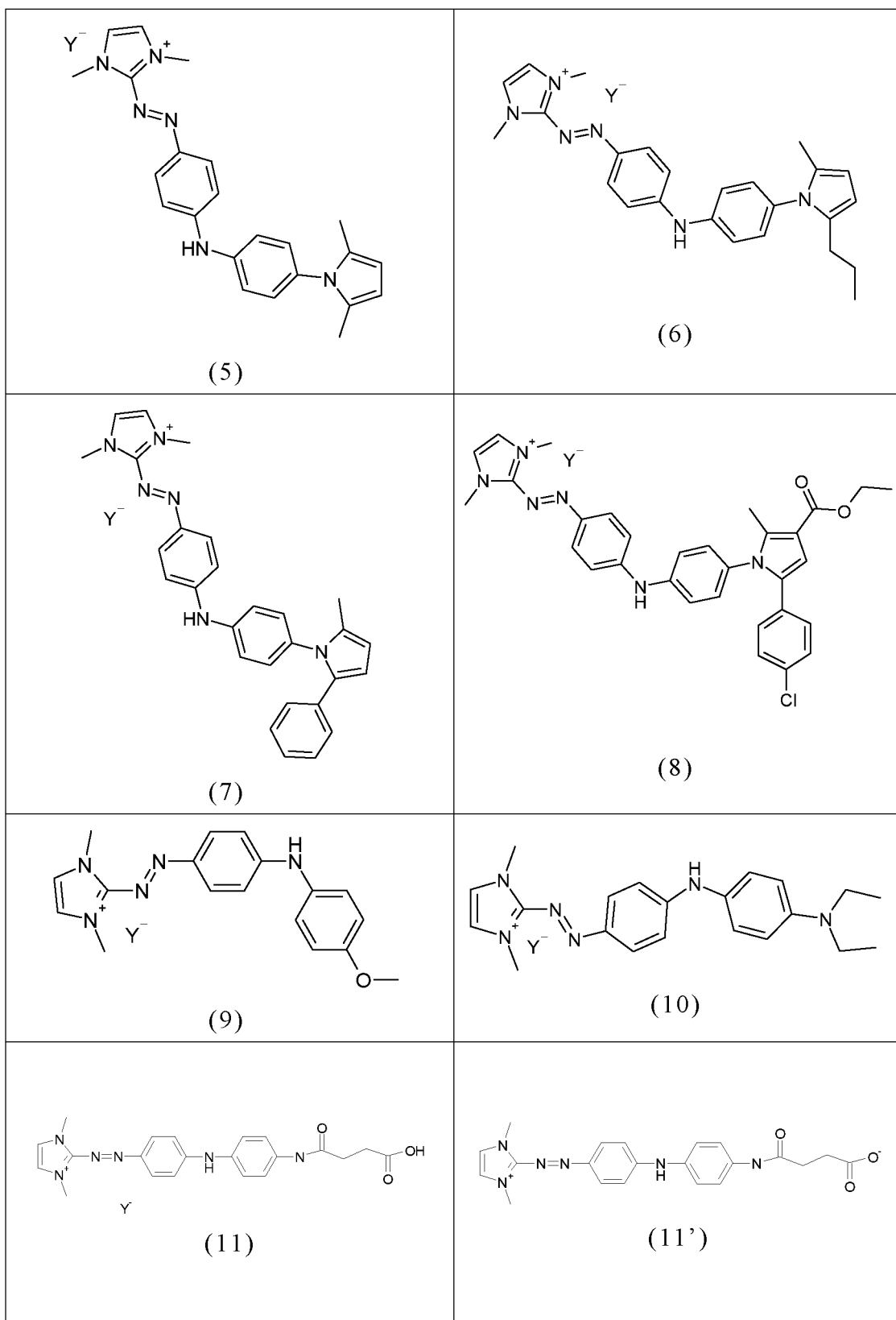
Y<sup>-</sup>, issu de sel d'acide organique ou minéral, assure l'électroneutralité de la molécule ainsi il est entendu que lorsque l'anion comprend plusieurs charges anioniques alors le même anion peut servir à l'électroneutralité de plusieurs groupes cationiques dans la même molécule ou alors peut servir à l'électroneutralité de plusieurs molécules.

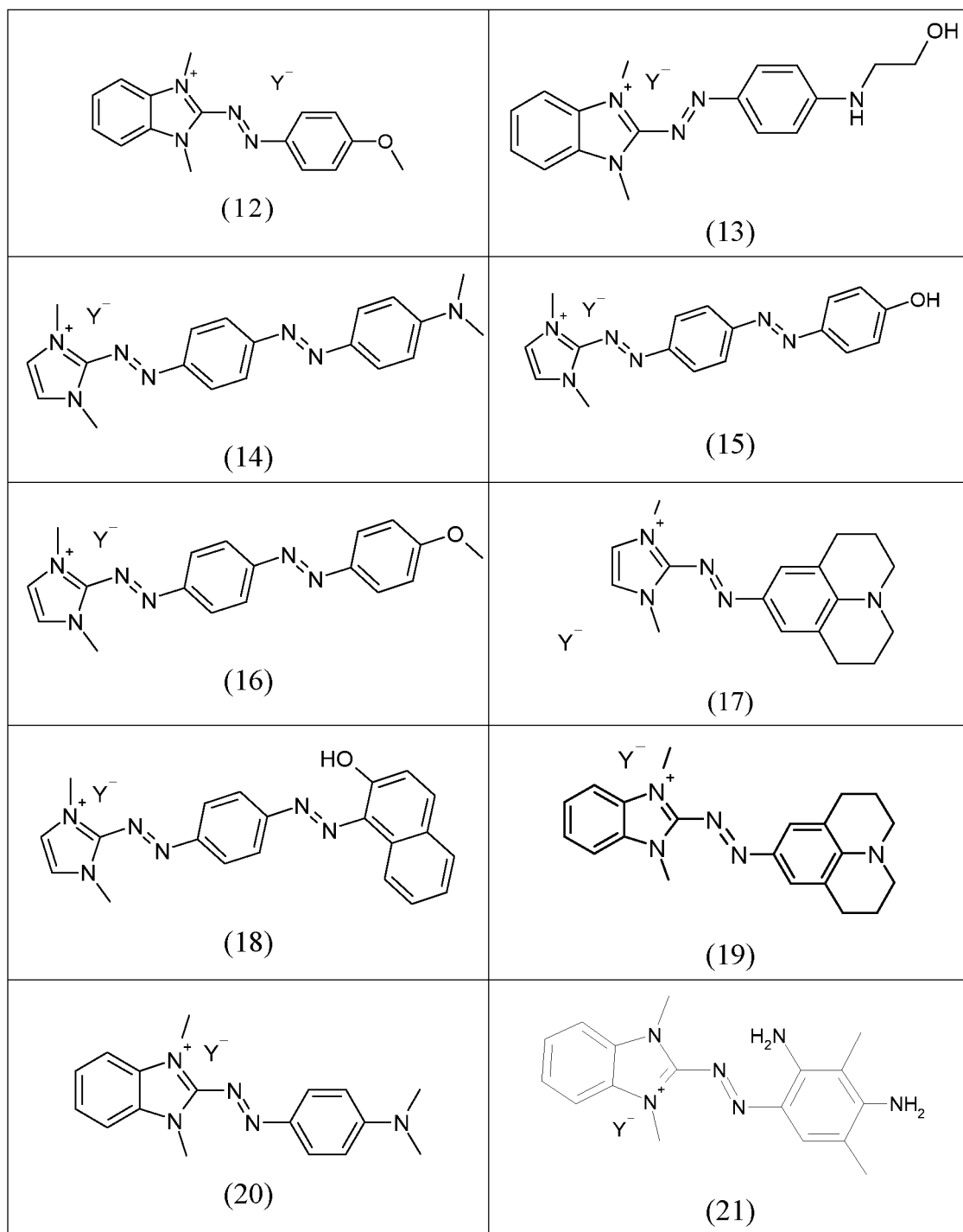
Plus préférentiellement,  $Y^-$  est choisi parmi les halogénures, les sulfates, l'acétate, l'ion perchlorate et leurs mélanges.

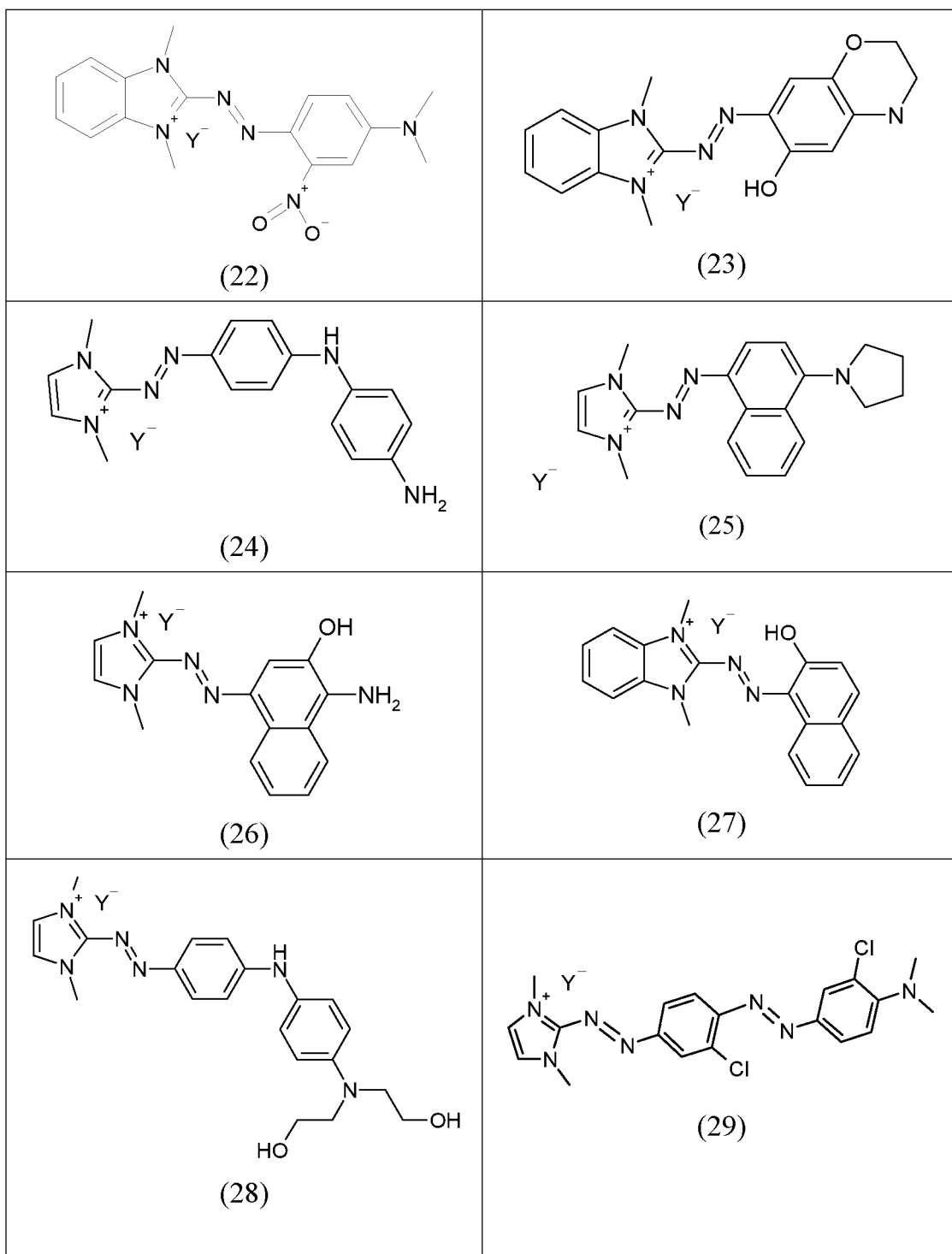
5 Les composés de formule (I) peuvent également être sous forme de solvates par exemple un hydrate ou un solvate d'alcool linéaire ou ramifié tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

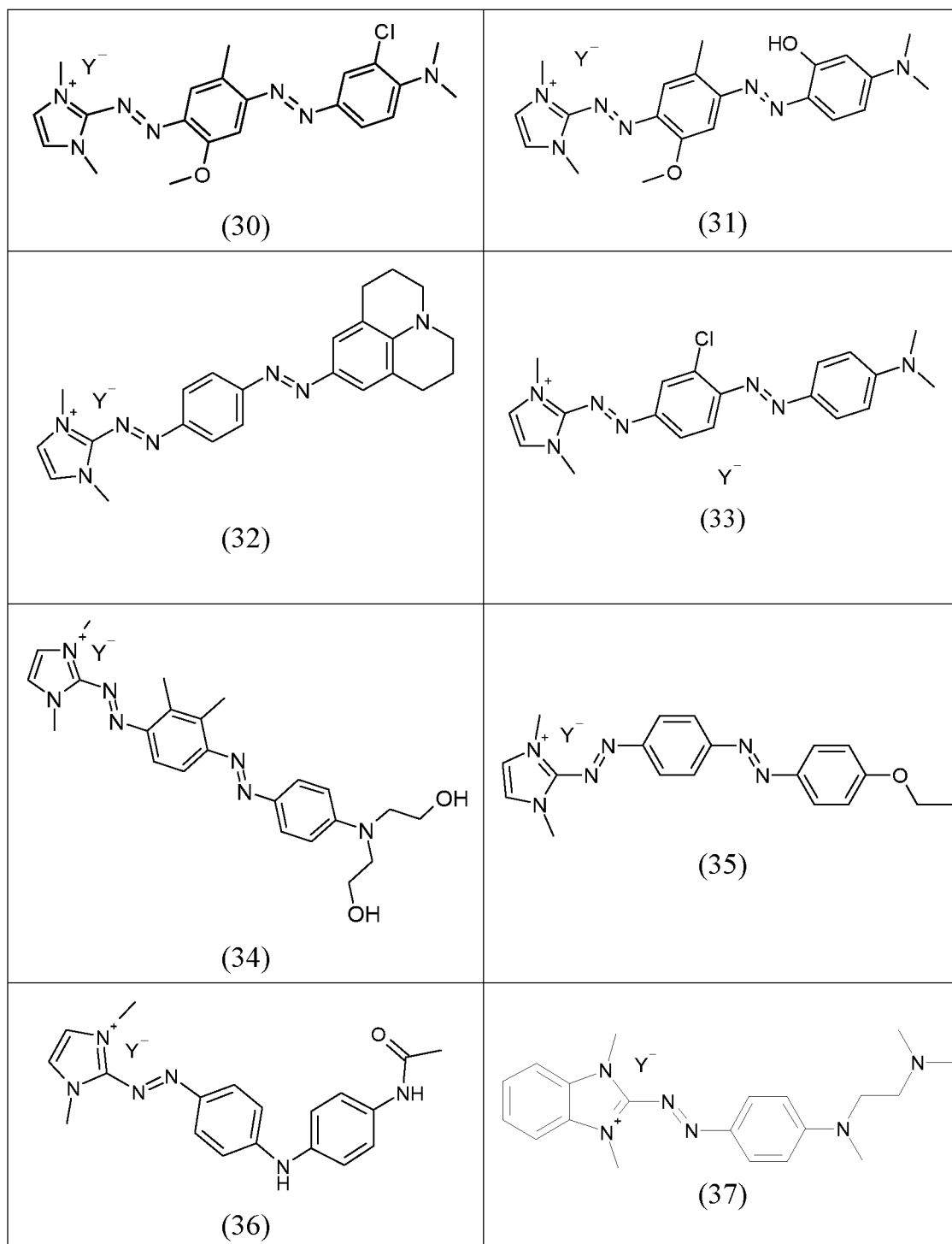
De préférence, le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et  
10 leurs mélanges









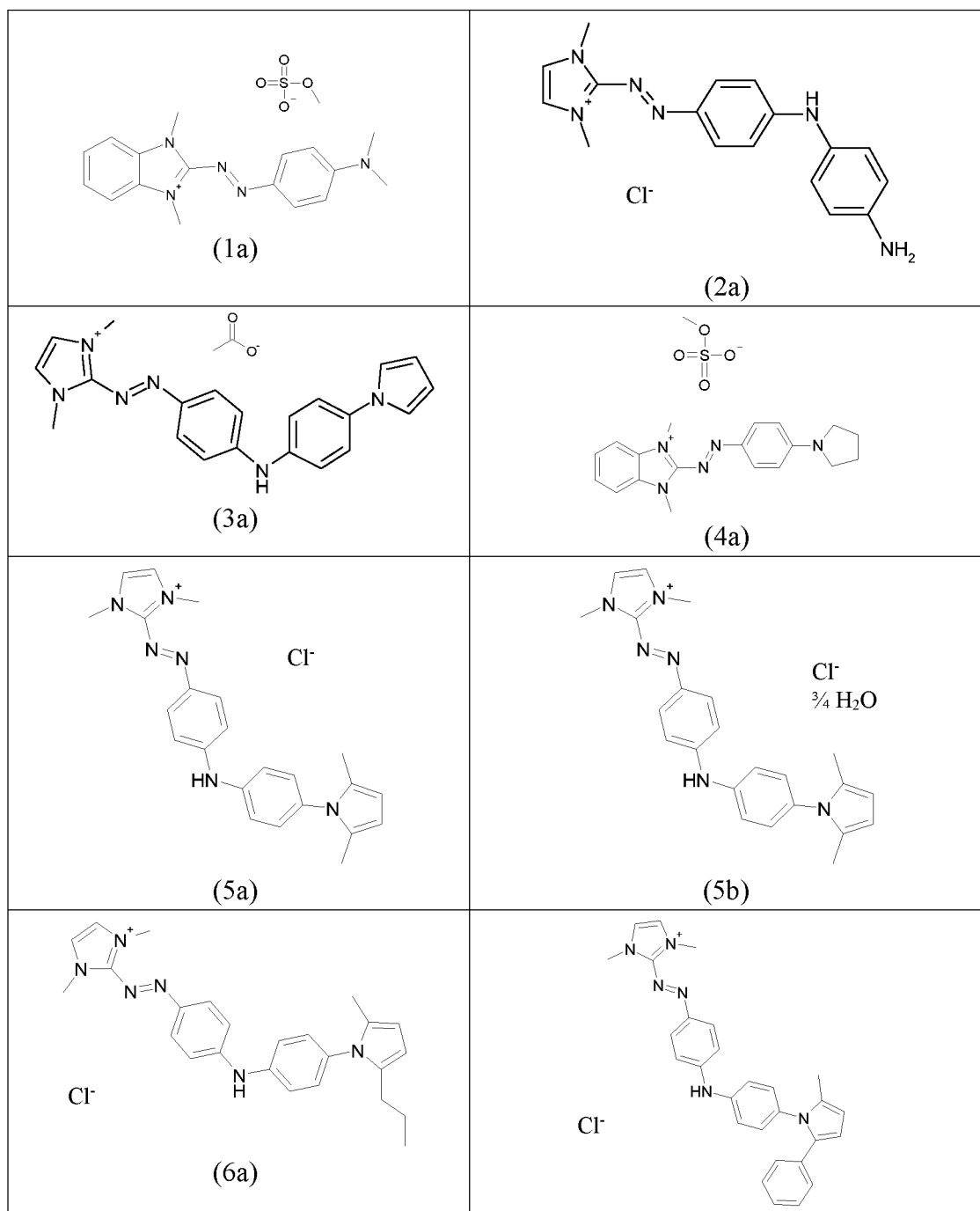


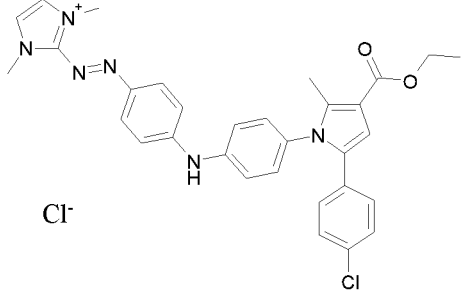
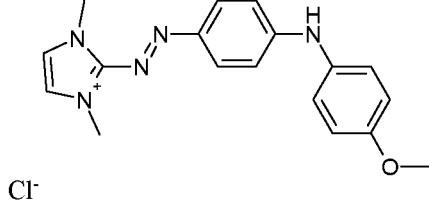
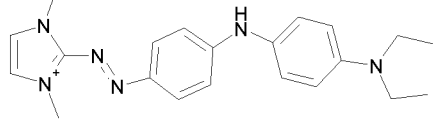
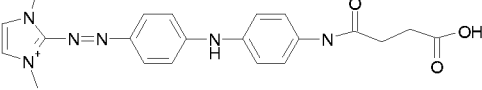
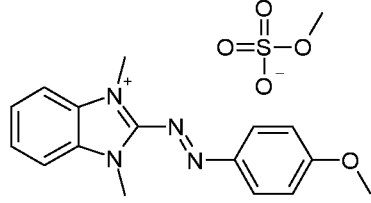
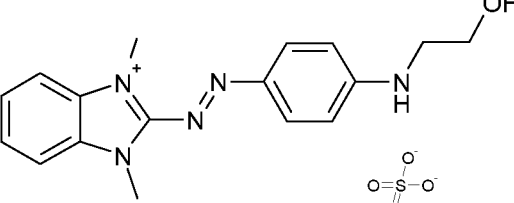
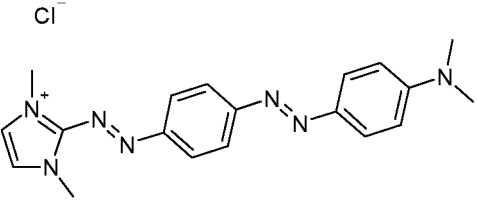
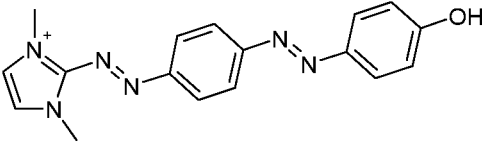
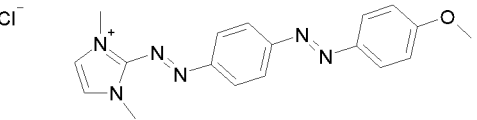
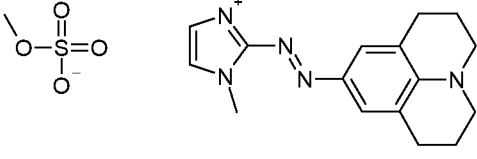
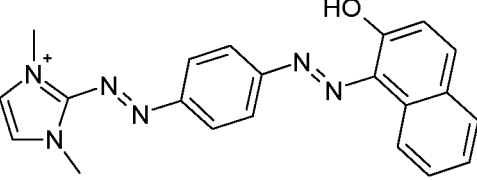
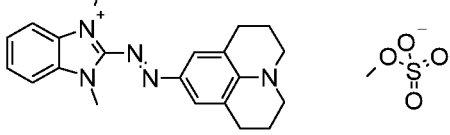
Y<sup>-</sup> étant tel que défini précédemment.

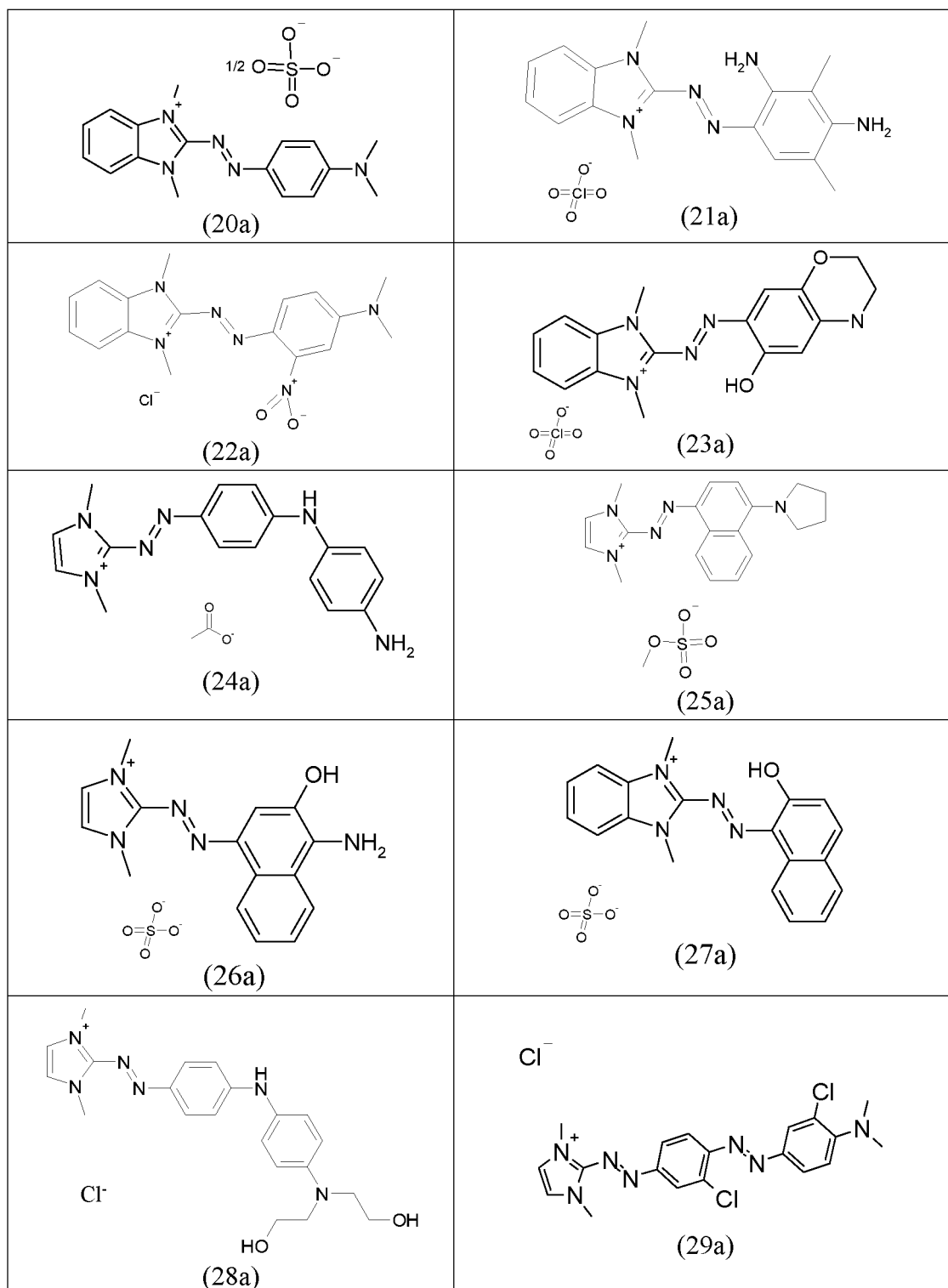
De préférence le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium sont choisis parmi les composés (2), (4) et (9), définis ci-dessus.

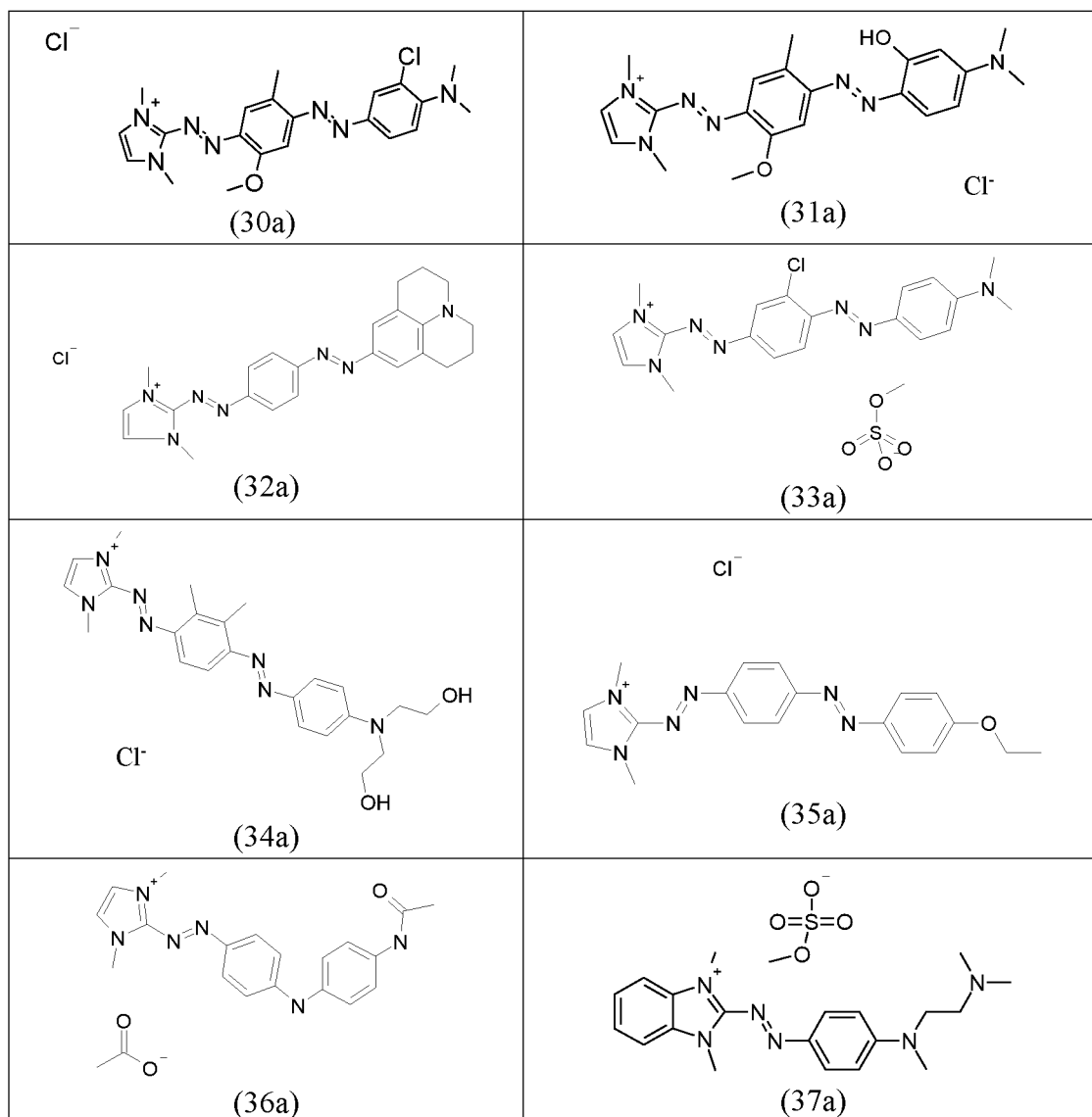
Plus préférentiellement, le ou les composés 2-azo(benz)imidazolium sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges

5



 <p>(8a)</p>	<p>(7a)</p>  <p>(9a)</p>
 <p>(10a)</p>	 <p>(11a)</p>
 <p>(12a)</p>	 <p>(13a)</p>
 <p>(14a)</p>	 <p>(15a)</p>
 <p>(16a)</p>	 <p>(17a)</p>
 <p>(18a)</p>	 <p>(19a)</p>





Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le ou les composés 2-azo(benz)imidazolium sont choisis parmi les composés de formule (I) dans laquelle :

- n désigne un entier égal à 0 ou 2,
- 5 - lorsque n est égal à 2, les deux radicaux R forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle benzo non substitué,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques et représentent un radical méthyle,
- m est égal à 0,
- R<sub>4</sub> représente un radical -NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, dans lequel R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou
- 10 différents, représentent indépendamment l'un de l'autre :
  - un atome d'hydrogène,

- un phényle substitué par un radical amino ou un radical méthoxy,
  - un radical alkyle en C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub>, éventuellement substitué par un radical hydroxy ou un radical diméthylamino, ou
  - R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> peuvent former avec l'atome d'azote qui les portent un
- 5 hétérocycle saturé à 5 chaînons, et
- Y<sup>-</sup> est tel que défini précédemment.

De préférence, le ou les composés azo(benz)imidazolium sont choisis parmi les composés (2a), (4a), (9a), (13a) et (37a), tels que définis précédemment, leurs isomères optiques, leurs isomères

10 géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

*(b) Les colorants fluorescents*

Le procédé de coloration des fibres kératiniques et la composition selon la présente invention mettent en œuvre, ou

15 comprennent, en outre (b) un ou plusieurs colorants fluorescents.

De préférence, le ou les colorants fluorescents de l'invention sont directs. Plus particulièrement, le ou les colorants fluorescents de l'invention sont différents des colorants fluorescents comprenant une

liaison disulfure. Et plus préférentiellement, le ou les colorants

20 fluorescents de l'invention sont directs et ne comportent pas de liaison à hétéroatome identiques contigus.

Comme colorants fluorescents utilisables dans la présente invention, nous pouvons mentionner: les colorants acridines, acridones, azlactones, benzanthrones, benzimidazoles,

25 benzimidazolones, benzindoles, benzoxazoles, benzopyranes, benzothiazoles, coumarines, difluoro{2-[(2H-pyrrol-2-ylidène-kN)méthyle]-1H-pyrrolato-kN}borons (BODIPY<sup>®</sup>), dipyrinones, dicétopyrrolopyrroles, fluorindines, (poly)méthines (en particulier cyanines et styryles/hémicyanines), naphthalimides, naphtanilides,

30 naphtylamine (telle que les dansyles), naphtolactames, oxadiazoles, oxazines, périlones, périnones, pérylènes, polyènes/caroténoïdes, squaranes, stilbènes, xanthènes, thioxanthènes, thiazines et leurs mélanges.

Nous pouvons également mentionner des colorants fluorescents décrits dans les documents EP 1 133 975, WO 03/029 359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714 954 et ceux répertoriés dans l'encyclopédie *The chemistry of synthetic dye* par K. Venkataraman, 1952, Academic Press, volumes 1 à 7, dans l'encyclopédie de Kirk Othmer, *Chemical Technology*, au chapitre "Dyes and Dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, et dans plusieurs chapitres d'*Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7<sup>ème</sup> édition, Wiley and Sons, en particulier dans l'*Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* au chapitre "Fluorescent Dyes", 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a11\_279; dans *The Handbook — A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, 10<sup>ème</sup> édition Molecular Probes/Invitrogen – Orégon 2005 qui circule sur l'Internet ou dans les éditions imprimées précédentes.

De préférence, le ou les colorants fluorescents (b) de l'invention sont choisis parmi les colorants coumarines, les colorants (poly)méthines, en particulier les colorants cyanines et styryles/hémicyanines, et les colorants naphthalimides.

Plus particulièrement, le ou les colorants fluorescents de l'invention sont cationiques.

De préférence, le ou les colorants fluorescents de l'invention sont des colorants directs choisis parmi les colorants (poly)méthines, en particulier les colorants cyanines et styryles/hémicyanines, et les colorants naphthalimides et leurs mélanges ; plus préférentiellement, les colorants fluorescents sont directs et cationiques ; et mieux encore, le ou les colorants fluorescents (b) sont choisis parmi les colorants cationiques styryles ou hémicyanines.

Mieux encore, les colorants fluorescents de l'invention absorbent la lumière dans la gamme du jaune, orange et rouge, de préférence dans la longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\text{abs}}$  inclusivement entre 400 nm et 500 nm.

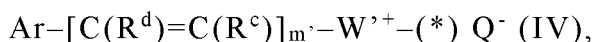
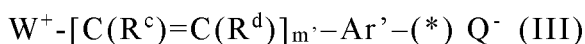
Selon une variante, les colorants fluorescents de l'invention contiennent au moins un radical cationique porté par, ou inclus dans, au moins un des chromophores fluorescents.

De préférence, le radical cationique est un ammonium quaternaire; mieux encore, la charge cationique est endocyclique.

Ces radicaux cationiques sont, par exemple, un radical cationique:

- qui porte une charge exocyclique (di/tri)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylammonium, ou
- qui porte une charge endocyclique, telle que les groupes hétéroaryles cationiques suivants: acridinium, benzimidazolium, benzobistriazolium, benzopyrazolium, benzopyridinium, benzoquinolium, benzothiazolium, benzotriazolium, benzoxazolium, bipyridinium, bis-tétrazolium, dihydrothiazolium, imidazopyridinium, imidazolium, indolium, isoquinolium, naphthoimidazolium, naphthoxazolium, naphthopyrazolium, oxadiazolium, oxazolium, oxazolopyridinium, oxonium, phénazinium, phénoxazolium, pyrazinium, pyrazolium, pyrazoyltriazolium, pyridinium, pyridinoimidazolium, pyrrolium, pyrylium, quinolium, tétrazolium, thiadiazolium, thiazolium, thiazolopyridinium, thiazoyleimidazolium, thiopyrylium, triazolium ou xanthylium.

Selon une variante préférée de l'invention, les colorants fluorescents de l'invention portent au moins un chromophore cationique et comprennent au moins un radical ammonium quaternaire tel que des chromophores de polyméthine choisis parmi les formules (III) et (IV) ci-dessous:



formules (III) et (IV), dans lesquelles:

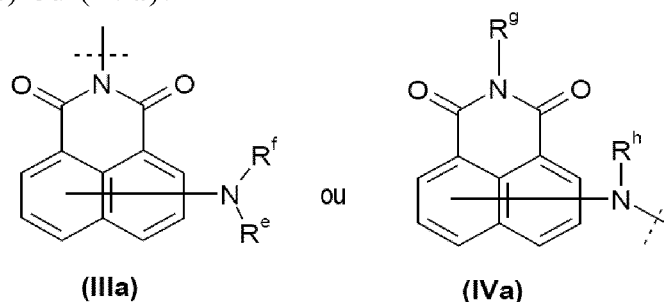
- W<sup>+</sup> représente un groupe hétéroaryle cationique, comprenant en particulier un ammonium quaternaire optionnellement substitué avec un ou plusieurs groupe(s) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle(s) optionnellement substitué(s) en particulier avec un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s);

- $W'^+$  représente un radical hétéroaryle divalent tel que défini pour  $W^+$ ;
- Ar représente un groupe aryle tel que phényle ou naphthyle, optionnellement substitué de préférence par i) un ou plusieurs atome(s) halogène(s) tel(s) que le chlore ou le fluor; ii) un ou plusieurs groupe(s)  $(C_1-C_8)$ alkyle(s), de préférence de  $C_1-C_4$  tel que le méthyle; iii) un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s); iv) un ou plusieurs groupe(s)  $(C_1-C_8)$ alkoxy tel(s) que le méthoxy; v) un ou plusieurs groupe(s) hydroxy $(C_1-C_8)$ alkyle(s) tel(s) que l'hydroxyéthyle, vi) un ou plusieurs groupe(s) amino ou (di) $(C_1-C_8)$ alkylamino, de préférence avec la partie  $C_1-C_4$  alkyle optionnellement substituée avec un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s), tel(s) que le (di)hydroxyéthylamino, vii) avec un ou plusieurs groupe(s) acylamino; viii) un ou plusieurs groupe(s) hétérocycloalkyle(s), tel(s) que le pipérazinyle, le pipéridyle ou l'hétéroaryme à 5 ou 6 éléments tel que le pyrrolidinyle, le pyridyle et l'imidazolinyne;
- Ar' est un radical aryle divalent tel que défini pour Ar;
- m' représente un entier entre 1 et 4 inclus, en particulier m est 1 ou 2; mieux encore 1;
- $R^c$  et  $R^d$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou optionnellement un groupe substitué  $(C_1-C_8)$ alkyle, de préférence de  $C_1-C_4$ , ou alternativement  $R^c$  est contigu à W ou  $W'$  et/ou  $R^d$  est contigu à Ar ou Ar' et forment, avec les atomes qui les contiennent, un (hétéro)cycloalkyle, en particulier  $R^c$  est contigu à  $W^+$  ou  $W'^+$  et forme un (hétéro)cycloalkyle tel que le cyclohexyle;
- $Q^-$  est un contre-ion anionique organique ou minéral;
- (\*) représente la partie du chromophore fluorescent liée au reste du colorant.

De préférence,  $W^+$  ou  $W'^+$  est un radical imidazolium, pyridinium, benzimidazolium, pyrazolium, benzothiazolium ou quinolinium optionnellement substitué avec un radical ou plusieurs radicaux  $C_1-C_4$  alkyle(s) identique(s) ou différent(s).

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le(s) chromophore(s) fluorescent(s) des colorants (III) ou (IV) sont ceux définis précédemment avec  $m' = 1$ , Ar représentant un groupe phényle substitué para au groupe styryle  $-C(R^d)=C(R^c)-$  avec un groupe (di)(hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino tel que le dihydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, et  $W'^+$  représentant un groupe imidazolium ou pyridinium, de préférence l'ortho- ou le para-pyridinium.

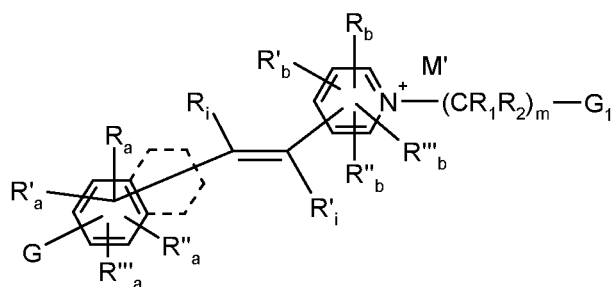
Selon une autre variante préférée de l'invention, le(s) chromophore(s) fluorescent(s) des colorants est (sont) cationique(s) et comprend/comprennent au moins un radical ammonium quaternaire tel qu'un naphthalimidyle portant une charge exocyclique cationique de la formule (IIIa) ou (IVa):



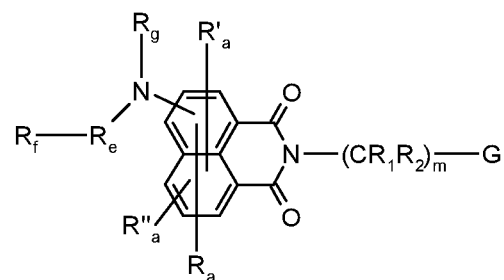
où  $\text{---|---}$  représente la liaison avec le colorant

formules (IIIa) et (IVa), dans lesquelles R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup> et R<sup>h</sup>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle qui est optionnellement substitué, de préférence avec un groupe di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylamino ou tri(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylammonium tel que le triméthylammonium.

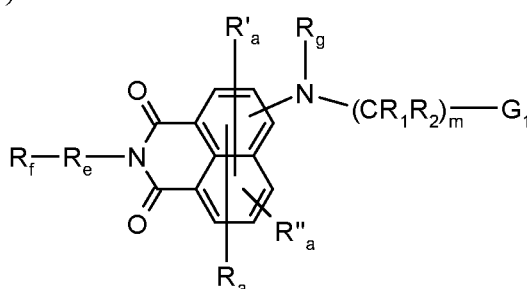
Selon un mode de réalisation particulier le ou les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi ceux de formules (V), (VI) ou (VII) suivantes, ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates :



(V)



(VI)



(VII)

formules (V), (VI) et (VII), dans lesquelles :

- $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle  $C_1$ - $C_6$  alkyle ; préférentiellement un atome d'hydrogène ;
- 5 •  $G_1$  représente un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi  $NH_2$  ou  $OH$  ;
- $R_a$ ,  $R'_a$ ,  $R''_a$ ,  $R'''_a$ ,  $R_b$ ,  $R'_b$ ,  $R''_b$ , et  $R'''_b$ , identiques ou différents, représentent a) un atome d'hydrogène, b) d'halogène, un groupe c) amino, d)  $(C_1-C_4)$ alkylamino, e)  $(C_1-C_4)$ dialkylamino, f) cyano, g) carboxy  $-C(O)OH$  ou carboxylate  $-C(O)O^-$ ,  $Q^+$ , h) hydroxy  $-OH$  ou alcoolate  $-O^-Q^+$ , i) (poly)halogéno $(C_1-C_6)$ alkyle tel que trifluorométhyle, j) acylamino, k)  $(C_1-C_6)$ alcoxy, l)  $(C_1-C_6)$ alkylthio, m) (poly)hydroxyalcoxy en  $C_2-C_4$ , n)  $(C_1-C_6)$ alkylcarbonyloxy, o)  $(C_1-C_6)$ alcoxycarbonyle, p)  $(C_1-C_6)$ alkylcarbonylamino, q) acylamino, r) carbamoyle, s)  $(C_1-C_6)$ alkylsulfonylamino, t) amino-sulfonyle, u)  $-SO_3H$  ou sulfonate  $-SO_3^-$ ,  $Q^+$  ou v)  $(C_1-C_6)$ alkyle éventuellement substitué par un groupement choisi parmi  $(C_1-C_6)$ alcoxy, hydroxy, cyano, carboxy, amino, (di) $(C_1-C_4)$ alkylamino, ou alors les deux radicaux alkyles
- 10
- 15

- portés par l'atome d'azote du groupement amino forment un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons et comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent à celui de l'atome d'azote ; particulièrement  $R_a$ ,  $R'_a$ ,  $R''_a$ ,  $R'''_a$ ,  $R_b$ ,  $R'_b$ ,  $R''_b$ , et  $R'''_b$ , représentent un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence un atome d'hydrogène ;
- 5
- ou alors deux groupes  $R_a$  et  $R'_a$  ;  $R_b$ , et  $R'_b$  ; portés par deux atomes de carbone adjacents, forment ensemble un cycle benzo, indéno, un groupe hétérocycloalkyle fusionné ou hétéroaryle fusionné ; le cycle benzo, indéno, hétérocycloalkyle ou hétéroaryle étant éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupe amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)dialkylamino, nitro, cyano, carboxy, hydroxy, trifluorométhyle, un radical acylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy (poly)hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylcarbonyloxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxycarbonyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylcarbonylamino, un radical acylamino, carbamoyle, alcoxyalkylsulfonylamino, un radical amino-sulfonyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par : un groupe choisi parmi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, hydroxy, cyano, carboxy, amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)dialkylamino, ou alors les deux radicaux alkyles portés par l'atome d'azote du groupe amino forment un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons et comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent à celui de l'atome d'azote ; préférentiellement  $R_a$  et  $R'_a$  ; forment ensemble un groupe benzo ;

10

15

20

25

30


    - ou alors deux groupements  $R_i$  et  $R_a$  ; et/ou un groupe  $R'_i$  et  $R'_a$  forment ensemble un (hétéro)cycloalkyle fusionné préférentiellement cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
    - $R_g$  représente un atome d'hydrogène, un groupe (hétéro)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué ; préférentiellement  $R_b$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle ou benzyle ;
    - $R_e$  représente une liaison covalente, une chaîne hydrocarbonée (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylène ou (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkénylène, linéaire ou ramifiée,

- éventuellement substituée, de préférence  $R_e$  représente une (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène non substituée ;
- $R_f$  représente un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, un groupe amino  $R_3R_4N-$ , ammonium quaternaire  $M'$ ,  $R_3R_4R_5N^+$  - où  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou  $R_3R_4N-$  représente un groupe hétéroaryle éventuellement substitué préférentiellement un groupe imidazolyle éventuellement substitué ou alors  $M'$ ,  $R_3R_4R_5N^+$  représente un groupe hétéroaryle cationique éventuellement substitué préférentiellement un groupe imidazolium éventuellement substitué par un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle ;
  - $G$  représente i) un groupe  $-NR_cR_d$ , ii)  $-OR$  avec  $R$  représentant a) un atome d'hydrogène, b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement non substitué c) un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué, d) un groupe (hétéro)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué tel que benzyle, e) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué, f) (hétéro)cycloalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué ; selon un mode de réalisation particulier  $G$  représente un groupe  $-NR_cR_d$ , selon un autre mode de réalisation particulier  $G$  représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy ;  
ou alors lorsque  $G$  représente  $-NR_cR_d$ , deux groupements  $R_c$  et  $R'_a$  et/ou  $R_d$  et  $R_a$  ; forment ensemble un hétéroaryle ou hétérocycle saturé, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, préférentiellement un hétérocycle contenant un ou deux hétéroatomes choisis parmi l'azote et l'oxygène et comprenant entre 5 et 7 chaînons ; plus préférentiellement l'hétérocycle est choisi parmi les groupement morpholinyle, pipérazinyle, pipéridinyle et pyrrolidinyle ;
  - $R_c$ , et  $R_d$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe a) (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle, b) (hétéro)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle éventuellement substitué, c) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué, d) (hétéro)cycloalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle éventuellement substitué, f) (C<sub>2</sub>-

C<sub>5</sub>)alkyle ou g) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, de préférence éventuellement substitué par un groupe hydroxy, carboxy, carboxylate, sulfate ou sulfonate ;

5 ou alors deux radicaux adjacents R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, portés par le même atome d'azote forment ensemble un groupe hétérocyclique éventuellement substitué ou hétéroaryle éventuellement substitué ;

- R<sub>i</sub> et R'<sub>i</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;

10 •  représente un groupement (hétéro)aryle fusionné au cycle phényle ; ou alors est absent du phényle; préférentiellement lorsque le cycle est présent le cycle est un benzo ;

15 • m, représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 particulièrement un entier compris inclusivement entre 1 et 14 ; plus préférentiellement un entier compris inclusivement entre 2 et 10 ; plus particulièrement un entier compris entre 4 et 6 ;

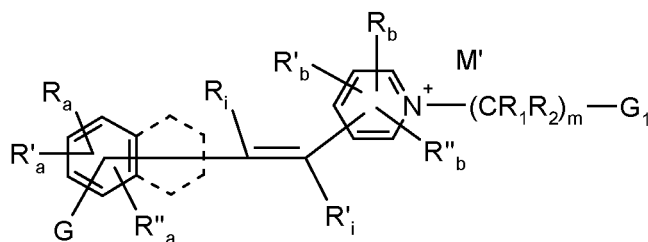
20 • M' représente un contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité du colorant ;

• Q<sup>+</sup> représente un contre ion cationique issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité du colorant tel que métal alcalin, alcalinoterreux, ou ammonium ;

25 étant entendu que lorsque le colorant comprend un groupe carboxylate, sulfonate, alcoolate ou alors M' et Q<sup>+</sup> peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité dudit colorant.

Selon un mode de réalisation les colorants fluorescents de l'invention sont de formule (V) tels que défini précédemment.

30 Selon un mode de réalisation préféré le ou les colorants fluorescents de l'invention sont choisis parmi les colorants styryles de formule (VIII) suivante, ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates :




(VIII)

formule (VIII), dans laquelle G, G<sub>1</sub>, R<sub>a</sub>, R'<sub>a</sub>, R''<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R'<sub>b</sub>, R''<sub>b</sub>, R<sub>i</sub>, R'<sub>i</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, et m sont tels que définis précédemment pour (V).

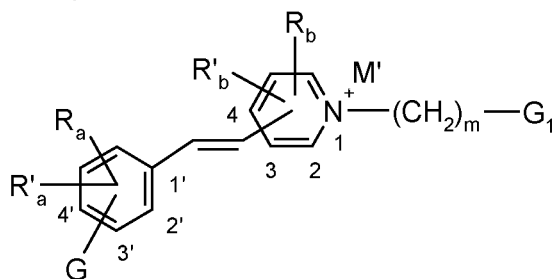
Particulièrement le ou les colorants de l'invention sont choisis parmi ceux de formule (VIII) pour lesquels :

- 5
  - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ;
  - R<sub>i</sub> et R'<sub>i</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence hydrogène ;
- 10
  - R<sub>a</sub>, R'<sub>a</sub>, et R''<sub>a</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène tel que fluor, ou un groupe -OH, -O<sup>-</sup>Q<sup>+</sup>, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, nitro, ou cyano, avec Q<sup>+</sup> tel que défini précédemment ;
  - R<sub>b</sub>, R'<sub>b</sub>, et R''<sub>b</sub>, identiques ou différents, représentent un atome
- 15
  - d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
  - ou alors 2 radicaux contigus R<sub>b</sub> et R'<sub>b</sub> forment ensemble avec les atomes de carbone qui les portent un groupe benzo accolé ou fusionné au groupe pyridinium ledit groupe benzo pouvant être substitué, de préférence ledit groupe benzo n'est pas substitué;
- 20
  - G représente un groupe -NR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>, ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy éventuellement substitué, préférentiellement non substitué ; selon un mode de réalisation particulier G représente un groupe -NR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>, selon un autre mode de réalisation particulier G représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy ;
- 25
  - R<sub>i</sub> et R'<sub>i</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;

-  représente un groupement aryle ou hétéroaryle fusionné au cycle phényle ; ou alors est absent du cycle phényle; préférentiellement lorsque le cycle est présent le cycle est un benzo ;
- m, représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ;
- R<sub>c</sub>, et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe un groupe (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle substitué, de préférence (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle substitué en particulier par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) cyano, ii) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxy, iii) hydroxy, et iv) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle, de préférence par un ou plusieurs groupes hydroxy ; et
- M' représentant un contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité du colorant ;

étant entendu que lorsque le colorant comprend un groupe alcoolate alors M' et Q<sup>+</sup> peuvent être absents en assurant l'électroneutralité dudit colorant.

De préférence, le ou les colorants fluorescents (b) de l'invention sont choisis parmi les colorants styryles de formule (IX) suivante, ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates :



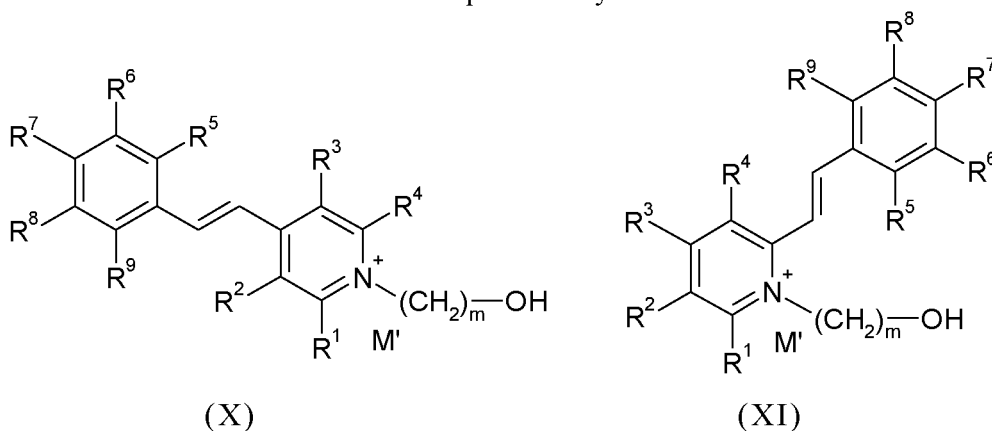
(IX)

formule (IX), avec G, G<sub>1</sub>, R<sub>a</sub>, R'<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R'<sub>b</sub>, et m tels que définis précédemment.

5 Selon un mode de réalisation particulier le groupe G se trouve en position para du groupe -CH=CH- i.e. en position 4' du groupe phényle. Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le groupe G se trouve en position ortho du groupe -CH=CH- i.e. en position 2' du groupe phényle. Selon un mode de réalisation le groupe -CH=CH- se trouve en position para du groupe pyridinium i.e. en position 4.

10 Selon une autre variante avantageuse le groupe -CH=CH- se trouve en position ortho du groupe pyridinium i.e. en position 2.

15 Selon un mode préféré de l'invention, le ou les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi les composés de formule (X) et (XI) suivantes, ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates :



formules (X) ou (XI), dans lesquelles :

- 20
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ; de préférence R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent un atome d'hydrogène et R<sup>1</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;
- 25
- R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, et R<sup>9</sup>, identiques ou différents, représentent i) un atome d'hydrogène, ou ii) d'halogène tel que Cl, Br, F iii) un groupe OR où R représente un atome d'hydrogène ou Q<sup>+</sup> tel que

décrit précédemment, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle, iv) aryle tel que benzène, v) un groupe aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle tel que benzyle, vi) cyano, vii) nitro, viii) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylthio, ix) amino NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> avec R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, b) un groupe (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, ou c) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle substitué, de préférence (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi :

- cyano,
- (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxy,
- hydroxy, et
- (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle ;

en particulier R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, cyano ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle tel que hydroxyéthyle ;

- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ;
- M' représente un contre ion anionique tel que défini précédemment;

étant entendu que lorsque le colorant comprend un groupe alcoolate ou alors M' et Q<sup>+</sup> peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité dudit colorant.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le ou les colorants fluorescents (b) sont de formule (X) avec :

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	m
H	H	H	H	H	H	H	H	H	1
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	5
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	5
H	H	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	1
H	H	H	H	H	H	OH	Br	H	5

H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	H	5
H	H	H	H	Cl	H	OH	H	Cl	5
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	10
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	H	10
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	10
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	10
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(n-Bu) <sub>2</sub>	H	H	2
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H	H	10
H	H	H	H	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H	H	1
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	1
H	H	benzo		H	H	H	H	H	1
H	H	benzo		H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	benzo		H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	H	1

Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates,

5 Selon un deuxième mode de réalisation, le ou les colorants fluorescents (b) sont de formule (XI) avec :

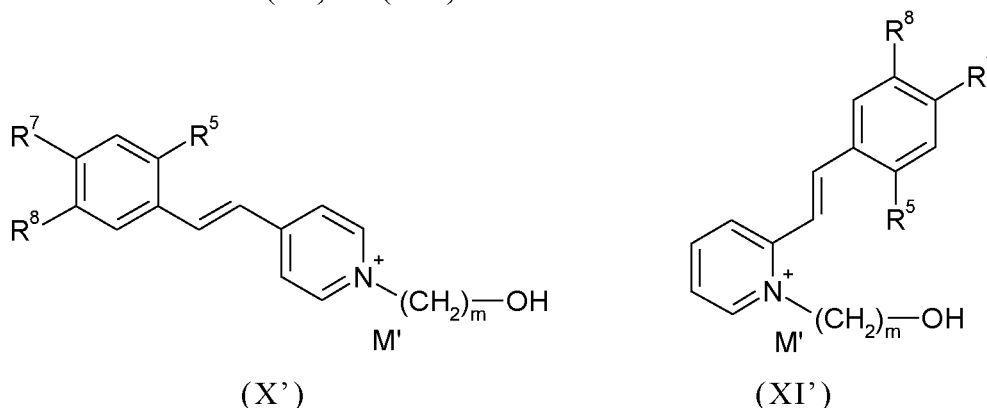
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	m
----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	---

CH <sub>3</sub>	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> -Ph	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	F	H	H	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OAc) <sub>2</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OH	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	N(n-butyl) <sub>2</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	6
H	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
H	H	H	H	H	H	H	H	Br	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	6
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> Ph	H	2
H	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	6

H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	H	2

Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates.

5 De préférence, le ou les colorants fluorescents (b) sont choisis parmi ceux de formules (X') et (XI') suivantes :



formules (X') et (XI'), dans lesquelles R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> et m sont tels que définis précédemment pour (X) et (XI), en particulier :

- 10
- R<sup>5</sup> et R<sup>8</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy tel que méthoxy ;
  - R<sup>7</sup> représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy ou NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> avec R<sup>10</sup> représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes
- 15
- choisis parmi i) cyano, ii) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxy, iii) hydroxy, et iv) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle et R<sup>11</sup> représentant a) un groupe (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkyle substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) cyano, ii) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxy, iii) hydroxy, et iv) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle ;
- 20
- en particulier NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> représente un groupe (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle groupe (di)hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino ou hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl)amino ;
- 25
- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ; et

- M' représente un contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité du colorant.

5 Selon ce mode de réalisation, le ou les colorants fluorescent (b) sont de préférence choisis parmi ceux de formule (X') ou (XI') avec :

<b>R<sup>5</sup></b>	<b>R<sup>7</sup></b>	<b>R<sup>8</sup></b>	<b>m</b>
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	2
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	3
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	4
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	5
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	6
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	8
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	10
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	12
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	14
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	16
H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	H	2
H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	H	4

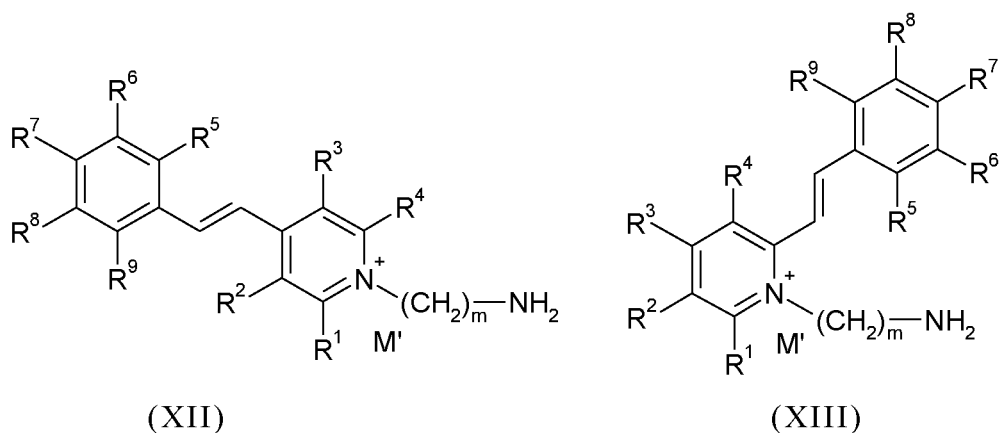
<b>R<sup>5</sup></b>	<b>R<sup>7</sup></b>	<b>R<sup>8</sup></b>	<b>m</b>
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	4
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	5
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	8
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	10
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	12
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	14
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	16

et

Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates.

10 Selon encore un autre mode préféré de l'invention, le ou les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi les composés de formule (XII) et (XIII) suivantes, ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates :

15



formules (XII) ou (XIII), dans lesquelles :

- 5
- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ; de préférence  $R^2$  et  $R^3$  représentent un atome d'hydrogène et  $R^1$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;
- 10
- $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , et  $R^9$ , identiques ou différents, représentent i) un atome d'hydrogène, ou ii) d'halogène tel que Cl, Br, F iii) un groupe OR où R représente un atome d'hydrogène ou Q<sup>+</sup> tel que décrit précédemment, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle, iv) aryle tel que benzène, v) un groupe aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle tel que benzyle, vi) cyano,
- 15
- vii) nitro, viii) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylthio, ix) amino NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> avec R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi :
- 20
- cyano,
  - (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxy,
  - hydroxy, et
  - (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle ;
- 25
- en particulier R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, cyano ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle tel que méthyle, éthyle, butyle, isobutyle, cyanoéthyle, méthylcarbonyléthyle, ou hydroxyéthyle

- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ;
- 5 • M' représente un contre ion anionique issu de sel d'acides organique ou minéral, de préférence provenant de Y ;

étant entendu que lorsque le colorant comprend un groupe alcoolate ou alors M' et Q<sup>+</sup> peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité dudit colorant.

- 10 Selon un mode de réalisation de l'invention, le ou les colorants fluorescents (b) sont de formule (XII) avec :

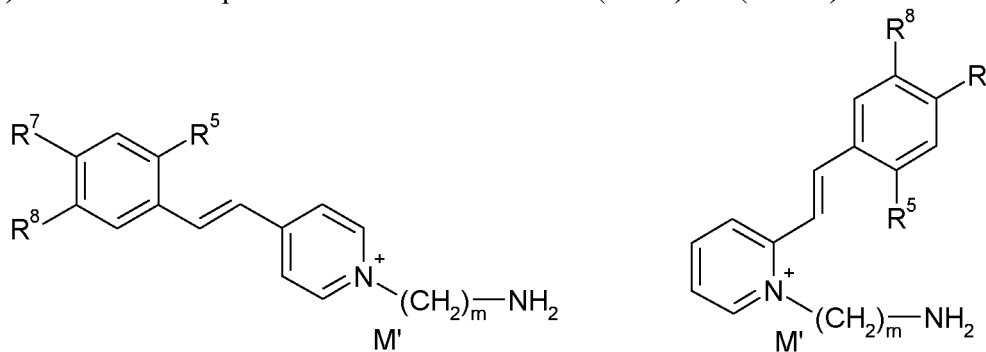
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	m
H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
H	H	H	H	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	2
H	H	H	H	H	H	H	H	H	2
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OH	H	H	6
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	6
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	6
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	F	2
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	Isopropyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OH	H	2
H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>3</sub>	H	2
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	6
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	6
H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	6
H	H	H	H	H	H	Phényle	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	6



H	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	6
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	6
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> Ph	H	2
H	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	6
H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	2

Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates.

- 5 Plus particulièrement, les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi ceux de formules (XII') et (XIII') suivantes :



(XII')

(XIII')

formules (XII) et (XIII), dans lesquelles R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> et m sont tels que définis précédemment pour (X) et (XI), en particulier :

- $R^5$  et  $R^8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy tel que méthoxy ;
- $R^7$  représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy ou NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> avec R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) cyano, ii) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxy, iii) hydroxy, et iv) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle ; en particulier R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué pour un ou plusieurs groupes hydroxy, cyano ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle tel que méthyle, éthyle, butyle, isobutyle, cyanoéthyle, méthylcarbonyléthyle, ou hydroxyéthyle ; de préférence R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que hydroxyéthyle ;
- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ; et
- M' représente un contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité du colorant.

Selon un mode de réalisation le ou les colorants fluorescent de l'invention (b) sont de formule (XII') ou (XIII') avec :

25

$R^5$	$R^7$	$R^8$	m
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	2
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	3
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	4
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	5
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	6
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	8
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	10
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	12
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	14

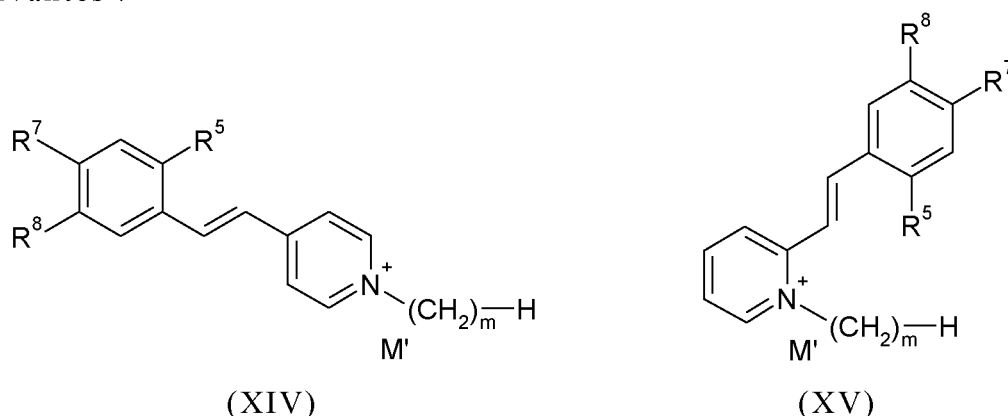
$R^5$	$R^7$	$R^8$	m
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	4
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	5
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	8
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	10
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	12
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	14

H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	16	et	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	16
---	--	---	----	----	------------------	------------------	------------------	----

Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates.

5 Plus particulièrement, le ou les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi ceux de formule (V), (VIII) ou (IX) telles que définies précédemment dans lesquelles G représente un atome d'hydrogène.

10 Plus particulièrement, le ou les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi ceux de formules (XIV) et (XV) suivantes :



formules (XIV) et (XV), dans lesquelles R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> et m sont tels que définis précédemment pour (X) et (XI), en particulier :

- 15
- R<sup>5</sup> et R<sup>8</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy tel que méthoxy, de préférence R<sup>5</sup> et R<sup>8</sup> représentent un atome d'hydrogène ;
  - R<sup>7</sup> représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy ou NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> avec R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou

20

  - b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii) R-Z-C(X)-Y- avec X, Y et Z représentant un atome d'oxygène, de soufre ou N(R'), ou alors X et/ou Z représente(nt) une liaison, R et R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence X représente un atome d'oxygène, iii)

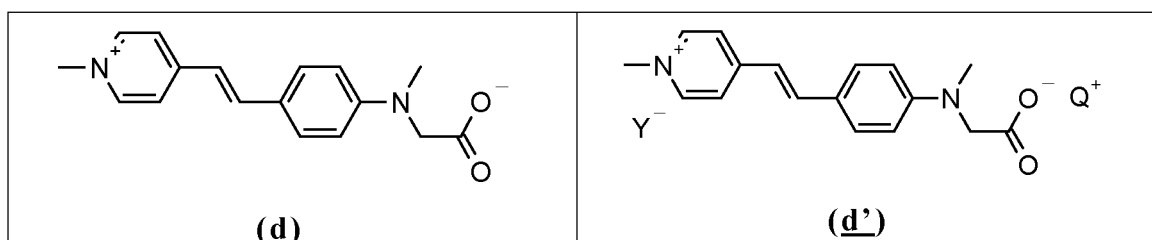
25

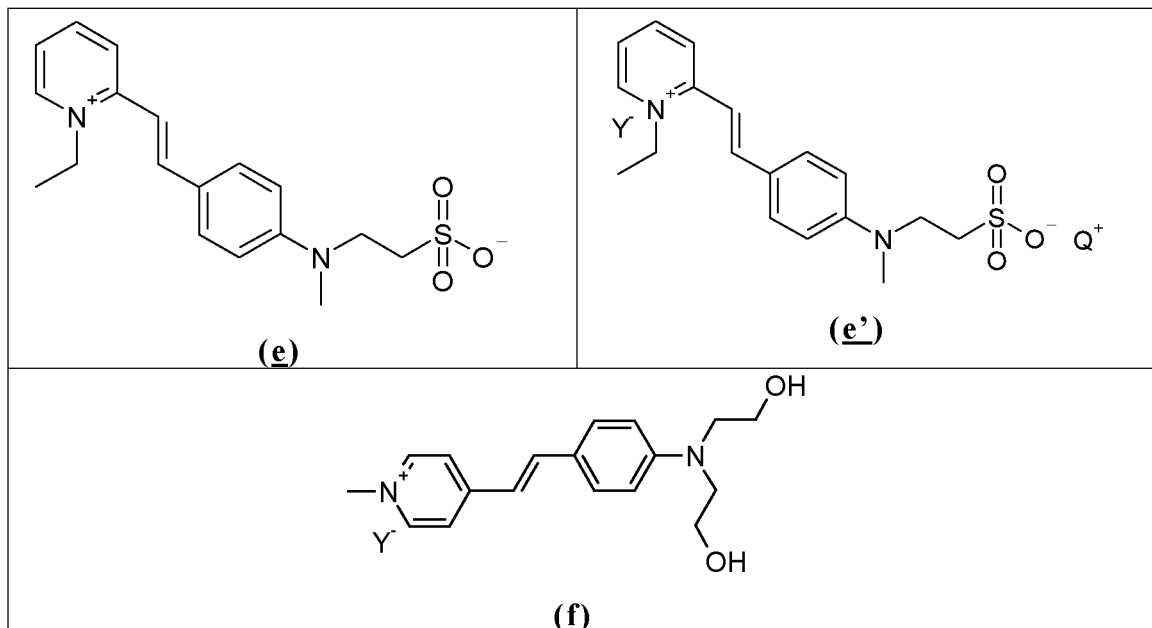
  - sulfonique SO<sub>3</sub>H, iv) sulfonate SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Q<sup>+</sup>, v) carboxylate C(O)O<sup>-</sup>, Q<sup>+</sup> avec Q<sup>+</sup> représentant un contre ion cationique tel que métal

- alcalin ou alcalino-terreux ; particulièrement  $R^7$  représente un groupe  $NR^{10}R^{11}$  avec  $R^{10}$  et  $R^{11}$ , identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe ( $C_1-C_6$ )alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii) carboxy, iii) carboxylate, iv) sulfonique, et v) sulfonate, plus particulièrement choisi parmi identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe ( $C_1-C_6$ )alkyle éventuellement substitué par un groupes choisi parmi i) hydroxy, ii) carboxy, et iii) carboxylate ;
- 5
- 10
- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 1 et 6 ; préférentiellement un entier compris entre 1 et 4 ; plus préférentiellement un entier compris entre 1 et 2 ; et
  - M' représente un contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité du colorant ;
- 15

étant entendu que lorsque le colorant comprend un groupe sulfonate ou carboxylate alors M' et  $Q^+$  peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité dudit colorant.

- 20 Plus préférentiellement, le ou les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges :





Avec Y, et  $Q^+$  tels que définis précédemment.

#### Les agents oxydants

Le procédé de coloration des fibres kératiniques et la composition cosmétique selon la présente invention peuvent éventuellement mettre en œuvre, ou comprendre, en outre un ou plusieurs agents oxydants.

De préférence, le ou les agents oxydants, sont choisis parmi les agents oxydants chimiques.

Par « agent oxydant chimique », on entend un agent oxydant différent de l'oxygène de l'air.

Plus particulièrement, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et leurs mélanges.

De préférence, le ou les agents oxydants chimiques sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation préféré le ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène sont choisis parmi le peroxyde d'urée ; les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène, choisis parmi le polyvinylpyrrolidone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; les oxydases ; les perborates ; et les percarbonates.

De préférence, l'agent oxydant chimique est du peroxyde d'hydrogène, et plus préférentiellement du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse (eau oxygénée).

Le ou les agents oxydants chimiques sont avantageusement appliqués sous la forme d'une solution aqueuse dont la teneur en agents oxydants chimiques est de préférence comprise entre 0,05 et 5% en poids, et plus préférentiellement entre 0,1 et 2% en poids, par rapport au poids totale de la solution aqueuse.

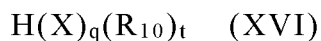
Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de coloration ne met pas en œuvre d'agent oxydant.

Selon ce mode de réalisation préféré de l'invention, la composition cosmétique comprenant les ingrédients (a) et (b) ne comprend pas d'agent oxydant.

#### 20 Les agents réducteurs

Le procédé de coloration des fibres kératiniques et la composition cosmétique selon la présente invention peuvent éventuellement mettre en œuvre, ou comprendre, en outre un ou plusieurs agents réducteurs.

Le ou les agents réducteurs, utiles à la présente invention, sont avantageusement choisis parmi les composés de formule (XVI) suivante, ainsi que leurs sels d'addition et leurs mélanges :



30 formule (XVI), dans laquelle,

- X représente P, S ou SO<sub>2</sub>,
- q représente un nombre entier égal à 0 ou 1,
- t représente un nombre entier égal à 1 ou 2, et

- R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, éventuellement interrompu par un hétéroatome, et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, halogéné, amine, carboxy, ((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)alcoxy)-carbonyle, amido, ((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)alkyl)-amino carbonyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)acyle)-amino, mono ou dialkylamino, et mono ou dihydroxylamino.

De préférence, le ou les agents réducteurs sont choisis parmi l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le monothioglycolate de glycérol, la cystéamine, la N-acétyl-cystéamine, la N-propionyl-cystéamine, la cystéine, la N-acétyl-cystéine, l'acide thiomalique, la panthétéine, l'acide 2,3-dimercaptosuccinique, les N-(mercaptoalkyl)-w-hydroxyalkylamides, les N-mono ou N,N-dialkylmercapto-4-butylamides, les aminomercapto-alkylamides, les dérivés des acides N-(mercaptoalkyl)succinamiques et des N-(mercaptoalkyl)succinimides, les alkylamino mercaptoalkylamides, le mélange azéotrope de thioglyconate de 2-hydroxypropyle et de thioglycolate de (2-hydroxy-1-méthyl)éthyle, les mercaptoalkylaminoamides, les N-mercaptoalkylalcanediamides et les dérivés d'acide formamidine sulfinique, leurs sels, et leurs mélanges.

De préférence, le ou les agents réducteurs sont également choisis parmi les sels tels que le sulfite de sodium, le dithionite de sodium, le thiosulfate de sodium, et leurs mélanges.

Le ou les agents réducteurs chimiques sont avantageusement appliqués sous la forme d'une solution aqueuse dont la teneur en agents réducteurs chimiques est de préférence comprise entre 0,01 et 10% en poids, et plus préférentiellement entre 0,1 et 5% en poids, par rapport au poids totale de la solution aqueuse.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de coloration ne met pas en œuvre d'agent réducteur.

Selon ce mode de réalisation préféré de l'invention, la composition cosmétique comprenant les ingrédients (a) et (b) ne comprend pas d'agent réducteur.

*Le milieu cosmétique et les solvants*

Le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium de formule (I) tels que définis précédemment, et (b) le ou les colorants fluorescents, tels que définis précédemment, ainsi que, lorsqu'ils sont présents, le ou les agents oxydants et/ou le ou les agents réducteurs, peuvent préalablement être mis en solution avant d'être appliqués sur les fibres kératiniques.

En d'autres termes les ingrédients mis en œuvre dans le procédé de coloration de la présente invention peuvent être présents dans une ou plusieurs compositions.

La ou les compositions comprenant les ingrédients selon la présente invention sont des compositions cosmétiques, c'est-à-dire qu'elles sont de préférence aqueuses. Outre de l'eau, elles peuvent comprendre un ou plusieurs solvants organiques, ou leurs mélanges.

A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, l'hexylène glycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools ou éthers aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

#### *Le pH*

Le pH de la ou des compositions mises en œuvre dans le procédé de coloration de l'invention et de la composition de l'invention comprenant les ingrédients (a) et (b), est de préférence compris entre 2 et 12, et plus préférentiellement entre 3 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalins habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Le pH de la composition qui comprend les ingrédients (a) et (b) et celui de la ou des compositions mises en œuvre dans le procédé de coloration de l'invention est de préférence compris inclusivement

entre 6 et 11, plus préférentiellement entre 7 à 10, et mieux encore entre 7,5 et 9,5, tel que entre 9 et 9,5.

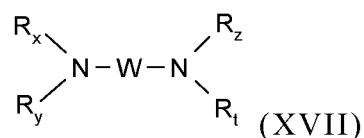
5 Parmi les agents acidifiants les acides minéraux et organiques tels que définis précédemment, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique,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

10 Le ou les agents alcalins peuvent notamment être choisis parmi les agents alcalins minéraux, organiques, hybrides et leurs mélanges.

Le ou les agents alcalins minéraux sont de préférence choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins tels que les carbonates ou bicarbonates d'ammonium, de sodium ou de potassium, les hydroxydes d'ammonium, de sodium ou de potassium ou leurs mélanges.

15 Le ou les agents alcalins organiques sont de préférence choisis parmi les amines organiques dont le  $pK_b$  à 25°C est inférieur à 12, et de préférence inférieur à 10, encore plus avantageusement inférieur à 6. Il est à noter qu'il s'agit du  $pK_b$  correspondant à la fonction de basicité la plus élevée. En outre, les amines organiques ne comprennent pas de chaîne grasse, alkyle ou alcényle, comprenant plus de dix atomes de carbone.

20 Le ou les agents alcalins organiques sont de préférence choisis parmi les alcanolamines en particulier les mono-, di- ou trihydroxy( $C_1$ - $C_6$ )alkylamine telles que la triéthanolamine, les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les acides aminés, les polyamines de formule (XVII) suivante et leurs mélanges :



30

formule (XVII), dans laquelle, W est un radical divalent alkylène en  $C_1$  à  $C_6$  éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , et/ou éventuellement

interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR<sub>u</sub>; R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub>, R<sub>t</sub>, et R<sub>u</sub> identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou aminoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>.

5 On peut citer à titre d'exemple d'amines de formule (XVII), le 1,3-diaminopropane, le 1,3-diamino-2-propanol, la spermine, la spermidine.

10 Par alcanolamine on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxy.

15 Conviennent en particulier à la réalisation de l'invention les amines organiques choisies parmi les alcanolamines telles que les mono-, di- ou tri-alcanolamines, comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle, identiques ou non, en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>.

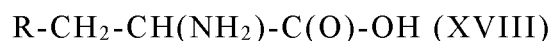
20 Parmi des composés de ce type, on peut citer la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la N,N-diméthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanol-amine, le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-diméthylamino-1,2-propanediol, le tris-hydroxyméthylamino-méthane.

25 Plus particulièrement, les acides aminés utilisables sont d'origine naturelle ou de synthèse, sous leur forme L, D, ou racémique et comportent au moins une fonction acide choisie plus particulièrement parmi les fonctions acides carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques ou phosphoriques. Les acides aminés peuvent se trouver sous forme neutre ou ionique.

30 A titre d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline, l'asparagine, la carnitine, la cystéine, la glutamine, la glycine, l'histidine, la lysine, l'isoleucine, la leucine, la méthionine, la N-phénylalanine, la proline, la serine, la taurine la thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine.

De manière avantageuse, les acides aminés sont des acides aminés basiques comprenant une fonction amine supplémentaire éventuellement incluse dans un cycle ou dans une fonction uréido.

5 De tels acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi ceux répondant à la formule (XVIII) suivante, ainsi que leurs sels



10 formule (XVIII), dans laquelle, R représente un groupe choisi parmi imidazolyle, de préférence imidazolyl-4-yl ; aminopropyle ; aminoéthyle ;  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(H)-C(O)-NH<sub>2</sub> ; et -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(H)-C(NH)-NH<sub>2</sub>.

Les composés correspondants à la formule (XVIII) sont l'histidine, la lysine, l'arginine, l'ornithine, la citrulline.

15 L'amine organique peut être aussi choisie parmi les amines organiques de type hétérocycliques. On peut en particulier citer, outre l'histidine déjà mentionnée dans les acides aminés, la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, le triazole, le tétrazole, le benzimidazole.

20 L'amine organique peut être aussi choisie parmi les dipeptides d'acides aminés. A titre de dipeptides d'acides aminés utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer la carnosine, l'anserine et la balenine

25 L'amine organique peut être aussi choisie parmi les composés comportant une fonction guanidine. A titre d'amines de ce type utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer outre l'arginine déjà mentionnée à titre d'acide aminé, la créatine, la créatinine, la 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthylguanidine, la glycoamine, la metformin, l'agmatine, la n-amidinoalanine, l'acide 3-guanidino-propionique, l'acide 4-guanidinobutyrique et l'acide 2-  
 30 ([amino(imino)méthyl]amino)-éthane-1-sulfonique.

A titre de composés hybrides on peut mentionner les sels des amines citées précédemment avec des acides comme l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique.

On peut en particulier utiliser le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine.

De préférence, le ou les agents alcalins, utiles à l'invention, sont choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates alcalins, les alcanolamines, les acides aminés sous forme neutre ou ionique, en particulier les acides aminés basiques, et de préférence correspondants à ceux de formule (XVIII).

Plus préférentiellement, le ou les agents alcalins sont choisis parmi l'ammoniaque, le bicarbonate d'ammonium, l'hydroxyde d'ammonium, les mono-, di- ou tri- hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylamine, telle que la triéthanolamine, et leurs mélanges.

#### *Formes de la composition*

La ou les compositions comprenant le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I) tels que définis précédemment, et le ou les colorants fluorescents (b) tels que définis précédemment, peut se présenter sous des formes galéniques diverses, telles que sous forme de liquides, de lotions, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques.

Elle peut également être conditionnée sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur ou en flacon non aérosol et former une mousse.

#### Additifs

Lorsque les ingrédients mis en œuvre dans le procédé de coloration selon la présente invention sont présents dans une ou plusieurs compositions, ladite ou lesdites compositions peuvent éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs additifs, différents des ingrédients de l'invention et parmi lesquels on peut citer les corps gras, les tensioactifs cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères ou zwitterioniques, les polymères cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les agents

antipelliculaires, les agents antiséborrhéïques, les agents antichute et/ou repousse des cheveux, les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les filtres solaires, les pigments minéraux ou organiques, les agents séquestrants, les agents plastifiants, les agents solubilisants, les agents acidifiants, les agents épaississants minéraux ou organiques, notamment les agents épaississants polymériques, les agents opacifiants ou nacrant, les agents anti-oxydants, les hydroxyacides, les parfums, les agents conservateurs, les pigments et les céramides.

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

Les additifs ci-dessus peuvent être en général présents en quantité comprise pour chacun d'entre eux entre 0 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition les comprenant.

#### Le procédé de coloration

Le procédé de coloration des fibres kératiniques selon la présente invention comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques des ingrédients suivants :

(a) un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis précédemment, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, et

(b) un ou plusieurs colorants fluorescents, tels que définis précédemment,

étant entendu que le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) (ingrédients (a)) et le ou les colorants fluorescents (ingrédients (b)) sont appliqués sur lesdites fibres kératiniques de manière conjointe ou séquentielle.

En d'autres termes, le procédé de coloration selon la présente invention peut être réalisé en une ou plusieurs étapes.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) et le ou les colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment, sont appliqués conjointement (ou de manière conjointe), c'est-à-dire simultanément, sur les fibres kératiniques. Selon ce mode de réalisation, le procédé de coloration est réalisé en une étape.

Selon ce mode de réalisation en une étape, le procédé comprend une étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique selon l'invention qui comprend un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis précédemment, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, et un ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment, sur les fibres kératiniques.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a), tels que définis précédemment, et le ou les colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment, sont appliqués de manière séquentielle, c'est-à-dire de manière successive. Selon cet autre mode de réalisation, le procédé de coloration est réalisé en au moins deux étapes.

Selon un premier mode de réalisation en au moins deux étapes, le ou les colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment, sont appliqués sur les fibres kératiniques postérieurement au ou aux colorant(s) 2-azo(benz)imidazolium (a), tels que définis précédemment. En d'autres termes, le ou les colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment, sont appliqués après le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a), tels que définis précédemment.

Selon ce premier mode de réalisation, le procédé de coloration des fibres kératiniques, comprend au moins les deux étapes successives suivantes :

- une première étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants 2-

azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis précédemment, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, suivie de

- 5 - une deuxième étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique qui comprend un ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment.

10 Selon un mode de réalisation préféré en au moins deux étapes, le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a), tels que définis précédemment, sont appliqués sur les fibres kératiniques postérieurement au ou aux colorant(s) fluorescent(s) (b), tels que définis précédemment. En d'autres termes, le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a), tels que définis précédemment, sont

15 appliqués après le ou les colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment.

Selon ce mode de réalisation préféré, le procédé de coloration des fibres kératiniques, comprend au moins les deux étapes successives suivantes :

- 20 - une première étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment, suivie de

25 - une deuxième étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis précédemment, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et

30 leurs mélanges.

De préférence, les ingrédients (a) et (b) sont appliqués sur les fibres kératiniques selon un rapport de bain pouvant aller de 0,1 à 10, et plus particulièrement de 0,2 à 8. Par rapport de bain, on entend au

sens de la présente invention le rapport entre le poids total de l'ingrédient (a) ou (b) et le poids total de fibres kératiniques à traiter.

5 Lorsque le procédé de coloration est réalisé en une étape, les ingrédients (a) et (b) sont avantageusement laissés en place sur les fibres kératiniques pour une durée allant de 1 à 90 minutes, et plus préférentiellement pour une durée allant de 5 à 60 minutes.

10 Lorsque le procédé de coloration est réalisé en au moins deux étapes, chacun des ingrédients (a) et (b) peut avantageusement être laissé en place sur les fibres kératiniques pour une durée allant de 1 à 60 minutes, et plus préférentiellement pour une durée allant de 5 à 50 minutes.

15 A l'issue du procédé de coloration selon l'invention, en une ou au moins deux étapes, les fibres kératiniques sont de manière avantageuse rincées à l'eau. Elles peuvent éventuellement faire l'objet d'un lavage avec un shampoing, suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

20 Lorsque le procédé de coloration est réalisé en au moins deux étapes, les fibres kératiniques sont avantageusement rincées à l'eau entre chaque étape. En d'autres termes, le procédé de coloration peut comprendre une étape intermédiaire de rinçage entre l'application du premier ingrédient et l'application du deuxième ingrédient. Pendant cette étape intermédiaire de rinçage, les fibres kératiniques peuvent éventuellement faire l'objet d'un lavage avec un shampoing, suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

25 Le procédé de coloration selon la présente invention peut être réalisé à température ambiante (25°C) ou sous chauffage.

30 Lorsqu'ils sont présents, le ou les agents réducteurs peuvent être appliqués séparément ou conjointement avec l'un des ingrédients (a) ou (b). De préférence, lorsqu'ils sont présents, le ou les agents réducteurs sont appliqués conjointement avec l'ingrédient (b).

Lorsqu'ils sont présents, le ou les agents oxydants peuvent être appliqués séparément ou conjointement avec l'un des ingrédients (a) ou (b). De préférence, lorsqu'ils sont présents, le ou les agents oxydants sont appliqués après application des ingrédients (a) et (b).

Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de coloration des fibres kératiniques selon la présente invention comprend les étapes successives suivantes :

- 5 - une première étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis précédemment, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et  
10 leurs mélanges, suivie de
- une deuxième étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment, et un ou plusieurs agents réducteurs, tels que définis précédemment.

15 Selon un mode de réalisation particulier du procédé de coloration de l'invention, aucune étape dudit procédé ne met en œuvre d'agent oxydant.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de coloration de l'invention, aucune étape dudit procédé ne met en œuvre  
20 d'agent réducteur.

Le procédé de coloration selon la présente invention peut être appliqué sur des fibres kératiniques sèches ou humides, et de préférence sèches.

### 25 Le dispositif à plusieurs compartiments

La présente invention porte également sur un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis  
30 précédemment, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, et un deuxième compartiment renfermant un ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis précédemment.

### Utilisation

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un ou plusieurs colorant(s) fluorescent(s) (b), tel(s) que défini(s) précédemment, associé(s) à un ou plusieurs colorant(s) 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis précédemment, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, pour la coloration des fibres kératiniques claires, notamment des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, en châtain, châtain foncé, marron, marron à reflet, voire noir, sans utiliser un colorant supplémentaire différent de (a) ou (b).

Selon un mode de réalisation particulier les « fibres kératiniques », sont des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement les cheveux.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

### EXEMPLES

Dans les exemples qui suivent, toutes les quantités sont indiquées en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition, à moins d'une autre indication.

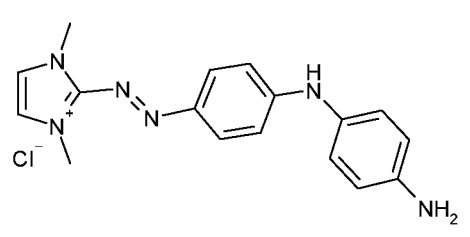
La synthèse des colorants 2-azo(benz)imidazolium est connue de l'homme de l'art. A titre d'exemple, la synthèse des colorants de structure (2a) ou (9a) est décrite dans les brevets CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. WO2004/100912 A2, 2004 ; La synthèse des composés (4a), (13a) et (37a) est réalisée en utilisant les méthodes décrites par exemple dans Russian Journal of Organic Chemistry, 1996 , vol. 32, # 12 p. 1799 - 1802 ; Journal of the Indian Chemical Society, 1968 , vol. 45, # 5 p. 425 - 432 ; L'Oreal CH560539DE2227214, 1972.

I. Exemple 1 : application séquentielle 2-azo(benzo)imidazolium de formule (I) puis colorant fluorescent

5 a) Préparation des compositions

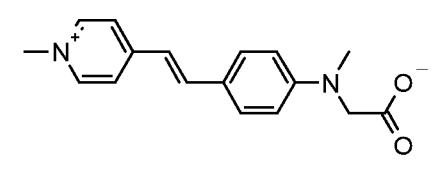
La composition (A1), comprenant un colorant 2-azo(benzo)imidazolium (I) selon l'invention, a été préparée à partir des ingrédients dont les teneurs sont mentionnées dans le tableau ci-dessous.

10

	Composition A1
 <p>(2a)</p>	$5 \cdot 10^{-3}$ mol
Ammoniaque	pH = 9-9,5
Eau	Qsp 100
Couleur en solution	Bleu violet

La composition (B), comprenant un colorant fluorescent, a été préparée à partir des ingrédients dont les teneurs sont mentionnées dans le tableau ci-dessous.

15

	Composition B
 <p>(d)</p>	$5 \cdot 10^{-3}$ mol

Ammoniaque	pH = 9-9,5
Eau	Qsp 100
Couleur en solution	Orange-rouge

b) Mode opératoire

5 La composition (A1) obtenue ci-avant, a été appliquée sur des mèches de cheveux à 90 % blanc de 0,5 g selon un rapport de bain égal à 2.

Après 30 minutes de pause à température ambiante, les mèches de cheveux ont été rincées à l'eau, lavées avec un shampoing et séchées au casque pendant 5 minutes.

10 La composition (B), obtenue ci-avant, a ensuite été appliquée sur chacune des mèches de cheveux selon un rapport de bain égal à 2.

Après 20 minutes de pause à température ambiante, les mèches de cheveux ont été rincées à l'eau, lavées avec un shampoing et séchées au casque pendant 5 minutes.

15 La couleur des mèches a été évaluée visuellement.

c) Résultats

Les résultats de la coloration sur les mèches de cheveux à 90 % blancs sont donnés dans le tableau suivant.

	Mèches colorées avec A1 + B
Couleur après coloration	Prune foncé

20 Les résultats obtenus ci-dessus montrent que l'application séquentielle d'un colorant 2-azo(benzo)imidazolium de formule (I) selon la présente invention et d'un colorant fluorescent permet d'obtenir des couleurs très intenses et chromatiques.

25 Ces résultats montrent en outre que le procédé selon l'invention, ne mettant en œuvre que deux colorants directs particuliers, colorant 2-azo(benzo)imidazolium de formule (I) associé à un colorant fluorescent permet d'obtenir des couleurs foncées.

II. Exemple 2 : application séquentielle colorant fluorescent puis 2-azo(benzo)imidazolium de formule (I)

5 a) Compositions

Les compositions (A1), et (B) ont été préparées à partir des ingrédients mentionnés dans l'exemple 1.

10

b) Mode opératoire

La composition (B), obtenue ci-avant, a été appliquée sur des mèches de cheveux à 90 % blanc de 0,5 g selon un rapport de bain égal à 2.

15

Après 20 minutes de pause à température ambiante, les mèches de cheveux ont été rincées à l'eau, lavées avec un shampoing et séchées au casque pendant 5 minutes.

20

Puis, chacune des compositions (A1) obtenues ci-avant, a ensuite été appliquée sur chacune des mèches de cheveux selon un rapport de bain égal à 2.

Après 30 minutes de pause à température ambiante, les mèches de cheveux ont été rincées à l'eau, lavées avec un shampoing et séchées au casque pendant 5 minutes.

25

La couleur des mèches a été évaluée visuellement.

c) Résultats

Les résultats de la coloration sur les mèches de cheveux à 90 % blancs sont donnés dans le tableau suivant.

30

	Mèches colorées avec B + A1
Couleur après coloration	Noir

Les résultats obtenus ci-dessus montrent que l'application séquentielle d'un colorant fluorescent et d'un colorant 2-azo(benzo)imidazolium de formule (I) selon la présente invention permet d'obtenir des couleurs très intenses et chromatiques.

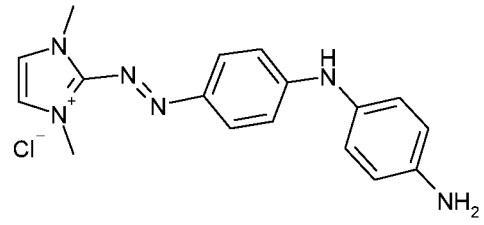
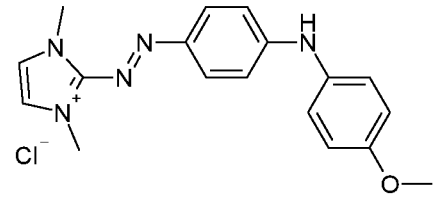
5 Ces résultats montrent en outre que le procédé selon l'invention, ne mettant en œuvre que deux colorants directs particuliers, colorant 2-azo(benzo)imidazolium de formule (I) associé à un colorant fluorescent permet d'obtenir des couleurs noires.

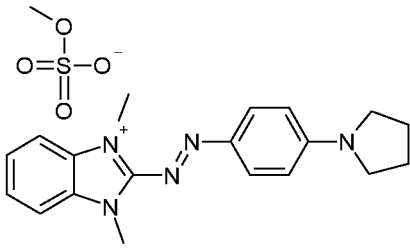
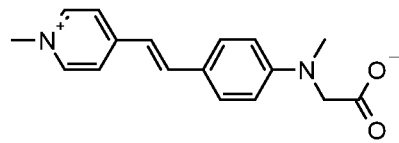
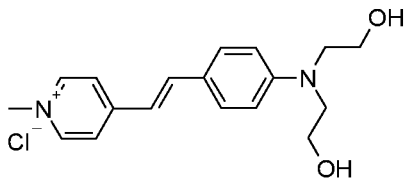
10

### III. Exemple d'application conjointe

#### a) Compositions

15 Les compositions (C1) à (C3) ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs sont mentionnées dans le tableau ci-dessous.

	C1	C2	C3
 (2a)	$5 \cdot 10^{-3}$ mol	-	-
 (9a)	-	$5 \cdot 10^{-3}$ mol	-

 <p>(4a)</p>	-	-	$5 \cdot 10^{-3}$ mol
<p>Colorant fluorescent</p>  <p>(d)</p>	$5 \cdot 10^{-3}$ mol	$5 \cdot 10^{-3}$ mol	-
<p>Colorant fluorescent</p>  <p>(e)</p>	-	-	$5 \cdot 10^{-3}$ mol
Ammoniaque	pH = 9-9,5	pH = 9-9,5	pH = 9-9,5
Eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

#### b) Mode opératoire

Chacune des compositions (C1) à (C3), obtenues ci-avant, a été appliquée sur des mèches de cheveux à 90 % blanc de 0,5 g selon un rapport de bain égal à 2.

Après 45 minutes de pause à température ambiante, les mèches de cheveux ont été rincées à l'eau, lavées avec un shampoing et séchées au casque pendant 5 minutes.

La couleur des mèches a été évaluée visuellement.

10

#### c) Résultats

Les résultats de la coloration sur les mèches de cheveux à 90 % blancs sont donnés dans le tableau suivant.

	Mèches colorées avec C1	Mèches colorées avec C2	Mèches colorées avec C3
Couleur après colorations	Noir à reflet bleu violet	Noir à reflet violet	Marron chaud

Les résultats obtenus ci-dessus montrent que le procédé se l'invention permet d'obtenir des couleurs très intenses et chromatiques.

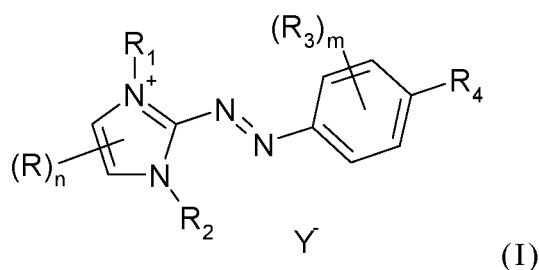
- 5 Ces résultats montrent en outre que l'association de seulement deux colorants directs particuliers, *i.e.* un colorant 2-azo(benzo)imidazolium de formule (I) associé à un colorant fluorescent, permet d'obtenir des couleurs marron ou noires.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques des ingrédients suivants :

5 (a) un ou plusieurs colorants azo(benz)imidazolium choisis parmi les composés de formule (I) suivante, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et

10 leurs mélanges

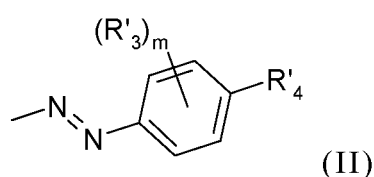


formule (I), dans laquelle,

- R, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, éventuellement substitué,
- n désigne un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, lorsque n est égal à 2, les deux radicaux R peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle saturé ou insaturé à 6 chaînons, de préférence benzo, éventuellement substitué,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, éventuellement substitué,
- R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent :
  - un radical alkyle en C<sub>1</sub> ou en C<sub>2</sub>, de préférence un radical méthyle,
  - un radical hydroxy,
  - un radical nitro (-NO<sub>2</sub>),
  - un radical amino (-NH<sub>2</sub>),
  - un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore

- un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, tel qu'un radical méthoxy,
  - ou alors, lorsque R<sub>3</sub> est porté par l'atome de carbone situé en ortho de R<sub>4</sub>, R<sub>3</sub> peut former avec R<sub>4</sub> un hétérocycle, pouvant contenir un ou 2 hétéroatomes non adjacents tel que l'oxygène, et/ou l'azote, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de préférence non substitué,
- 5
- m désigne un nombre entier allant de 0 à 4,
- 10
- lorsque m est égal à 2, 3 ou 4, deux radicaux R<sub>3</sub> adjacents peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique à 6 chaînons, de préférence benzo, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou amino,
- R<sub>4</sub> représente :
- 15
- un atome d'hydrogène,
  - un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, tel qu'un radical méthoxy, ou
  - un radical -NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub> dans lequel R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents,
- 20
- représentent indépendamment l'un de l'autre :
- un atome d'hydrogène,
  - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou un groupement (di)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino,
- 25
- un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) amino, ii) (di)(hydroxy)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, iii) alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, iv) acyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino éventuellement substitués par un radical carboxyle, v) carboxyle et vi) les hétérocycles saturés ou
- 30
- insaturés à 5 ou 6 chaînons, aromatique ou non, éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, les phényles éventuellement substitués, et les radicaux carboxylates d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>,

- 5           ○ R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> peuvent former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, de 4 à 8 chaînons,  
           ○ ou alors, lorsque deux R<sub>3</sub> sont portés sur les carbones situés en ortho de R<sub>4</sub>, chacun des deux R<sub>3</sub> peut respectivement former avec R<sub>5</sub> ou R<sub>6</sub> un cycle à 6 chaînons, de préférence le groupe phényle substitué par R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représente un groupe julolidine, ou  
 10           - un radical de formule (II)



10

dans laquelle,

m a la même signification que précédemment,

R'<sub>3</sub> identiques ou différents, représentent:

- 15           ○ un atome de chlore,  
           ○ un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>,  
           ○ un radical amino, ou  
           ○ un radical OR<sub>7</sub>, avec R<sub>7</sub> représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub>,

20           lorsque m est égal à 2, 3 ou 4, deux radicaux R'<sub>3</sub> adjacents peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique à 6 chaînons, de préférence benzo, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxy ou amino,

25           R'<sub>4</sub> représente :

- un atome d'hydrogène,  
           ○ un radical hydroxy,  
           ○ un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, tel qu'un radical méthoxy ou éthoxy,  
           ○ un radical -NR'<sub>5</sub>R'<sub>6</sub> dans lequel R'<sub>5</sub> et R'<sub>6</sub>, identiques ou  
 30           différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en

$C_1$  à  $C_4$  et plus préférentiellement en  $C_1$  à  $C_2$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, ou  
○ lorsque deux  $R'_3$  sont portés sur les carbones situés en ortho de  $R'_4$ , chacun des deux  $R'_3$  peut respectivement former avec  
5  $R'_5$  ou  $R'_6$  un cycle à 6 chaînons, de préférence le groupe phényle substitué par  $R'_3$  et  $R'_4$  représentent un groupe julolidine, et

•  $Y^-$  représente un contre ion anionique ou un mélange d'anions organiques ou inorganiques assurant l'électroneutralité des composés  
10 de formule (I) ; et

(b) un ou plusieurs colorants fluorescents ;

étant entendu que le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) et le ou les colorants fluorescents (b) sont appliqués sur lesdites fibres  
15 kératiniques de manière conjointe ou séquentielle.

15

2. Procédé selon la revendications 1, caractérisé en ce que le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium sont choisis parmi les composés de formule (I) sont des colorants qui absorbent la lumière dans la  
20 gamme des bleus-violets, de préférence bleus.

20

3. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que n vaut 0 ou 2.

25

4. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que n est égal à 2, et les deux radicaux R forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle saturé ou insaturé à 6 chaînons, éventuellement substitué, de préférence un cycle insaturé à 6 chaînons tel que benzo, éventuellement substitué, et plus préférentiellement, un cycle insaturé  
30 à 6 chaînons non substitué tel que benzo non substitué.

30

5. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $R_1$  et  $R_2$  sont identiques et

représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub> non substitué, et plus préférentiellement un radical méthyle.

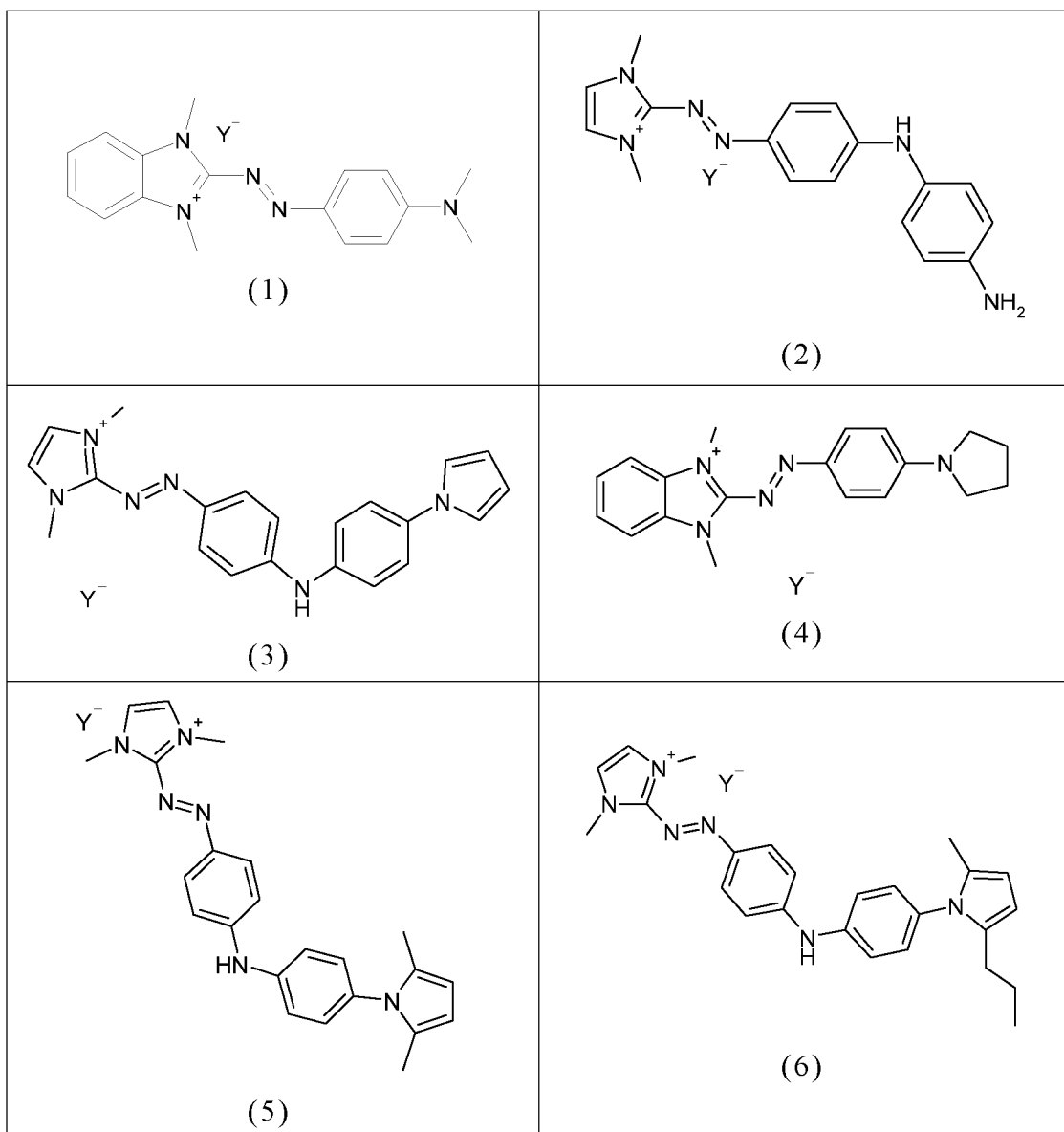
- 5 6. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que :
- R<sub>4</sub> représente un radical -NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, dans lequel R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent:
- un atome d'hydrogène,
  - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, éventuellement substitué par un groupement hydroxy ou un groupement (di)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, et de préférence (di)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino,
  - un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux, en particulier en ortho et/ou en para, choisis parmi :
    - 15 ○ les radicaux amino,
    - les radicaux (di)(hydroxy)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, de préférence (di)(hydroxy)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, et plus préférentiellement (di)(hydroxy)alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)amino, tel qu'un radical (di)hydroxyéthylamino ou (di)éthylamino,
    - 20 ○ les radicaux alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et plus préférentiellement en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, tel qu'un radical méthoxy, ou alors
    - R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle, saturé ou insaturé, de 4 à 8 chaînons, de préférence de 5 à 6, et plus préférentiellement un cycle à 5 chaînons saturé, tel qu'un cycle pipéridine
- plus préférentiellement R<sub>4</sub> représente un radical -NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, dans lequel R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent : i) un atome d'hydrogène, ii) un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, iii) un radical phényle substitué, particulièrement en para, par un groupe choisi parmi amino, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, ou R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle saturé comprenant de 4 à 8 chaînons, de préférence de 5 à 6, et encore plus
- 30

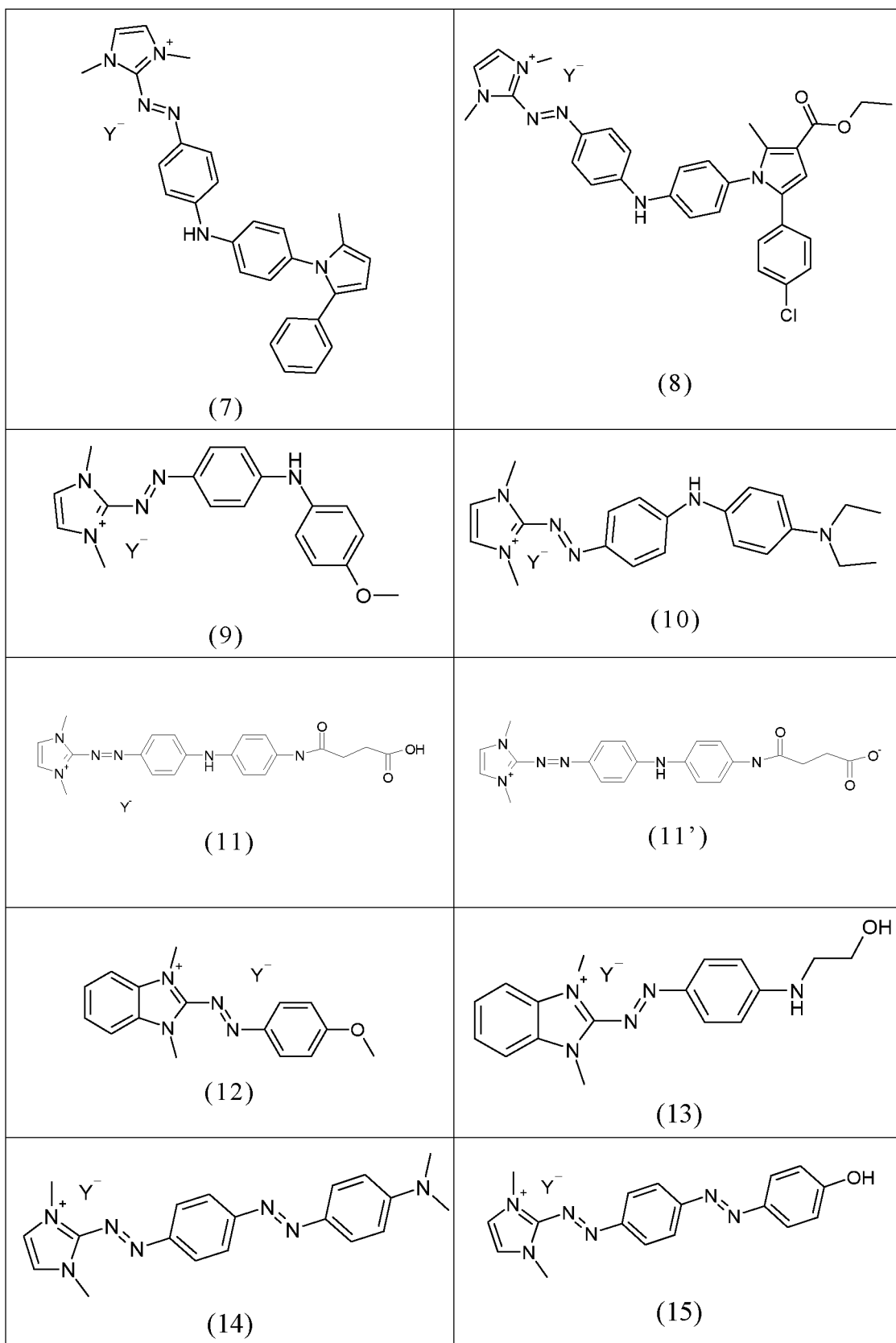
préférentiellement un cycle à 5 chaînons saturé, tel que pipéridino.

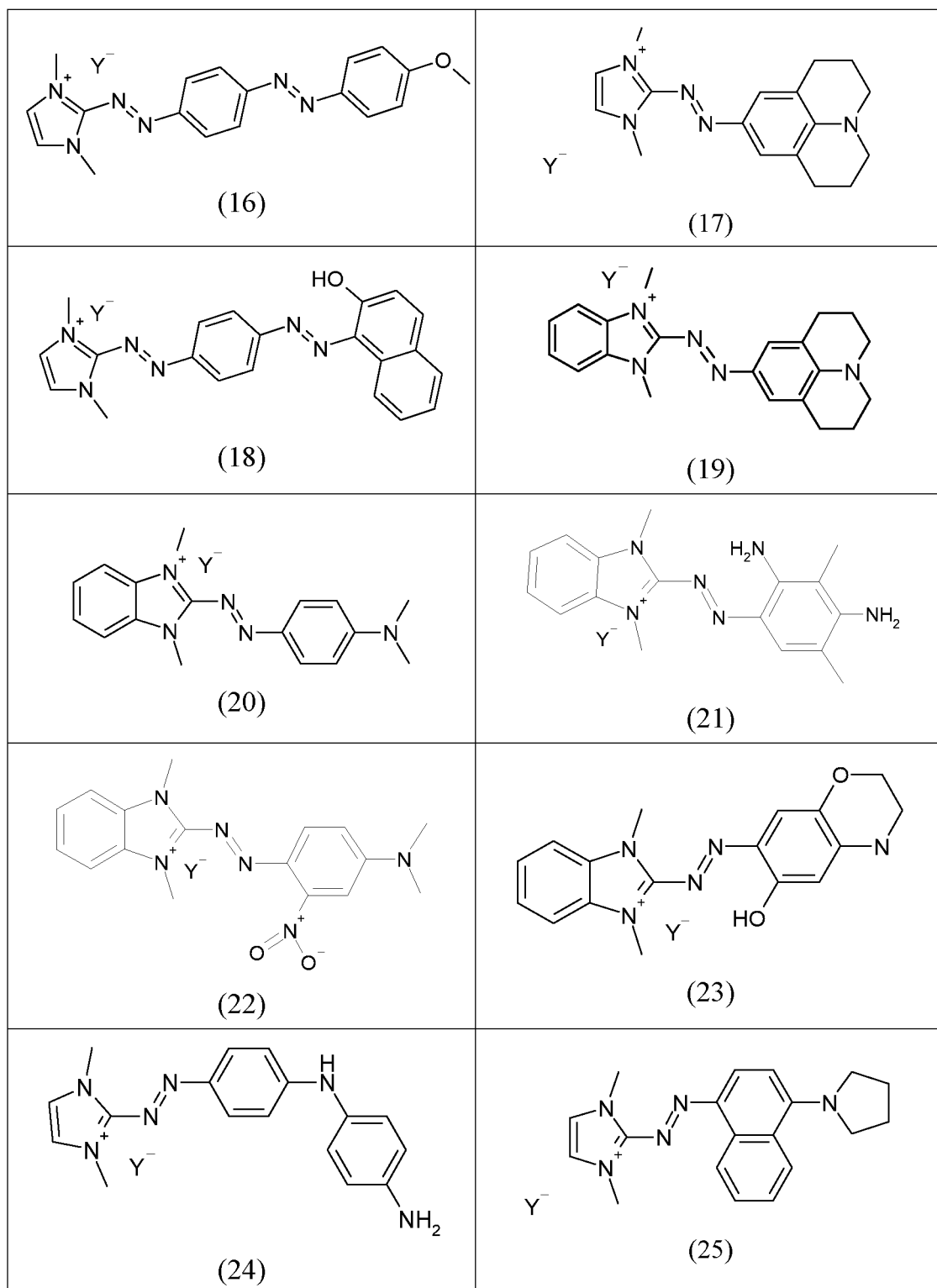
- 5 7. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que :
- $R_3$ , identiques ou différents, représentent, indépendamment les uns des autres :
- un atome d'hydrogène,
  - un radical méthyle
  - 10 - un radical hydroxy,
  - un radical nitro,
  - un radical amino,
  - un atome de chlore,
  - un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_4$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_2$ , et plus préférentiellement radical méthoxy,
  - 15 - ou alors, lorsque  $R_3$  est porté par le carbone situé en ortho de  $R_4$ ,  $R_3$  peut former avec  $R_4$  un hétérocycle, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué, de préférence non substitué, et lorsque  $m$  est égal à 2, 3 ou 4, deux radicaux  $R_3$  adjacents peuvent
  - 20 former ensemble avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique à 6 chaînons non substitué, de préférence benzo.

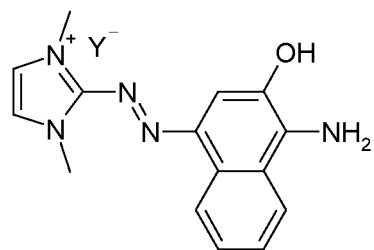
- 25 8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que  $m$  vaut 0.

- 30 9. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges

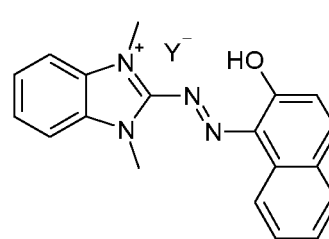




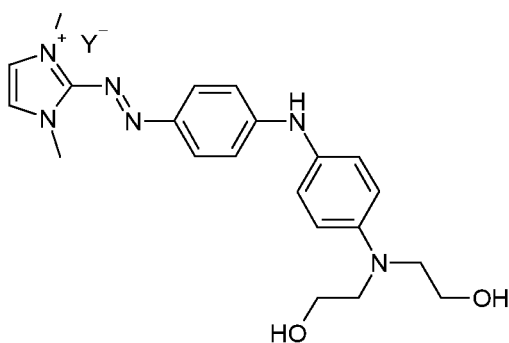




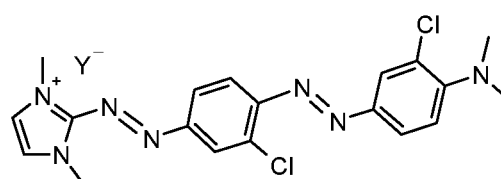
(26)



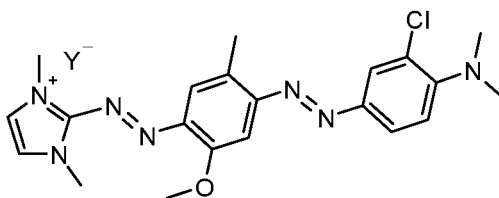
(27)



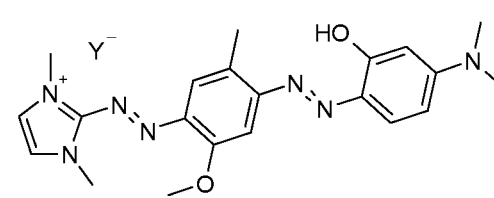
(28)



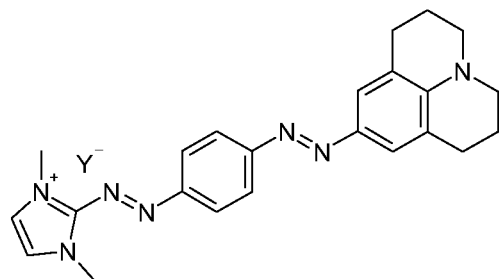
(29)



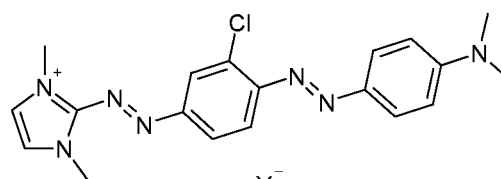
(30)



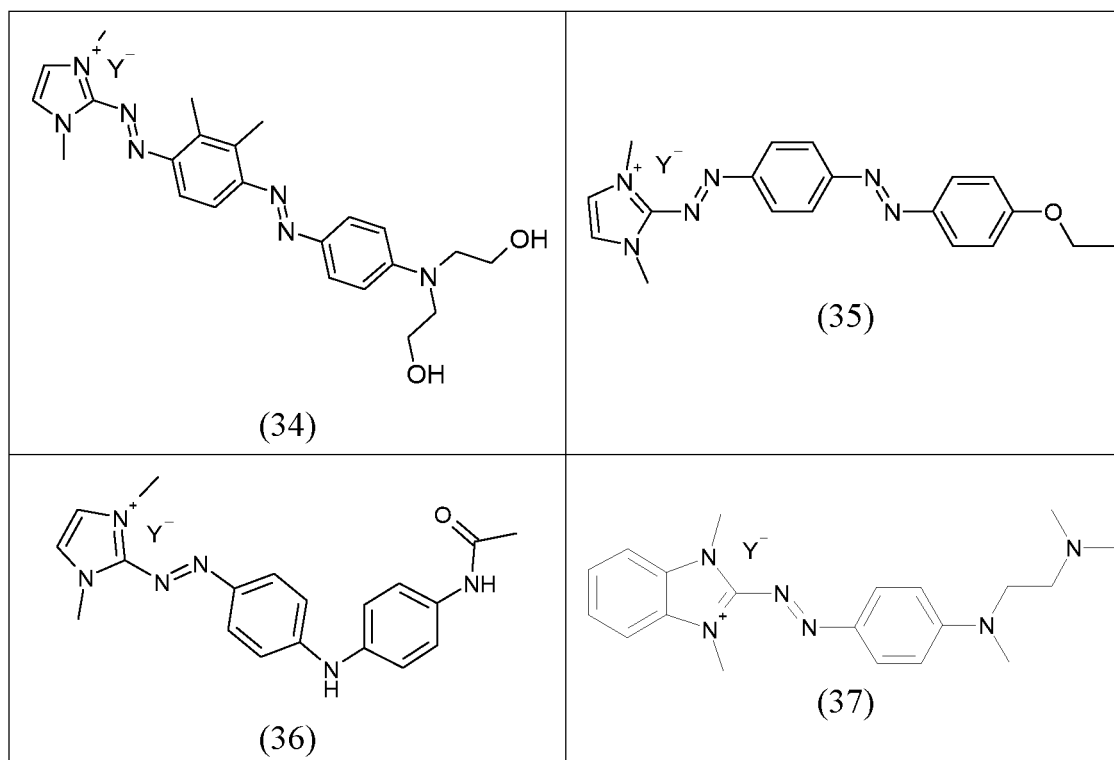
(31)



(32)



(33)



Y<sup>-</sup> étant tel que défini dans la revendication 1, et de préférence, les colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) sont choisis parmi les composés (2), (4) et (9).

5

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les colorants fluorescents (b) sont choisis parmi les colorants acridines, acridones, azlactones, benzantrones, benzimidazoles, benzimidazolones, benzindoles, benzoxazoles, benzopyranes, benzothiazoles, coumarines, difluoro{2-[(2H-pyrrol-2-ylidène-kN)méthyle]-1H-pyrrolato-kN}borons, dipyrinones, dicétopyrrolopyrroles, fluorindines, (poly)méthines (en particulier cyanines et styryles/hémicyanines), naphthalimides, naphtanilides, naphtylamine (telle que les dansyles), naphtolactames, oxadiazoles, oxazines, périlones, périnones, pérylènes, polyènes/caroténoïdes, squaranes, stilbènes, xanthènes, thioxanthènes, thiazines et leurs mélanges, et de préférence le ou les colorants fluorescents sont cationiques.

15

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les colorants fluorescents (b) sont des colorants directs ; de préférence le ou les colorants fluorescents sont des colorants directs choisis parmi les colorants (poly)méthines, en particulier les colorants cyanines et styryles/hémicyanines, et les colorants naphthalimides et leurs mélanges ; et plus préférentiellement les colorants fluorescents sont directs et cationiques et sont choisis parmi les colorants cationiques styryles ou hémicyanines.

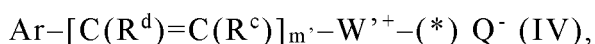
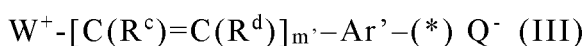
10

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les colorants fluorescents (b) sont des colorants qui absorbent la lumière dans la gamme du jaune, orange et rouge, de préférence dans la longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\text{abs}}$  inclusivement entre 400 nm et 500 nm.

15

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les colorants fluorescents (b) sont des colorants qui portent au moins un chromophore cationique choisis parmi les formules (III), (IV), (IIIa) et (IVa): ci-dessous:

20



formules (III) et (IV), dans lesquelles:

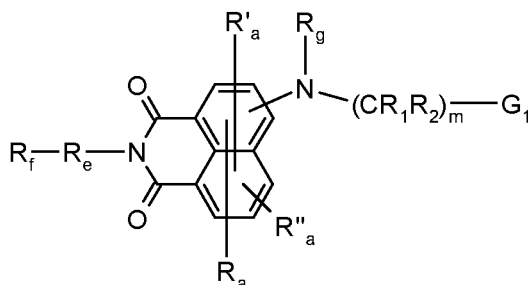
25

- $W^+$  représente un groupe hétéroaryle cationique, comprenant en particulier un ammonium quaternaire optionnellement substitué avec un ou plusieurs groupe(s) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle(s) éventuellement substitué(s) en particulier avec un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s);
- $W'^+$  représente un radical hétéroaryle divalent tel que défini pour  $W^+$ ;
- Ar représente un groupe aryle tel que phényle ou naphthyle, éventuellement substitué de préférence par i) un ou plusieurs atome(s) halogène(s) tel(s) que le chlore ou le fluor; ii) un ou plusieurs groupe(s) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle(s), de préférence de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel

30

- que le méthyle; iii) un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s); iv) un ou plusieurs groupe(s) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkoxy tel(s) que le méthoxy; v) un ou plusieurs groupe(s) hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle(s) tel(s) que l'hydroxyéthyle, vi) un ou plusieurs groupe(s) amino ou (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino, de préférence avec la partie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyle optionnellement substituée avec un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s), tel(s) que le (di)hydroxyéthylamino, vii) avec un ou plusieurs groupe(s) acylamino; viii) un ou plusieurs groupe(s) hétérocycloalkyle(s), tel(s) que le pipérazinyle, le pipéridyle ou l'hétéroaryme à 5 ou 6 éléments tel que le pyrrolidinyle, le pyridyle et l'imidazolinyne;
- Ar' est un radical aryle divalent tel que défini pour Ar;
  - m' représente un entier entre 1 et 4 inclus, en particulier m est 1 ou 2; mieux encore 1;
  - R<sup>c</sup> et R<sup>d</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou optionnellement un groupe substitué (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, de préférence de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alternativement R<sup>c</sup> est contigu à W ou W' et/ou R<sup>d</sup> est contigu à Ar ou Ar' et forment, avec les atomes qui les contiennent, un (hétéro)cycloalkyle, en particulier R<sup>c</sup> est contigu à W<sup>+</sup> ou W'<sup>+</sup> et forme un (hétéro)cycloalkyle tel que le cyclohexyle;
  - Q<sup>-</sup> est un contre-ion anionique organique ou minéral;
  - (\*) représente la partie du chromophore fluorescent liée au reste du colorant ;
- de préférence, W<sup>+</sup> ou W'<sup>+</sup> est un radical imidazolium, pyridinium, benzimidazolium, pyrazolium, benzothiazolium ou quinolinium optionnellement substitué avec un radical ou plusieurs radicaux C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyle(s) identique(s) ou différent(s) ; de préférence le(s) chromophore(s) fluorescent(s) sont choisis parmi ceux avec m' = 1, Ar représentant un groupe phényle substitué para au groupe styryle -C(R<sup>d</sup>)=C(R<sup>c</sup>)- avec un groupe (di)(hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino tel que le dihydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, et W'<sup>+</sup> représentant un groupe imidazolium ou pyridinium, de préférence l'ortho- ou le para-pyridinium ;





(VII)

formules (V), (VI) et (VII), dans lesquelles :

- $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle  $C_1$ - $C_6$  alkyle ; préférentiellement un atome d'hydrogène ;
- 5 •  $G_1$  représente un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi  $NH_2$  ou  $OH$  ;
- $R_a$ ,  $R'_a$ ,  $R''_a$ ,  $R'''_a$ ,  $R_b$ ,  $R'_b$ ,  $R''_b$ , et  $R'''_b$ , identiques ou différents, représentent a) un atome d'hydrogène, b) d'halogène, un groupe c) amino, d)  $(C_1-C_4)$ alkylamino, e)  $(C_1-C_4)$ dialkylamino, f) cyano, g) carboxy  $-C(O)OH$  ou carboxylate  $-C(O)O^-$ ,  $Q^+$ , h) hydroxy  $-OH$  ou alcoolate  $-O^-Q^+$ , i) (poly)halogéno $(C_1-C_6)$ alkyle tel que trifluorométhyle, j) acylamino, k)  $(C_1-C_6)$ alcoxy, l)  $(C_1-C_6)$ alkylthio, m) (poly)hydroxyalcoxy en  $C_2-C_4$ , n)  $(C_1-C_6)$ alkylcarbonyloxy, o)  $(C_1-C_6)$ alcoxycarbonyle, p)  $(C_1-C_6)$ alkylcarbonylamino, q) acylamino, r) carbamoyle, s)  $(C_1-C_6)$ alkylsulfonylamino, t) amino-sulfonyle, u)  $-SO_3H$  ou sulfonate  $-SO_3^-$ ,  $Q^+$  ou v)  $(C_1-C_6)$ alkyle éventuellement substitué par un groupement choisi parmi  $(C_1-C_6)$ alcoxy, hydroxy, cyano, carboxy, amino, (di) $(C_1-C_4)$ alkylamino, ou alors les deux radicaux alkyles portés par l'atome d'azote du groupement amino forment un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons et comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent à celui de l'atome d'azote ; particulièrement  $R_a$ ,  $R'_a$ ,  $R''_a$ ,  $R'''_a$ ,  $R_b$ ,  $R'_b$ ,  $R''_b$ , et  $R'''_b$ , représentent un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupe  $(C_1-C_4)$ alkyle, de préférence un atome d'hydrogène ;
- 25 • ou alors deux groupes  $R_a$  et  $R'_a$  ;  $R_b$ , et  $R'_b$  ; portés par deux atomes de carbone adjacents, forment ensemble un cycle benzo,

- indéno, un groupe hétérocycloalkyle fusionné ou hétéroaryle fusionné; le cycle benzo, indéno, hétérocycloalkyle ou hétéroaryle étant éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupe amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)dialkylamino, nitro, cyano, carboxy, hydroxy, trifluorométhyle, un radical acylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy (poly)hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylcarbonyloxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxycarbonyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylcarbonylamino, un radical acylamino, carbamoyle, alcoxyalkylsulfonylamino, un radical amino-sulfonyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par : un groupe choisi parmi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, hydroxy, cyano, carboxy, amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)dialkylamino, ou alors les deux radicaux alkyles portés par l'atome d'azote du groupe amino forment un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons et comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent à celui de l'atome d'azote ; préférentiellement R<sub>a</sub> et R'<sub>a</sub> ; forment ensemble un groupe benzo ;
- ou alors deux groupements R<sub>i</sub> et R<sub>a</sub> ; et/ou un groupe R'<sub>i</sub> et R'<sub>a</sub> forment ensembles un (hétéro)cycloalkyle fusionné préférentiellement cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
  - R<sub>g</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupe (hétéro)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué; préférentiellement R<sub>b</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle ou benzyle ;
  - R<sub>e</sub> représente une liaison covalente, une chaîne hydrocarbonée (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylène ou (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkénylène, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée, de préférence R<sub>e</sub> représente une (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène non substituée ;
  - R<sub>f</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, un groupe amino R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N-, ammonium quaternaire M', R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>N<sup>+</sup>- où R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N- représente un groupe hétéroaryle éventuellement substitué préférentiellement un groupe imidazolyle éventuellement substitué ou alors M', R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>N<sup>+</sup>- représente un groupe hétéroaryle cationique éventuellement substitué

préférentiellement un groupe imidazolinium éventuellement substitué par un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle ;

- 5 • G représente i) un groupe -NR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>, ii) -OR avec R représentant a) un atome d'hydrogène, b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement non substitué c) un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué, d) un groupe (hétéro)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué tel que benzyle, e) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué, f) (hétéro)cycloalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué ; selon

10 un mode de réalisation particulier G représente un groupe -NR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>, selon un autre mode de réalisation particulier G représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy ;


ou alors lorsque G représente -NR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>, deux groupements R<sub>c</sub> et R'<sub>a</sub> et/ou R<sub>d</sub> et R<sub>a</sub> ; forment ensemble un hétéroaryle ou hétérocycle saturé, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, préférentiellement un hétérocycle contenant un ou deux hétéroatomes choisis parmi l'azote et l'oxygène et comprenant entre 5 et 7 chaînons ; plus préférentiellement l'hétérocycle est choisi parmi les groupement morpholinyle, pypérazinyle, pypéridinyle et pyrrolidinyle ;

20 • R<sub>c</sub>, et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe a) (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle, b) (hétéro)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle éventuellement substitué, c) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué, d) (hétéro)cycloalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle éventuellement substitué, f) (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkyle ou g) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, de préférence éventuellement substitué par un groupe hydroxy, carboxy, carboxylate, sulfate ou sulfonate ;

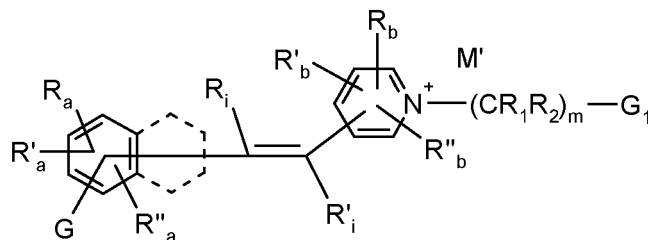
ou alors deux radicaux adjacents R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, portés par le même

30 atome d'azote forment ensemble un groupe hétérocyclique éventuellement substitué ou hétéroaryle éventuellement substitué ;

  - R<sub>i</sub>, et R'<sub>i</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;


-  représente un groupement (hétéro)aryle fusionné au cycle phényle ; ou alors est absent du phényle; préférentiellement lorsque le cycle est présent le cycle est un benzo ;
  - m, représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 particulièrement un entier compris inclusivement entre 1 et 14 ; préférentiellement un entier compris inclusivement entre 2 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 3 et 8 ; plus particulièrement un entier compris entre 4 et 6 ;
  - M' représente un contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité du colorant ;
  - Q<sup>+</sup> représente un contre ion cationique issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité du colorant tel que métal alcalin, alcalinoterreux, ou ammonium ;
- étant entendu que lorsque le colorant comprend un groupe carboxylate, sulfonate, alcoolate ou alors M' et Q<sup>+</sup> peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité dudit colorant.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les colorants fluorescents (b) sont choisis parmi les colorants styryles de formule (VIII) suivante, ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates :



(VIII)

formule (VIII), dans laquelle G, G<sub>1</sub>, R<sub>a</sub>, R'<sub>a</sub>, R''<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R'<sub>b</sub>, R''<sub>b</sub>, R<sub>i</sub>, R'<sub>i</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, et m sont tels que définis dans la revendication précédente ;

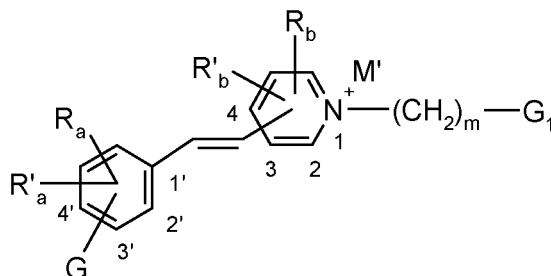
- de préférence,
- $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ;
  - 5 •  $R_i$  et  $R'_i$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe  $(C_1-C_4)$ alkyle, de préférence hydrogène ;
  - 10 •  $R_a$ ,  $R'_a$ , et  $R''_a$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène tel que fluor, ou un groupe  $-OH$ ,  $-O^-Q^+$ ,  $(C_1-C_6)$ alcoxy, nitro, ou cyano, avec  $Q^+$  tel que défini dans la revendication précédente ;
  - 15 •  $R_b$ ,  $R'_b$ , et  $R''_b$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe  $(C_1-C_6)$ alkyle ;
  - ou alors 2 radicaux contigus  $R_b$  et  $R'_b$  forment ensembles avec les atomes de carbone qui les portent un groupe benzo accolé ou fusionné au groupe pyridinium ledit groupe benzo pouvant être substitué, de préférence ledit groupe benzo n'est pas substitué;
  - 20 •  $G$  représente un groupe  $-NR_cR_d$ , ou  $(C_1-C_6)$ alcoxy éventuellement substitué, préférentiellement non substitué ; selon un mode de réalisation particulier  $G$  représente un groupe  $-NR_cR_d$ , selon un autre mode de réalisation particulier  $G$  représente un groupe  $(C_1-C_6)$ alcoxy ;
  - 25 •  représente un groupement aryle ou hétéroaryle fusionné au cycle phényle ; ou alors est absent du cycle phényle; préférentiellement lorsque le cycle est présent le cycle est un benzo ;
  - 30 •  $m$ , représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ;
  - $R_c$ , et  $R_d$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe un groupe  $(C_2-C_4)$ alkyle, ou un groupe

(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle substitué, de préférence (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle substitué en particulier par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) cyano, ii) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxy, iii) hydroxy, et iv) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle, de préférence par un ou plusieurs groupes hydroxy ; et

- 5 • M' représentant un contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité du colorant ;

10 étant entendu que lorsque le colorant comprend un groupe alcoolate alors M' et Q<sup>+</sup> peuvent être absents en assurant l'électroneutralité dudit colorant.

15 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les colorants fluorescents (b) sont choisis parmi les colorants styryles de formule (IX) suivante, ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates :

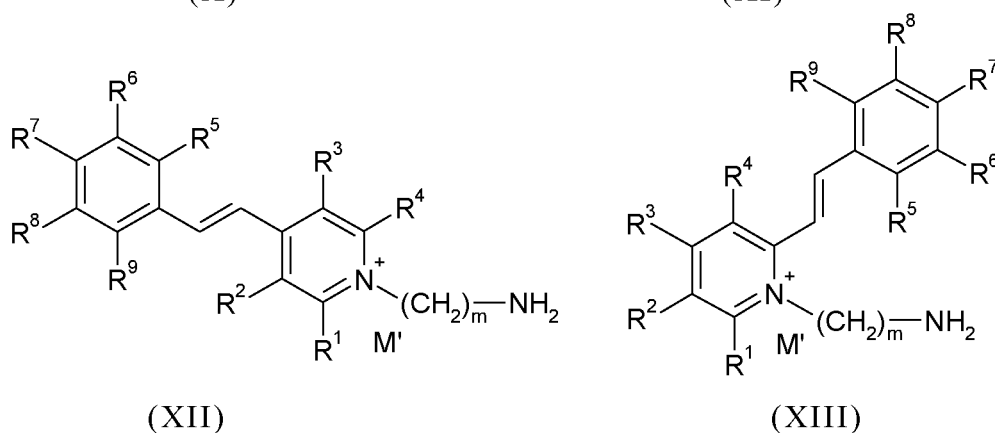
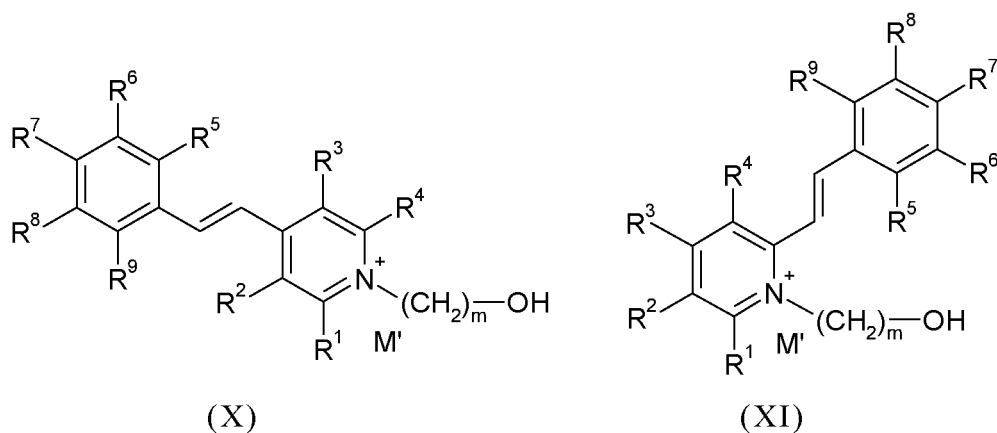


(IX)

formule (IX), avec G, G<sub>1</sub>, R<sub>a</sub>, R'<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R'<sub>b</sub>, et m tels que définis dans l'une quelconque des revendications 10 ou 11.

20

25 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les colorants fluorescents (b) sont choisis parmi les colorants les composés de formule (X), (XI), (XII) et (XIII) suivantes, ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates :



5 formules (X), (XI), (XII) ou (XIII), dans lesquelles :

- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ; de préférence  $R^2$  et  $R^3$  représentent un atome d'hydrogène et  $R^1$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;
- $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , et  $R^9$ , identiques ou différents, représentent i) atome d'hydrogène, ou ii) d'halogène tel que Cl, Br, F iii) un groupe OR où R représente un atome d'hydrogène ou Q<sup>+</sup> tel que défini à la revendication 10, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle, iv) aryle tel que benzène, v) un groupe aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle tel que benzyle, vi) cyano, vii) nitro, viii) (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylthio, ix) amino NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> avec R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, b) un groupe (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, ou c) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle substitué, de préférence (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi :

20

- cyano,

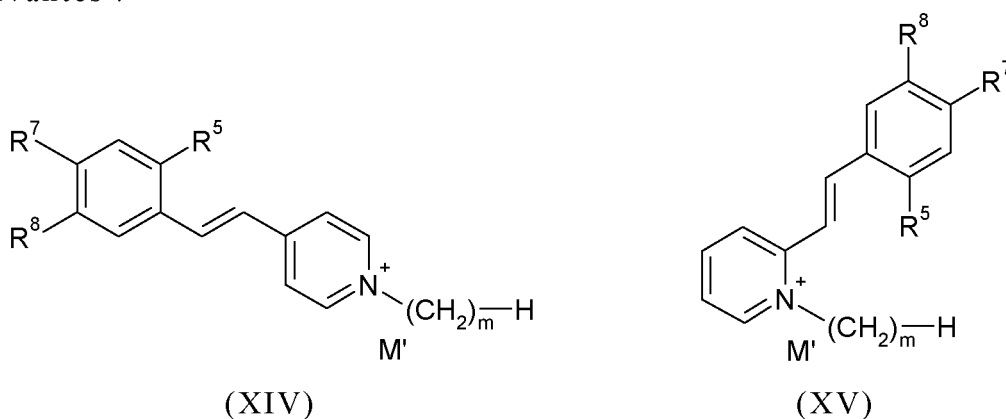
- (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcoxy,
- hydroxy, et
- (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle ;

5 en particulier R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, cyano ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyle tel que hydroxyéthyle ;

- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ;
- 10 préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ;
- M' représente un contre ion anionique tel que défini dans la revendication 15;

15 étant entendu que lorsque le colorant comprend un groupe alcoolate ou alors M' et Q<sup>+</sup> peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité dudit colorant.

20 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi ceux de formules (XIV) et (XV) suivantes :



25 formules (XIV) et (XV), dans lesquelles R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> et m sont tels que définis à la revendication 17, en particulier :

- R<sup>5</sup> et R<sup>8</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy tel que méthoxy, de préférence R<sup>5</sup> et R<sup>8</sup> représentent un atome d'hydrogène ;

- 5

•  $R^7$  représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy ou NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> avec R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii) R-Z-C(X)-Y- avec X, Y et Z représentant un atome d'oxygène, de soufre ou N(R'), ou alors X et/ou Z représente(nt) une liaison, R et R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, de préférence X représente un atome d'oxygène, iii) sulfonique SO<sub>3</sub>H, iv) sulfonate SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Q<sup>+</sup>, v) carboxylate C(O)O<sup>-</sup>, Q<sup>+</sup> avec Q<sup>+</sup> représentant un contre ion cationique tel que métal alcalin ou alcalino-terreux ; particulièrement  $R^7$  représente un groupe NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> avec R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup>, identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii) carboxy, iii) carboxylate, iv) sulfonique, et v) sulfonate, plus particulièrement choisi parmi identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par un groupes choisi parmi i) hydroxy, ii) carboxy, et iii) carboxylate ;

10

15
- 20

• m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 1 et 6 ; préférentiellement un entier compris entre 1 et 4 ; plus préférentiellement un entier compris entre 1 et 2 ; et
- 25

• M' représente un contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité du colorant ;

étant entendu que lorsque le colorant comprend un groupe alcoolate ou alors M' et Q<sup>+</sup> peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité dudit colorant.

30

19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le ou les colorants fluorescents (b) sont choisis parmi :

- les colorants fluorescents formule (X) avec :

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	m
H	H	H	H	H	H	H	H	H	1
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	5
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	5
H	H	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	1
H	H	H	H	H	H	OH	Br	H	5
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	H	5
H	H	H	H	Cl	H	OH	H	Cl	5
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	10
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	H	10
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	10
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	10
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(n-Bu) <sub>2</sub>	H	H	2
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H	H	10
H	H	H	H	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H	H	1
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	1
H	H	benzo		H	H	H	H	H	1
H	H	benzo		H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	H	1
H	H	benzo		H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	H	1

ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates ;

- les colorants fluorescents de formule (XI) avec :

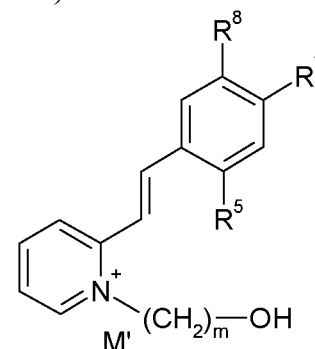
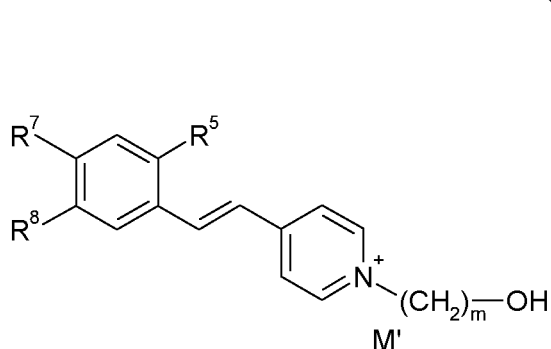
5

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	m
CH <sub>3</sub>	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> -Ph	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	F	H	H	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OAc) <sub>2</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OH	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	N(n-butyl) <sub>2</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	6
H	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
H	H	H	H	H	H	H	H	Br	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	6
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	2

H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> Ph	H	2
H	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	6
H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	H	2

ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates ;

- les colorants fluorescents de formules (X') et (XI') :



avec M' tel que défini dans la revendication précédente et :

R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	m
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	2
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	3
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	4
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	5
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	6
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	8
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	10
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	12
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	14
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	16
H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	H	2
H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	H	4

et

R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	m
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	4
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	5
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	8
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	10
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	12
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	14
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	16



ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates,

- les colorants fluorescents de formule (XIII) avec :

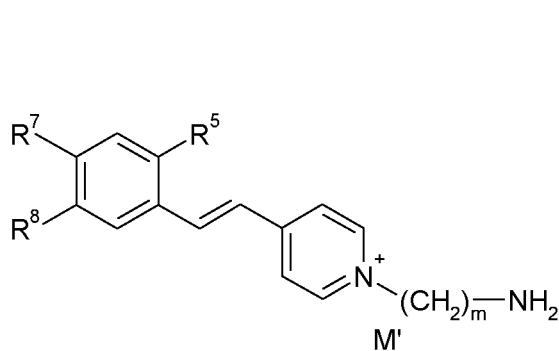
5

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	m
CH <sub>3</sub>	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> -Ph	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	F	H	H	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OAc) <sub>2</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OH	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	N(n-butyl) <sub>2</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	6
H	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
H	H	H	H	H	H	H	H	Br	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	6
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	2
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	6
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2

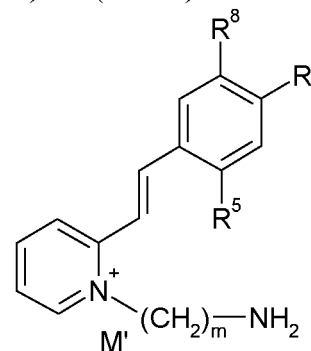
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> Ph	H	2
H	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	2
H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	6
H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	H	2
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	2

ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates ; et

- les colorants fluorescents de formules (XII') et (XIII') suivantes :



(XII')



(XIII')

5

avec :

R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	m
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	2
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	3
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	4
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	5
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	6
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	8
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	10
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	12
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	14
H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	H	16

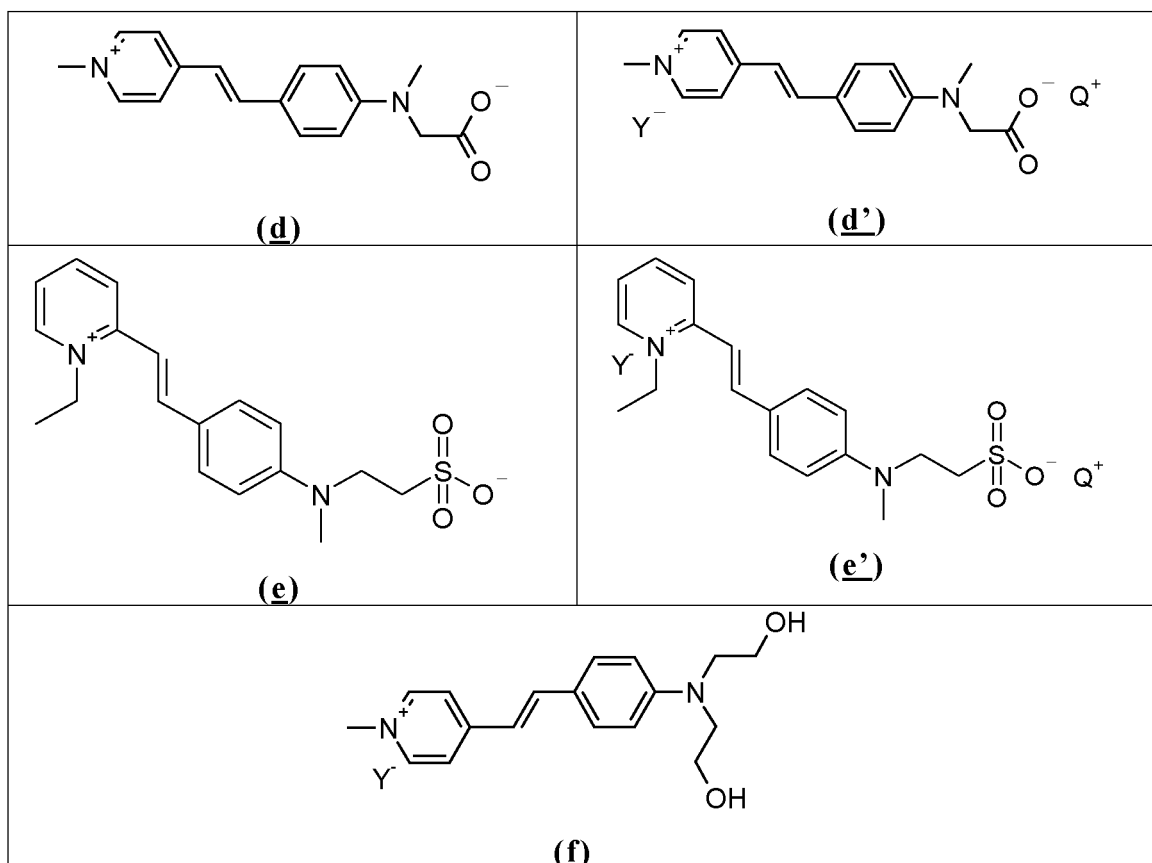
et

R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	m
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	2
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	4
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	5
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	8
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	10
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	12
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	14
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	16

ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates ;

et de préférence, le ou les colorants fluorescents (b) sont choisis parmi les composés suivants :

5



ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates ;

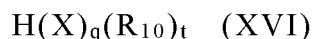
10

avec M' et Q<sup>+</sup> tels que définis dans la revendication précédente.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant c) un ou plusieurs agents réducteurs, et de préférence

15

choisis parmi i) les agents réducteurs de formule (XVI) suivante, ainsi que leurs sels d'addition et leurs mélanges



5 dans laquelle,

Formule (XVI) dans laquelle :

- X représente P, S ou SO<sub>2</sub>,
- q représente un nombre entier égal à 0 ou 1,
- t représente un nombre entier égal à 1 ou 2, et
- 10 - R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, éventuellement interrompu par un hétéroatome et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, halogéné, amine, carboxy, ((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)alcoxy)-carbonyle, amido, ((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)alkyl)-amino carbonyle, ((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)acyl)-amino, mono ou dialkylamino et mono ou dihydroxylamino ;
- 15 ii) l'acide thioglycolique, iii) l'acide thiolactique, iv) le monothioglycolate de glycérol, v) la cystéamine, vi) la N-acétylcystéamine, vii) la N-propionyl-cystéamine, viii) la cystéine, ix) la N-acétylcystéine, x) l'acide thiomalique, xi) la panthétéine, xii) l'acide
- 20 2,3-dimercaptosuccinique, xiii) les N-(mercaptoalkyl)-ω-hydroxyalkylamides, xiv) les N-mono ou N,N-dialkylmercapto-4-butylamides, xv) les amino-mercaptoalkylamides, xvi) les dérivés des acides N-(mercaptoalkyl)-succinamiques, xvii) les dérivés des acides N-(mercaptoalkyl)succinimides, xviii) les alkylamino
- 25 mercaptoalkylamides, ix) le mélange azéotrope de thioglyconate de 2-hydroxypropyle et de thioglycolate de (2-hydroxy-1-méthyl)éthyle, x) les mercaptoalkylaminoamides, xi) les N-mercaptoalkylalcanediamides, xii) les dérivés d'acide formamidine sulfinique, leurs sels d'addition et leurs mélanges.

30

21. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 19 qui ne met pas en œuvre d'agent réducteur.

35 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les colorants 2-

azo(benz)imidazolium (a) tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 9, et le ou les colorants fluorescents (b), tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 10 à 19, sont appliqués conjointement sur lesdites fibres kératiniques ; de préférence le procédé comprend un étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique qui comprend a) un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 9, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges et un ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 10 à 19.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les deux étapes successives suivantes :

- une première étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 10 à 19, suivie de

- une deuxième étape d'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 9, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les deux étapes successives suivantes :

- une première étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I),

tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 9, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, suivie de

5 - une deuxième étape d'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 10 à 19.

10 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 24, qui comprend au moins deux étapes successives dont le pH de la ou des compositions cosmétiques est compris inclusivement entre 6 et 11 particulièrement entre 7 à 10 et plus particulièrement entre 7,5 et 9,5, tel que entre 9 et 9,5.

15 26. Composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 9, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, et un  
20 ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 10 à 19, ladite composition ayant éventuellement un pH compris inclusivement entre 6 et 11 particulièrement entre 7 à 10 et plus particulièrement entre 7,5 et 9,5,  
25 tel que entre 9 et 9,5.

30 27. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant un ou plusieurs colorants 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, et un deuxième

compartiment renfermant un ou plusieurs colorants fluorescents (b), tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1, 10 à 19.

5 28. Utilisation d'un ou plusieurs colorant(s) fluorescent(s) (b), tel(s) que défini(s) selon l'une quelconque des revendications 1, 10 à 19, associé(s) à un ou plusieurs colorant(s) 2-azo(benz)imidazolium (a) choisis parmi les composés de formule (I), tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ainsi que leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs sels 10 d'acides ou de bases, organiques ou minéraux, leurs solvates tels que les hydrates et leurs mélanges, pour la coloration des fibres kératiniques claires, notamment des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, en châtain, châtain foncé, marron, marron à reflet, voire noir, sans utiliser un colorant supplémentaire différent de 15 (a) ou (b).



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 834135  
FR 1663242

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	JP 2002 220329 A (HOYU KK) 9 août 2002 (2002-08-09)	1-3,5-8, 10,12, 21,22, 26,28 1-28	A61K8/49 A61Q5/10
Y	* alinéas [0012], [0025] * * exemple 1 * * abrégé * * alinéa [0052] *		
X	EP 1 166 752 A2 (GOLDWELL GMBH [DE]) 2 janvier 2002 (2002-01-02)	1-3,5-8, 12,21, 22,26 1-28	
Y	* exemple 1 * * alinéa [0007] * * alinéas [0057], [0058] *		
Y	WO 99/20235 A1 (OREAL [FR]; RONDEAU CHRISTINE [FR]) 29 avril 1999 (1999-04-29) * composé I1, I4; pages 43,44 * * exemples 1,2 * * page 2, lignes 10-15 *	1-28	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	EP 0 970 687 A1 (OREAL [FR]) 12 janvier 2000 (2000-01-12) * exemple 1 et 2 *		A61K A61Q
Y	JP 2001 294519 A (KAO CORP) 23 octobre 2001 (2001-10-23) * alinéa [0011] * * revendication 1 *	1-28	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juin 2017		Tullberg, Erik	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite			
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1663242 FA 834135**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **14-06-2017**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2002220329	A	09-08-2002	AUCUN	
-----				
EP 1166752	A2	02-01-2002	AT 263543 T	15-04-2004
			AT 289795 T	15-03-2005
			DE 10031014 A1	10-01-2002
			EP 1166752 A2	02-01-2002
			EP 1362580 A1	19-11-2003
-----				
WO 9920235	A1	29-04-1999	AR 016964 A1	01-08-2001
			AT 269050 T	15-07-2004
			AT 363887 T	15-06-2007
			AU 730009 B2	22-02-2001
			BR 9806716 A	04-04-2000
			CA 2275938 A1	29-04-1999
			CN 1248159 A	22-03-2000
			DE 69824594 D1	22-07-2004
			DE 69824594 T2	09-06-2005
			DE 69837895 T2	14-02-2008
			DK 0999823 T3	25-10-2004
			DK 1437123 T3	02-07-2007
			EP 0999823 A1	17-05-2000
			EP 1437123 A1	14-07-2004
			ES 2224435 T3	01-03-2005
			ES 2287663 T3	16-12-2007
			HU 0001439 A2	28-09-2000
			JP 3609428 B2	12-01-2005
			JP 2000505841 A	16-05-2000
			KR 100336679 B1	13-05-2002
			NO 993053 A	20-08-1999
			NZ 336320 A	23-02-2001
			PL 209194 B1	31-08-2011
			PL 334229 A1	14-02-2000
			PT 999823 E	30-11-2004
			PT 1437123 E	12-07-2007
			RU 2168328 C2	10-06-2001
			US 2002004956 A1	17-01-2002
			WO 9920235 A1	29-04-1999
-----				
EP 0970687	A1	12-01-2000	AR 013048 A1	22-11-2000
			AT 297182 T	15-06-2005
			AU 722556 B2	03-08-2000
			BR 9903124 A	30-05-2000
			CA 2277345 A1	09-01-2000
			CN 1246330 A	08-03-2000
			DE 69925675 D1	14-07-2005
			DE 69925675 T2	30-03-2006

EPO FORM P0465

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

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1663242 FA 834135**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **14-06-2017**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		DK 0970687 T3	11-07-2005
		EP 0970687 A1	12-01-2000
		ES 2244159 T3	01-12-2005
		FR 2780881 A1	14-01-2000
		HU 9902334 A2	28-03-2000
		JP 2000063246 A	29-02-2000
		KR 100339288 B1	03-06-2002
		KR 20000011486 A	25-02-2000
		MX 230356 B	05-09-2005
		PT 970687 E	31-10-2005
		RU 2185142 C2	20-07-2002
		US 2005235433 A1	27-10-2005
		ZA 9904283 B	10-01-2000
-----			
JP 2001294519 A	23-10-2001	JP 4162355 B2	08-10-2008
		JP 2001294519 A	23-10-2001
-----			