

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

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

**3 028 521**

②1 N° d'enregistrement national : **14 61060**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 09 B 62/78** (2016.01), C 07 D 213/02, 221/06,  
A 61 K 8/49, A 61 Q 5/10

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 17.11.14.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 20.05.16 Bulletin 16/20.

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 MESSA-  
VUSSU ABÉL.

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

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

⑤4 **NOUVEAUX COLORANTS DIRECTS A MOTIF DERIVE DE L'ACIDE ASCORBIQUE ET A LINKER  
HETEROCYCLIQUE, COMPOSITION DE TEINTURE LES COMPRENANT ET PROCEDE DE COLORATION DES  
MATIERES KERATINIQUES HUMAINES A PARTIR DE CES COLORANTS.**

⑤7 L'invention concerne la coloration de matières kérati-  
niques à l'aide de colorants à motif dérivé de l'acide ascor-  
bique comprenant un linker hétérocyclique de formule (I)  
particulièrement à motif 3,4-dihydroxyfuran-2(5H)-one et  
2,3,4(5H)-furantrione.

L'invention a pour objet une composition de teinture  
comprenant un colorant à groupement dérivé d'acide ascor-  
bique, un procédé de coloration avec notamment un effet  
éclaircissant de matières kératiniques telles que les che-  
veux, mettant en oeuvre ladite composition. Elle a de même  
pour objet de nouveaux colorants à groupement dérivé  
d'acide ascorbique et leurs utilisations dans l'éclaircisse-  
ment des matières kératiniques.

Cette composition permet d'obtenir des colorations par-  
ticulièrement tenaces et visibles sur fibres kératiniques fon-  
cées, même en l'absence d'agent oxydant chimique.

**FR 3 028 521 - A1**



**NOUVEAUX COLORANTS DIRECTS A MOTIF DERIVE DE L'ACIDE ASCORBIQUE  
ET A LINKER HETEROCYCLIQUE, COMPOSITION DE TEINTURE LES  
COMPRENANT ET PROCEDE DE COLORATION DES MATIERES KERATINIQUES  
HUMAINES A PARTIR DE CES COLORANTS**

5

L'invention concerne la coloration de matières kératiniques à l'aide de colorants à motif dérivé de l'acide ascorbique comprenant un linker hétérocyclique de formule (I) particulièrement à motif 3,4-dihydroxyfuran-2(5H)-one et 2,3,4(5H)-furantrione.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques, notamment humaines, par une coloration directe. Le procédé classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants directs qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres, à les laisser diffuser, puis à rincer les fibres.

15 Les colorants directs qui sont classiquement utilisés sont par exemple des colorants du type nitrés benzéniques, des colorants anthraquinoniques, des nitropyridines, des colorants du type azoïque, xanthénique, acridinique, azinique ou triarylméthane. Les colorations qui résultent de l'utilisation de colorants directs sont des colorations temporaires ou semi-permanentes car la nature des interactions qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du  
20 cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration.

Il est aussi connu d'obtenir des colorations permanentes avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, incolores avant oxydation, tels que des ortho ou para-phénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols et des composés  
25 hétérocycliques ; et qui en présence d'agents oxydants colorent les cheveux. Les bases d'oxydations peuvent être mélangées à des coupleurs pour obtenir des nuances variées. Ce procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, des bases ou un mélange de bases et de coupleurs avec de l'eau  
30 oxygénée à titre d'agent oxydant, à laisser diffuser, puis à rincer les fibres. Les systèmes de coloration d'oxydation permettent d'obtenir des colorations de fond relativement tenaces au shampooing mais ne permettent pas d'obtenir des nuances chromatiques.

De plus, la coloration des fibres kératiniques à partir des colorants directs classiques ne permet pas d'éclaircir de façon notable les fibres kératiniques.

L'éclaircissement de la couleur de fibres kératiniques foncées vers des nuances plus claires, en modifiant éventuellement la nuance de celles-ci, constitue une  
5 demande importante.

Classiquement, pour obtenir une coloration plus claire, on met en œuvre un procédé de décoloration chimique. Ce procédé consiste à traiter les fibres kératiniques, telles que les cheveux, par un système oxydant fort, généralement constitué par du peroxyde d'hydrogène associé ou non à des persels, le plus souvent en milieu alcalin.

10 Ce système de décoloration présente l'inconvénient de dégrader les fibres kératiniques, et d'altérer leurs propriétés cosmétiques. Les fibres ont en effet tendance à devenir rêches, plus difficilement démêlables et plus fragiles. Enfin, l'éclaircissement ou la décoloration de fibres kératiniques par des agents oxydants est incompatible avec les traitements de modification de la forme desdites fibres, particulièrement dans  
15 les traitements de défrisage.

Une autre technique d'éclaircissement consiste à appliquer sur les cheveux foncés des colorants directs fluorescents. Cette technique décrite notamment dans les documents WO 03/028685, WO 2004/091473 permet de respecter la qualité de la fibre kératinique lors du traitement. Cependant ces colorants directs fluorescents ne  
20 possèdent pas une ténacité satisfaisante vis-à-vis des agents extérieurs.

Afin d'améliorer la rémanence il est connu d'utiliser des colorants reliés entre eux par un « espaceur » ou « linker » qui contient une fonction disulfure, voir par exemple WO 2005/097051, EP 1647580, WO 2006/134043, WO 2006/136617, WO 2007/110533, WO 2007/110534, WO 2007/110535, WO 2007/110537, WO  
25 2007/110542. Néanmoins, pour que la fixation de ces colorants disulfures à la surface des fibres kératiniques fonctionne il faut généralement effectuer en même temps, avant ou après l'application de colorants disulfures un traitement avec un agent réducteur. Or, l'utilisation d'agents réducteurs en quantité non négligeable peut avoir comme inconvénient de dégager une odeur désagréable lors du traitement des fibres  
30 kératiniques de sorte qu'il y a un réel besoin de diminuer le taux d'agent réducteur. De plus il est généralement nécessaire de réaliser un traitement supplémentaire oxydatif à l'aide d'agent oxydant chimique pour fixer les colorants sur les fibres kératiniques et ainsi améliorer la ténacité de la coloration.

Les vitamines sont des composés essentiels pour l'organisme, dont une d'entre elles, la vitamine C, également appelé acide ascorbique [50-81-7], acide l-ascorbique, acide l-xylo-ascorbique, ou acide l-thréo-hex-2-énoïque  $\gamma$ -lactone, est connue pour ses vertus anti scorbut. L'acide ascorbique est en outre connue comme agent antioxydant  
5 (voir par exemple *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; "Vitamins", 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a27 443 (p. 110 – 122), ou US 2006/0039937), agent protecteur antithrombotique (voir par exemple US 4,329,290), ou agent anticancéreux (voir par exemple EP 0 875 246)

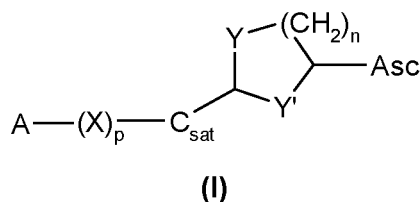
Très récemment des dérivés d'acide ascorbique ont été utilisés pour  
10 fonctionnaliser des matrices telles que des filtres ultra-violet (WO 2008/017346). La demande de brevet WO2012/069476 décrit des colorants comprenant un dérivé d'acide ascorbique pour colorer les fibres kératiniques et dont le linker contient un ester ou amide. Ces colorants ne sont toujours satisfaisants en termes de stabilité vis-à-vis des pH basiques ou acides.

15 Le but de la présente invention est de fournir de nouveaux systèmes de coloration directe de matières kératiniques et d'éclaircissement notamment de matières kératiniques foncées en particulier les fibres kératiniques humaines, tels que les cheveux, qui sont puissants et rémanent, plus stables vis-à-vis du pH et faciles d'utilisation.

20 Particulièrement, un but de l'invention est de fournir des systèmes de coloration directe permettant d'obtenir des effets éclaircissants notamment sur des matières kératiniques telles que les fibres kératiniques naturellement ou artificiellement foncées, tenaces face à des shampoings successifs, qui ne dégradent pas les fibres kératiniques et qui n'altèrent pas leurs propriétés cosmétiques.


25 Un autre but de l'invention est de colorer de façon intense, puissante, chromatique et/ou rémanente vis-à-vis des agressions extérieures les matières kératiniques notamment les fibres kératiniques tels que les cheveux. L'invention vise également à mettre à disposition des composés colorant les fibres kératiniques telles que les cheveux avec une faible sélectivité de coloration entre la racine et la pointe,  
30 que ce soit sur fibres naturelles ou permanentées.

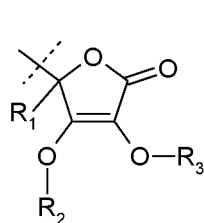
Ces buts sont atteints avec la présente invention qui a pour objet des colorants directs à groupement dérivé d'acide ascorbique de formule **(I)** suivante :



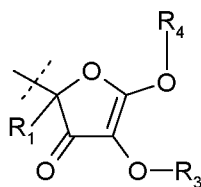
ainsi que leurs sels d'acide organique ou minéral, isomères optiques, isomères géométriques, tautomères, et les solvates tels que hydrates ;

5 formule (I) dans laquelle :

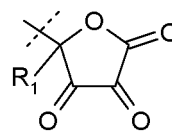
- **A** représente un chromophore coloré, de préférence fluorescent ;
- **Asc** représente un radical dérivé de l'acide ascorbique choisi parmi les radicaux ascorbyles et déhydroascorbyles, choisis parmi les formules (II-1) à (II-3), et qui est relié au reste de la molécule par la partie  :



(II-1)



(II-2)



(II-3)

10

formules (II-1) à (II-3) dans lesquelles :

- **R<sub>1</sub>**, représente un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi :
  - i) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, ii) hydroxy, iii) carboxy, iv) et -O-protégé par un groupement protecteur ;
- 15 ▪ **R<sub>2</sub>** et **R<sub>3</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalinoterreux ou un groupement protecteur ; ou alors **R<sub>2</sub>** et **R<sub>3</sub>** forment ensemble un groupe divalent -(C<sub>R<sub>a</sub></sub>R<sub>b</sub>)<sub>n</sub>- avec R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub>, et n tels que définis précédemment ;
- **X**, représente :
  - 20 o une chaîne divalente hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement interrompue et/ou éventuellement terminée à l'une ou deux de ses extrémités par un ou plusieurs groupes divalents choisis parmi :
    - 25 o -N(R)- ; -N<sup>+</sup>(R)(R')- ; Q<sup>-</sup> ; -O- ; -S- ; -C(O)- ; -S(O)<sub>2</sub>- avec R, R', identiques ou différents, sont choisis parmi un atome hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle et amino(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle et Q<sup>-</sup> représente un contre-ion anionique organique ou minéral ;
    - o un radical (hétéro)cyclique aromatique ou non, saturé ou insaturé,

- condensé ou non comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes identiques ou non, éventuellement substitué ;  
préférentiellement le ou les groupes divalents sont choisis parmi –O- ; –N(R)- ; -C(O)- avec R choisi parmi un atome hydrogène, et un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- 5    ➤ Y et Y', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou un atome de soufre, de préférence oxygène ;
- n représente 1, 2, ou 3, de préférence 1 ;
- p et p', identiques ou différents représentent un entier égal à 0 ou 1 ; et
- 10   ➤ C<sub>sat</sub> représente une chaîne alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée, éventuellement cyclique.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de coloration et/ou d'éclaircissement de matières kératiniques, particulièrement les fibres kératiniques notamment foncées, dans lequel on applique sur lesdites matières, une composition tinctoriale appropriée comprenant un ou plusieurs colorants directs à groupement

15 dérivé d'acide ascorbique de formule **(I)** tels que définis précédemment.

Un autre objet de l'invention est une composition tinctoriale comprenant, dans un milieu cosmétique approprié au moins un colorant direct à motif dérivé d'acide ascorbique de formule **(I)** tel que défini précédemment.

Un autre objet de l'invention concerne un colorant direct à motif dérivé d'acide

20 ascorbique de formule **(I)** tels que définis précédemment.

Les colorants directs de formule **(I)** permettent d'obtenir une coloration des fibres kératiniques tenace. La coloration, notamment à partir des composés de formule **(I)** avec **A** représentant un chromophore coloré fluorescent, est en outre visible sur les matières kératiniques même foncées en particulier les fibres kératiniques humaines,

25 notamment les cheveux, sans dégrader ladite matière, rémanente vis-à-vis de shampooings, des agressions courantes (soleil, transpiration), et des autres traitements capillaires et ce même en l'absence d'agent réducteur.

Les colorants directs de formule **(I)** permettent d'obtenir un éclaircissement des matières kératiniques telles que les fibres kératiniques particulièrement les fibres

30 kératiniques foncées et plus particulièrement les cheveux foncés, en général de hauteur de ton inférieur ou égal à 6, de préférence inférieure ou égale à 4.

Les colorants de formule **(I)** selon l'invention sont par ailleurs stables vis-à-vis des oxydants, et présentent une solubilité dans les milieux de teinture cosmétique

satisfaisante. Ces colorants élargissent notamment la gamme colorielle du jaune, au bleu.

Les colorants de formule (I) colorent après application sur fibres kératiniques de façon puissante, intense, chromatique et/ou rémanente vis-à-vis des agressions extérieures les matières kératiniques avec une faible sélectivité de coloration entre la racine et la pointe, et sur différents types de fibres, ne nécessitent pas forcément de traitement réducteur des fibres ni d'agent oxydant chimiques, et qui sont visibles sur lesdites matières même foncées.

Au sens de l'invention, on entend par matière kératinique foncée celle qui présente une luminescence  $L^*$  chiffrée dans le système C.I.E.  $L^*a^*b^*$ , inférieure ou égale à 45 et de préférence inférieure ou égale à 40, sachant par ailleurs que  $L^*=0$  équivaut au noir et  $L^*=100$  au blanc.

Au sens de l'invention, on entend par fibres kératiniques foncées particulièrement des cheveux naturellement ou artificiellement foncés, dont la hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 (blond foncé) et de préférence inférieure ou égale à 4 (châtain).

L'éclaircissement des cheveux est évalué par la variation de « hauteur de ton » avant et après application du composé de formule (I). La notion « ton » repose sur la classification des nuances naturelles, un ton séparant chaque nuance de celle qui la suit ou la précède immédiatement. Cette définition et la classification des nuances naturelles est bien connue des professionnels de la coiffure et publiée dans l'ouvrage « Science des traitements capillaires » de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, p. 215 et 278.

Les hauteurs de ton s'échelonnent de 1 (noir) à 10 (blond très clair), une unité correspondant à un ton ; plus le chiffre est élevé et plus la nuance est claire.

Au sens de l'invention, on entend par cheveux décolorés, des cheveux dont la hauteur de ton est supérieure à 4 (châtain) et de préférence supérieure à 6 (blond foncé).

Un moyen pour mesurer l'effet éclaircissant apporté aux cheveux après application des colorants fluorescent de l'invention est d'utiliser le phénomène de réflectance des cheveux :

- On s'intéresse aux performances de réflectance des cheveux lorsqu'on les

irradie avec de la lumière visible dans la gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 700 nanomètres.

- 5
- On compare alors les courbes de réflectance en fonction de la longueur d'onde, des cheveux traités avec la composition de l'invention et des cheveux non traités.
  - La courbe correspondant aux cheveux traités doit montrer une réflectance dans la gamme des longueurs d'onde allant de 500 à 700 nanomètres supérieure à la courbe correspondant aux cheveux non traités.
  - Cela signifie que, dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 à 700  
10 nanomètres, il existe au moins une plage où la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités est supérieure à la courbe de réflectance correspondant aux cheveux non traités. On entend par "supérieure", un écart d'au moins 0,05% de réflectance, et de préférence d'au moins 0,1%. Ceci n'empêche pas qu'il peut exister dans la gamme de longueur d'onde allant de  
15 540 à 700 nanomètres, au moins une plage où la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités soit superposable, ou inférieure à la courbe de réflectance correspondant aux cheveux non traités.

De préférence, la longueur d'onde où l'écart est maximal entre la courbe de réflectance des cheveux traités et celle des cheveux non traités, se situe dans la  
20 gamme de longueur d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueur d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

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

- 25
- les radicaux « aryles » ou « hétéroaryles » 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>16</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxyle, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acylamino,  
30 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 hydroxyle 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

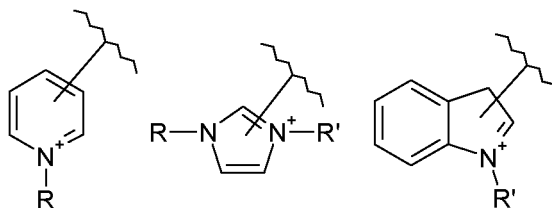
- comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;
- un atome d'halogène tel que chlore, fluor ou brome ;
  - un groupement hydroxyle ;
- 5
- un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;
  - un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un radical amino ;
  - nitro ;
  - un radical hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;
- 10
- 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 ;
  - 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 :
- 15
- i) un groupement hydroxyle,
  - ii) un groupement 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
- 20
- éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote,
  - iii) un groupement ammonium quaternaire -N<sup>+</sup>R'R''R''', M<sup>-</sup> pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un atome
- 25
- d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; et M<sup>-</sup> représente le contre-ion organique, minéral tel que halogénure,
  - 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 ;
- 30
- un radical acylamino (-NR-COR') 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 hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;
  - un radical carbamoyle ((R)<sub>2</sub>N-CO-) 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>
- 35
- éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle ;

- un radical acide carboxylique ou ester, (-O-COR') ou (-C(O)OR'), dans lesquels 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 hydroxyle et le radical R' est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;
- 5 • le radical carboxylique pouvant se trouver sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un radical alkylsulfonyle ((R')SO<sub>2</sub>-NR-) 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 hydroxyle et le radical R' représente un radical alkyle
- 10 en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle ;
- un radical aminosulfonyle ((R)<sub>2</sub>N-SO<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 hydroxyle,
- un groupement cyano (CN) ;
- 15 • un groupement polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle (CF<sub>3</sub>) ;
- la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être substituée par au moins un substituant porté par un atome de carbone choisi parmi les groupements :
- 20 • hydroxyle,
- alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poly)hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,
- alkylcarbonylamino ((RCO-NR'-) 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 hydroxyle et le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino
- 25 substitué par deux groupements alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, 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
- 30 hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- alkylcarbonyloxy ((RCO-O-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino substitué par deux groupements alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont
- 35 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 ;

- alkoxycarbonyle ((RO-CO-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino substitué par deux groupements alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, 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 ;
- 10 - 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 ;
- une chaîne hydrocarbonée est insaturée lorsqu'elle comporte une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples ;
- 15 - un radical « aryle » représente un groupement 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 ;
- un « radical hétéroaryle » représente un groupement mono ou polycyclique, condensé ou non, éventuellement cationique, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryle est choisi parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, 20 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, 25 thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrylyle, triazolyle, xanthyle et son sel d'ammonium ;
- par « radical hétéroaryle cationique » on entend un groupement hétéroaryle tel que défini précédemment qui comporte un groupement cationique endocyclique ou exocyclique,
- 35 ○ 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 :

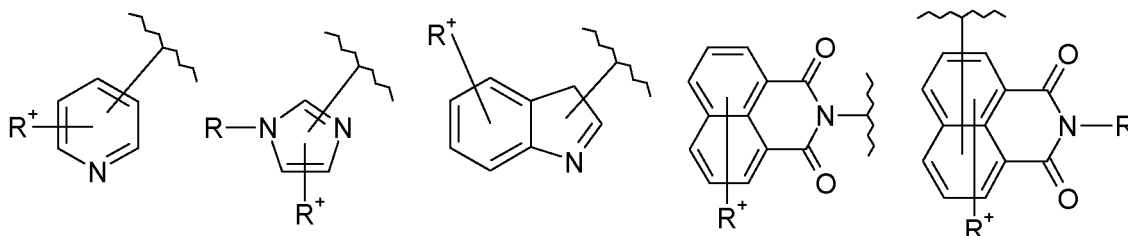


avec R et R' étant un substituant d'hétéroaryle tel que défini précédemment et particulièrement un groupement (hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que méthyle ;

5

- 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 :

10

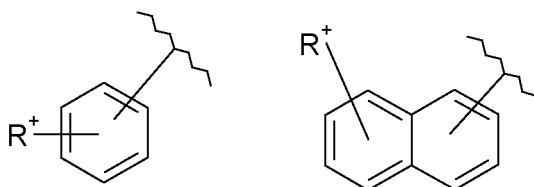


avec R un substituant d'hétéroaryle tel que défini précédemment et R<sup>+</sup> un groupement ammonium R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>N<sup>+</sup> ou phosphonium R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>P<sup>+</sup> avec R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> et R<sub>c</sub> identiques ou différents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

15

- par « aryle cationique à charge exocyclique » on entend un cycle aryle dont le groupement cationique se trouve à l'extérieur dudit cycle, il s'agit notamment de substituant R<sup>+</sup> ammonium, ou phosphonium tel que triméthylammonium, se trouvant à l'extérieur de l'aryle tel que phényle, ou naphthyle :

20



- un « radical cyclique » est un radical cycloalkyle non aromatique, mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 22 atomes de carbone, pouvant

comporter de 1 à plusieurs insaturations ;

- un « radical hétérocyclique » est un radical 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, de soufre et de sélénium morpholinyle, thiomorpholinyle, pipéridinyle, pipérazinyle, pyrrolidinyle, 5 tétrahydrofuranyle, tétrahydrothophényle, azépanyle, thioazépanyle ; préférentiellement pirrolidinyle et morpholino ;
- un « radical dérivé d'acide ascorbique » est un radical qui est issu de l'acide ascorbique de formule (II-1) à (II-3) tels que définis précédemment ou au point 10 1.4 infra ;
- un « groupement protecteur » est un groupement qui permet d'éviter une réaction "parasite" en masquant la réactivité du groupement hydroxyle vis-à-vis de réactifs pendant la synthèse organique, et qui par la suite peut être libéré, ledit groupement protecteur est notamment choisi parmi ceux décrits dans les 15 ouvrages suivants :
  - « *Organic synthesis with carbohydrates* » G-J Boons and K.J Hale, Sheffield academic press 2000, chap. 2, p. 26-53 ;
  - « *Protective Groups in Organic Synthesis* », J.R. Hanson, Sheffield academic press 1999, chap. 2, p. 8-35 ;
  - 20 « *Protective Groups in Organic Synthesis* », T. W. Greene, John Willey & Sons ed., NY, 1981, chap. 2 et 3 ; et
  - « *Protecting Groups* », et P. Kocienski, Thieme, 3<sup>ème</sup> ed., 2005, chap. 2, 3 et 4 ;
 préférentiellement ledit « groupement protecteur » est choisi parmi :
  - a) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que l'isobutyle (i-butyle) ou le terbutyle (t-butyle),
  - 25 b) (poly)halogéno(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que trifluorométhyle ou trichloroéthyle,
  - c) (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkényle tel que allyle (CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>-),
  - d) aryle comme halogénophényle tel que para-chlorophényle,
  - e) hétéroaryle tel que pyridine éventuellement N-oxdé comme le N-oxido-3-méthyl-2-pycolyle ou antryle,
  - 30 f) (poly)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, avec l'alkyle éventuellement interrompu par un hétéroatome, tel que benzyle, para-méthoxybenzyle, ortho-nitrobenzyle, para-halogénobenzyle comme le para-bromo/chlorobenzyle, para-cyanobenzyle, 2-(phénylsélenyl)éthyle, triphénylméthyle, α-naphtyldiphénylméthyle, diphénylméthyle, para-méthoxyphényl-diphénylméthyle, ou dibenzosuberyle,
  - 35 g) (poly)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkényle tel que cynamyle (Phényl-CH=CH-CH<sub>2</sub>-),

- h) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que le méthoxyméthyle (MOM), 1-éthoxyéthyle ou 1-méthyl-1-méthoxyéthyle,
- i) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylthio(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que le méthoxythiométhyle (MTM),
- 5 j) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que le 2-méthoxyéthoxy-méthyle (MEM),
- k) bis[halogéno(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy](C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que le bis(2-chloroéthoxy)-méthyle,
- l) arylcarbonyl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxyaryldiphényl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que le [para-(para-bromophénacyloxy)phényl]diphénylméthyle ;
- 10 l) hétérocycloalkyle éventuellement substitué par un (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy tels que tétrahydropyranyle THP, tétrahydrothiopyranyle (THTP), THTP S- mono ou S,S-dioxydé, 4-méthoxyTHP, 4-méthoxyTHTP, tétrahydrofuranyle (THF), tétrahydrothiofuranyle (THTF),
- m) aryl-hétéroaryle tel que le 9-(9-phényl)xanthényle, 9-(9-phényl-10-oxo)antryle (tritylone),
- 15 n) mono/di/tri(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylsilyle tel que triméthylsilyle (TMS), triéthylsilyle, isopropyldiméthylsilyle, méthyl-diisopropylsilyle, t-butyl-diméthylsilyle, ou triisopropylsilyle,
- o) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyldiarylsilyle tel que t-butyl-diphényle,
- 20 p) di(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylarylsilyle,
- q) triarylsilyle tel que triphénylsilyle
- r) triaryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que le tribenzylsilyle, (triphényl)diméthylsilyle, tri-para-xylylsilyle ;
- s) R-C(Y)-, avec
- 25     o R représentant 1) un atome d'hydrogène, ou 2) un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que méthyle, 3) (poly)halogéno(aryl)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que le chlorométhyle, dichlorométhyle, trichlorométhyle ou trifluorométhyle ou le chlorodiphénylméthyle, 4) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy tel que méthoxy, éthoxy, isobutoxy, 5) (aryl)(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkényloxy tel que vinyloxy, allyloxy, ou cinnamyloxy, 6) (poly)halogéno(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy tel que trichloroéthoxy, 7) (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkényle, 6) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que méthoxyméthyle, 8) (poly)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que triphénylméthoxyméthyle, 9) (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkényloxy tel que vinyloxy, 10) aryle tel que 2,4,6-triméthylphényle ou mésityle, 11) aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy tel que para-méthoxybenzoxy, 3,4-diméthoxybenzoxy, ortho-nitrobenzoxy, para-nitro-
- 30
- 35

- benzoxy, 12) (poly)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle le groupement aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que benzyle ou 2,4,6-triméthylbenzyle, triphénylméthyle, ou phényléthyle, 13) aryloxy tel que para-nitrophénoxy, phénoxy, 14) aryloxy(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que phénoxyméthyle ou halogénophénoxyméthyle tel que para-chlorophénoxyméthyle, 2,6-dichloro-4-méthylphénoxy-méthyle, 15) cycloalkyle tel que adamantyle, 16) hétérocycloalkyle, 17) hétéroaryle tel que imidazolyl notamment imidazo, 18) (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino, 19) aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle 20) (di)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino, tel que le phénylamino
- Y représentant un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe R'N ou R'R''N<sup>+</sup>, Q<sup>-</sup> avec R' et R'' identiques ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle et Q<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique organique ou minéral ; et
- 15 t) R'R''P(Y')-, avec
- R' et R'', identiques ou différents, représentant 1) un atome d'hydrogène, ou 2) un groupement hydroxyle, 3) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy, 4) (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)alkényloxy tel que vinyloxy, 6) aryle tel que 2,4,6-triméthylphényle ou mésityle, 7) aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle le groupement aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que benzyle ou 2,4,6-triméthylbenzyle, 8) aryloxy tel que phénoxy, 9) aryloxy(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que phénoxyméthyle, 10) cycloalkyle tel que adamantyle, 11) hétérocycloalkyle, 12) hétéroaryle, ou 13) (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino tel que diméthylamino ;
  - Y' représentant un atome d'oxygène ou de soufre.
- un « radical alkyle » est un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, linéaire ou ramifié, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ; particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que méthyle ou éthyle ;
  - 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) hydroxyle, ii) alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, iii) acylamino, 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 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<sup>+</sup>R'R''R''', M<sup>-</sup> pour lequel R', R'', R''', identiques ou

différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alors -N<sup>+</sup>R'R''R''' forme un hétéroaryle tel que imidazolium éventuellement substitué par un groupement C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyle, et M<sup>-</sup> représente le contre-ion anionique organique ou minéral tel que halogénure ;

- 5 - un « radical alcoxy » est un radical alkyl-oxy pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que méthoxy ou éthoxy, et lorsque le groupement alcoxy est éventuellement substitué, cela sous entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra
- 10 Les composés de formule (I) selon l'invention peuvent être cationiques, anioniques ou neutres ;
- lorsque le composé est cationique ou anionique, alors un contre-ion organique ou minéral, ou plusieurs contre-ions ou mélange de contre-ions sont présents pour assurer l'électroneutralité,
- 15 ou alors un ou plusieurs groupements dans le composé permettent d'assurer l'électroneutralité par exemple si le reste du composé est cationique par des groupes -O<sup>-</sup> (oxalate), -COO<sup>-</sup> (carboxylate), R<sub>3</sub>N<sup>+</sup> (ammonium), ou alors R<sub>3</sub>P<sup>+</sup> (Phosphonium) ;
- lorsque le composé est anionique alors le ou les contre-ions organiques ou minéraux sont cationiques, préférentiellement choisis parmi les cations minéraux tels que les alcalins, ou alcalinoterreux tels que le Na, Mg, K et Ca, et les cations organiques tels que l'ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou (di/tri)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylammonium ,
- 20
- lorsque le composé est cationique alors le ou les contre-ions sont anioniques organiques ou minéraux, préférentiellement 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) le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfites : Alk-O-S(O)O<sup>-</sup> tels que le méthylsulfite et l'éthylsulfite ; x) les arylsulfites : Ar-O-S(O)O<sup>-</sup> tels que le benzènesulfite et le toluènesulfite ; xi) les alkylsulfates : Alk-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tel que le méthyl sulfate et l'éthylsulfate ; xii) les arylsulfates : Ar-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, xiii) le phosphate ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate,
- 25
- 30

- un « sel d'acide organique ou minéral » est plus particulièrement choisi parmi un sel dérivé i) d'acide chlorhydrique HCl, ii) d'acide bromhydrique HBr, iii) d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, iv) d'acides alkylsulfoniques : Alk-S(O)<sub>2</sub>OH tels que d'acide méthylsulfonique et d'acide éthylsulfonique ; v) d'acides arylsulfoniques : Ar-S(O)<sub>2</sub>OH tel que d'acide benzène sulfonique et d'acide toluène sulfonique ; vi) d'acide citrique ; vii) d'acide succinique ; viii) d'acide tartrique ; ix) d'acide lactique, x) d'acides alcoxysulfoniques : Alk-O-S(O)OH tels que d'acide méthoxysulfonique et d'acide éthoxysulfonique ; xi) d'acides aryloxysulfoniques tels que d'acide toluèneoxysulfonique et d'acide phénoxysulfonique ; xii) d'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; xiii) d'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH ; xiv) d'acide triflique CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H et xv) d'acide tétrafluoroborique HBF<sub>4</sub>.

De plus, sauf indication contraire, les bornes délimitant l'étendue d'une plage de valeurs sont comprises dans cette plage de valeurs.

Selon la présente invention, on entend par « chromophore coloré » un radical issu d'un colorant i.e. qui a la capacité de colorer et qui se présente comme un composé coloré observable à l'œil (absorbant la lumière à une longueur d'onde comprise entre dans le rayonnement UV et visible i.e. à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 250 et 800 nm, particulièrement dans le spectre du visible entre 400 et 700 nm).

Plus particulièrement le colorant absorbe dans le jaune, orange, rouge, violet ou bleu (voir par exemple *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* « Dyes, General Survey », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim10.1002/14356007.a09\_073 et *Color Chemistry, Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, H. Zollinger, 2003, 3th Ed. Verlag Helvetica Chimica Acta, Wiley-VCH, chap. 1.1 et 2.1)

Selon la présente invention, on entend par « chromophore fluorescent » un radical issu d'un colorant fluorescent tel que défini précédemment qui outre le fait d'être un colorant i.e. être coloré et observable à l'œil, est fluorescent c'est-à-dire qu'il a la capacité de réémettre au moins une partie de la lumière absorbée à une longueur d'onde supérieure à celle absorbée. Un colorant fluorescent est notamment un composé qui est capable d'absorber dans le rayonnement UV ou visible à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 400 et 700 nm et capable de réémettre dans le domaine du visible à une longueur d'onde d'émission  $\lambda_{\text{ém}}$  comprise entre 410 et 800 nm.

De préférence les composés fluorescents sont des colorants capables d'absorber dans le visible  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 400 et 800 nm et de réémettre dans le visible  $\lambda_{\text{ém}}$  comprise entre 410 et 810 nm. Plus préférentiellement les colorants fluorescents sont des colorants capables d'absorber à une  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 420 nm et 550 nm et de réémettre dans le visible à une  $\lambda_{\text{ém}}$  comprise entre 470 et 600 nm.

## *I. Colorants fluorescents de formules (I)*

### *I.1. Chromophore coloré A*

Le radical **A** de la formule (I) peut contenir un ou plusieurs chromophores, identiques ou différents, étant entendu qu'au moins un chromophore est coloré.

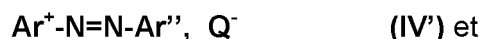
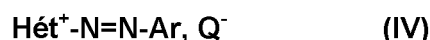
A titre de chromophores colorés utiles dans la présente invention, on peut citer ceux issus des colorants acridines ; acridones ; anthrapyrimidines ; anthraquinones ; azines ; (poly)azoïques, hydrazono ou hydrazones, en particulier arylhydrazones ; azométhines ; benzanthrones ; benzimidazoles ; benzimidazolones ; benzindoles ; benzoxazoles ; benzopyranes ; benzothiazoles ; benzoquinones ; bisazines ; bis isoindolines ; carboxanilides ; coumarines ; cyanines telles que les zérocyanines, azacarbocyanines, diazacarbocyanines, diazahémicyanines, hémicyanines, ou tétraazacarbocyanines ; diazines ; dicétopyrrolopyrroles ; dioxazines ; diphénylamines ; diphénylméthanes ; dithiazines ; flavonoïdes tels que flavantrones et flavones ; fluorindines ; formazans ; indamines ; indantrones ; indigoides et pseudo-indigoides ; indophénols ; indoanilines ; isoindolines ; isoindolinones ; isoviolantrones ; lactones ; (poly)méthines tels que les diméthines de types stilbènes ou styryles ; naphthalimides ; naphthanilides ; naphtholactames ; naphthoquinones ; nitro, notamment les nitro(hétéro)aromatiques ; oxadiazoles ; oxazines ; périlones ; périnones ; pérylènes ; phénazines ; phénoxazine ; phénothiazines ; phthalocyanine ; polyènes/caroténoïdes ; porphyrines ; pyrantrones ; pyrazolantrones ; pyrazolones ; pyrimidinoanthrones ; pyronines ; quinacridones ; quinolines ; quinophthalones ; squaranes ; tétrazoliums ; thiazines, thioindigo ; thiopyronines ; triarylméthanes, ou xanthènes.

Pour les azoïques on peut citer particulièrement ceux de *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, "Dyes, Azo", J. Wiley & sons, actualisé au 19/04/2010.

Particulièrement le chromophore **A** est choisi parmi ceux issus de colorants, (poly)azoïques tels que les (di)azoïques, hydrazono, (poly)méthines tels que styryles et anthraquinones.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le chromophore coloré **A** est choisi parmi les chromophores cationiques préférentiellement ceux appelés « *basic dyes* ».

On peut citer les chromophores cationiques hydrazono de formule (III) et (III'),  
5 les azoïques (IV) et (IV') et les diazoïques (V) suivantes :



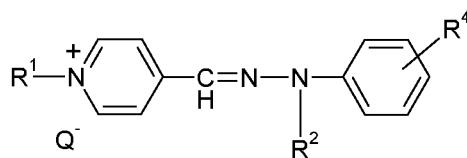
formules (III), (III'), (IV), (IV') et (V) avec :

- **Hét<sup>+</sup>** représentant un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tels que méthyle ;
- 15 - **Ar<sup>+</sup>** représentant un radical aryle, tel que phényle ou naphtyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;
- **Ar** représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, 20 préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, ii) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino, v) N-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyl-N-aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino éventuellement substitué ou alors **Ar** représente un groupement 25 julolidine ;
- **Ar'** est un groupement divalent (hétéro)arylène éventuellement substitué tel que phénylène particulièrement para-phénylène, ou naphthalène, éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, hydroxyle, ou (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy ;
- 30 - **Ar''** est un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, hydroxyle, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy ou phényle ;

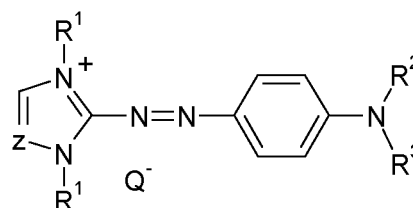
- $R^a$  et  $R^b$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1-C_8$ )alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ;  
ou alors le substituant  $R^a$  avec un substituant de  $Het^+$  et/ou  $R^b$  avec un substituant de  $Ar$  forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ;
- 5 particulièrement  $R^a$  et  $R^b$ , représentant un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1-C_4$ )alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;
- $Q^-$  représente un contre-ion anionique tel que un halogénure ou un alkylsulfate ;
- étant entendu que le chromophore (III), (III'), (IV), (IV') ou (V) est relié au reste de la molécule de formule (I) par  $Hét^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Ar$  ou  $Ar''$ .

Particulièrement on peut citer les chromophores à charge cationiques endocyclique azoïques et hydrazono de formule (III), (III') et (IV) tels que définis précédemment. Plus particulièrement ceux de formule (III), (III') et (IV) issus des colorants décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-  
15 714954.

Préférentiellement issus des dérivés suivants :



(III-1)



(IV-1)

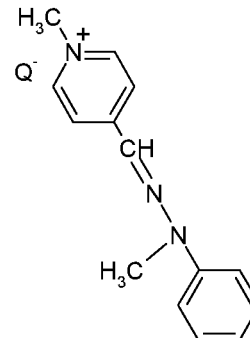
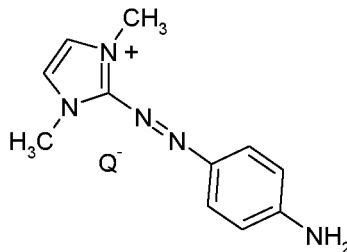
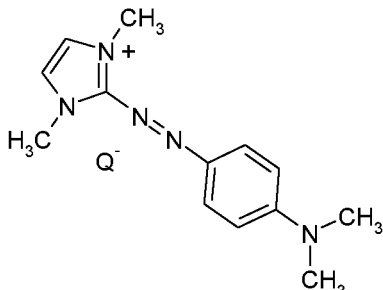
formules (III-1) et (IV-1) avec :

- $R^1$  représentant un groupement ( $C_1-C_4$ )alkyle tel que méthyle ;
- 20 -  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1-C_4$ )alkyle tel que méthyle ; et
- $R^4$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que ( $C_1-C_8$ )alkyle éventuellement substitué, ( $C_1-C_8$ )alcoxy éventuellement substitué, (di)( $C_1-C_8$ )(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un  
25 groupement hydroxyle ; particulièrement  $R^4$  est un atome d'hydrogène,
- $Z$  représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH,
- $Q^-$  est tel que défini précédemment ;

étant entendu que le chromophore (III-1) ou (IV-1) est relié au reste de la molécule de formule (I) par  $R^1$  ou  $R^4$  auquel cas un des atomes d'hydrogène de  $R^1$  ou de  $R^4$  est substitué par  $X'$  si  $p = 1$  ou  $C_{sat}$  si  $p = 0$ .

Particulièrement les chromophores (III-1) et (IV-1) sont choisis parmi le Basic

- 5 Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés :



Basic Red 51

Basic Orange 31

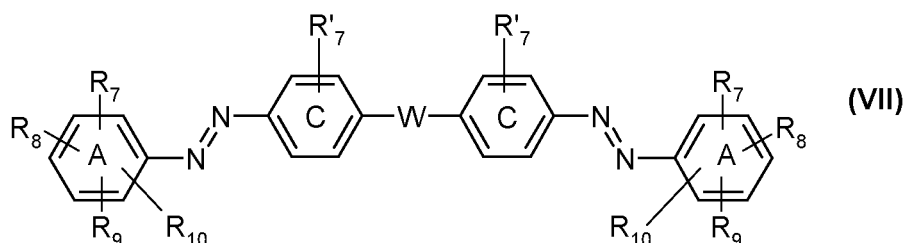
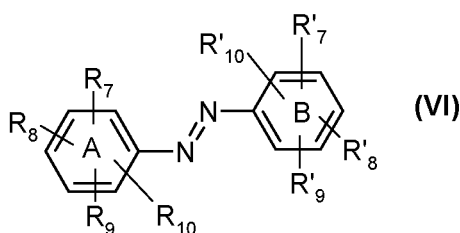
Basic Yellow 87

avec  $Q'$  tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métystyle,

- 10 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le chromophore A est choisi parmi les chromophores anioniques, notamment ceux issus de colorants directs appelés « Acid dyes » ou « Colorants acides ». Plus particulièrement le chromophore anionique A est choisi parmi les (poly)azoïques tels que les (di)azoïques, les anthraquinones, les naphthoquinones, les triarylméthane, les nitrés, les dérivés de xantène, les dérivés de quinoleines et d'indoles anioniques.

On peut citer les chromophores anioniques de formule (VI), à (XVII) suivantes :

- 15 a) les chromophores azoïques diaryles anioniques de formule (VI) ou (VII):



formule (VI) et (VII) dans lesquelles :

- $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R'_7, R'_8, R'_9$  et  $R'_{10}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :
  - $(C_1-C_8)$ alkyle ;
  - $(C_1-C_8)$ alcoxy,  $(C_1-C_8)$ alkylthio ;
  - 5 - hydroxyle, mercapto ;
  - nitro, nitroso ;
  - $R^\circ-C(X)-X'$ -,  $R^\circ-X'-C(X)$ -,  $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec  $R^\circ$  représentant un atome d'hydrogène, un groupement  $(C_1-C_8)$ alkyle ou aryle ;  $X, X'$  et  $X''$ , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R
  - 10 -  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  avec  $M^+$  représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique organique ou minéral ;
  - $(O)CO^-$ -,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
  - $R''-S(O)_2$ -, avec  $R''$  représentant un atome d'hydrogène, un groupement
  - 15 - alkyle, un groupement aryle, (di) $(C_1-C_8)$ (alkyl)amino, aryl $(C_1-C_8)$ (alkyl)amino ; préférentiellement un groupement phénylamino ou phényle ;
  - $R'''-S(O)_2-X'$ - avec  $R'''$  représentant un groupement  $(C_1-C_8)$ alkyle, aryle éventuellement substitué,  $X'$  tel que défini précédemment ;
  - (di)  $(C_1-C_8)$ (alkyl)amino ;
  - 20 - aryl $(C_1-C_8)$ (alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii)  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  et iv) alcoxy avec  $M^+$  tel que définis précédemment ;
  - hétéroaryle éventuellement substitué ; préférentiellement un groupement benzothiazolyle ;
  - 25 - cycloalkyle ; notamment cyclohexyle,
  - Ar-N=N- avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements  $(C_1-C_8)$ alkyle,  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  ou phénylamino ;
  - ou alors deux groupements contigus  $R_7$  avec  $R_8$  ou  $R_8$  avec  $R_9$  ou  $R_9$  avec
  - 30  $R_{10}$  forment ensemble un groupement fusionné benzo A' ; et  $R'_7$  avec  $R'_8$  ou  $R'_8$  avec  $R'_9$  ou  $R'_9$  avec  $R'_{10}$  forment ensemble un groupement fusionné benzo B' ; avec A' et B' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii)  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  ; iv) hydroxyle ; v) mercapto ; vi) (di)(alkyl)amino ; vii)  $R^\circ-C(X)-X'$  - ;
  - 35 viii)  $R^\circ-X'-C(X)$  - ; ix)  $R^\circ-X'-C(X)-X''$  - ; x) Ar-N=N- et xi) aryl $(C_1-C_8)$ (alkyl)-

amino éventuellement substitué; avec  $M^+$ ,  $R^\circ$ ,  $X$ ,  $X'$ ,  $X''$  et  $Ar$  tels que définis précédemment ;

- **W** représente une liaison sigma  $\sigma$ , un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent i)  $-NR-$  avec  $R$  tel que défini précédemment, ou ii) méthylène  $-C(R_a)(R_b)-$  avec  $R_a$  et  $R_b$  identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement aryle, ou alors  $R_a$  et  $R_b$  forment ensemble avec l'atome de carbone qui les porte un cycloalkyle spiro ; préférentiellement **W** représente un atome de soufre ou  $R_a$  et  $R_b$  forment ensemble un cyclohexyle ;

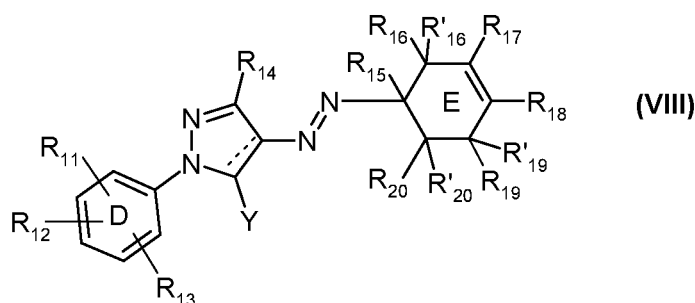
étant entendu que :

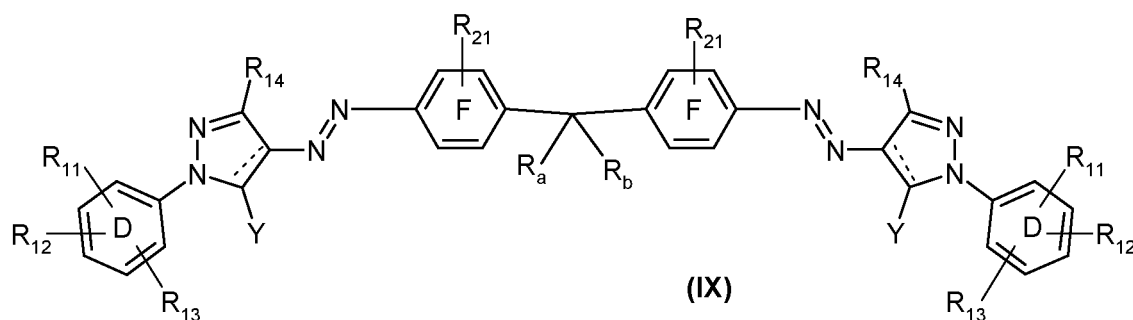
- 10 - le chromophore **(VI)** ou **(VII)** comprend au moins un radical sulfonate  $(O)_2S(O^-)-$ ,  $M^+$  ou un radical carboxylate  $(O)CO^-$ ,  $M^+$  sur un des cycles A, B, ou C ; préférentiellement sulfonate de sodium ;
- le chromophore **(VI)** ou **(VII)** est relié au reste de la molécule de formule **(I)** par un des cycles A, B, ou C, auquel cas un des substituants est absent et l'atome de carbone
- 15 d'un des cycles où ledit substituant est absent, est relié à  $X'$  si  $p = 1$  ou  $C_{sat}$  si  $p = 0$ .

A titre d'exemple de chromophores de formule **(VI)**, issus de colorants on peut citer : Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1, Food Black 2 ;

25 et à titre d'exemple de chromophores de formule **(VII)** issus de colorants on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid yellow 38.

b) les chromophores azoïques pyrazolones anioniques de formule **(VIII)** ou **(IX)** :





formules (VIII) et (IX) dans lesquelles :

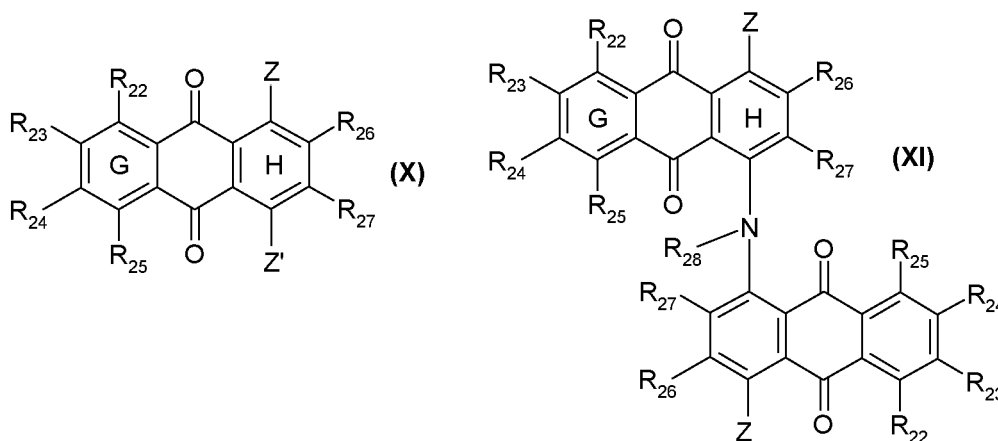
- 5     ▪  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement alkyle ou  $-(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
- $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un groupement  $(C_1-C_8)$ alkyle ou un groupement  $-C(O)O^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
- $R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ;
- 10    ▪  $R_{16}$  représente un groupement oxo auquel cas  $R'_{16}$  est absent, ou alors  $R_{15}$  avec  $R_{16}$  forment ensemble une double liaison ;
- $R_{17}$  et  $R_{18}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi :
  - $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
  - $Ar-O-S(O)_2^-$  avec  $Ar$  représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou
- 15    plusieurs groupements  $(C_1-C_8)$ alkyle ;
- $R_{19}$  et  $R_{20}$ , forment ensemble soit une double liaison, soit un groupement benzo D, éventuellement substitué ;
- $R'_{16}$ ,  $R'_{19}$  et  $R'_{20}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène
- 20    ou un groupement  $(C_1-C_8)$ alkyle, ou hydroxyle ;
- $R_{21}$  représente un atome d'hydrogène, un groupement  $(C_1-C_8)$ alkyle, ou  $(C_1-C_8)$ alcoxy ;
- $R_a$  et  $R_a$ , identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préférentiellement  $R_a$  représente un atome d'hydrogène et  $R_b$  représente un
- 25    groupement aryle ;
- $Y$  représente soit un groupement hydroxyle soit un groupement oxo ;
- représente une simple liaison lorsque  $Y$  est groupement oxo ; et      représente une double liaison lorsque  $Y$  représente un groupement hydroxyle ;

étant entendu que :

- le chromophore (VIII) ou (IX) comprend au moins un radical sulfonate  $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$  ou un radical carboxylate  $-C(O)O^-$ ,  $M^+$  sur un des cycles D ou E ; préférentiellement sulfonate de sodium ;
- le chromophore (VIII) ou (IX) est relié au reste de la molécule de formule (I) par un des cycles D, E, ou F, auquel cas un des substituants est absent et l'atome de carbone d'un des cycles où ledit substituant est absent, est relié à  $X'$  si  $p = 1$  ou  $C_{sat}$  si  $p = 0$ .

A titre d'exemple de chromophores de formule (VIII) issus de colorants on peut citer : Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de chromophores de formule (IX) issus de colorants on peut citer : Acid Yellow 17.

c) les chromophores anthraquinones anioniques de formule (X) ou (XI) :



formules (X) et (XI) dans lesquelles :

- 15     ▪  $R_{22}$ ,  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ ,  $R_{26}$  et  $R_{27}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
  - $(C_1-C_8)$ alkyle ;
  - hydroxyle, mercapto ;
  - $(C_1-C_8)$ alcoxy,  $(C_1-C_8)$ alkylthio ;
  - 20     - aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et  $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
  - aryl $(C_1-C_8)$ (alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et  $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
  - 25     - (di)  $(C_1-C_8)$ (alkyl)amino ;
  - (di)(hydroxy $(C_1-C_8)$ alkyl)amino

- $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
- $Z'$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement  $NR_{28}R_{29}$  avec  $R_{28}$  et  $R_{29}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :
  - 5 -  $(C_1-C_8)$ alkyle ;
  - polyhydroxy $(C_1-C_8)$ alkyle tel que l'hydroxyéthyle ;
  - aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements particulièrement i)  $(C_1-C_8)$ alkyle tel que le méthyle, le n-dodécyle, le n-butyle ; ii)  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
  - 10 iii)  $R^\circ-C(X)-X'$ -,  $R^\circ-X'-C(X)$ -,  $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec  $R^\circ$ ,  $X$ ,  $X'$  et  $X''$  tels que définis précédemment, préférentiellement  $R^\circ$  représente un groupement  $(C_1-C_8)$ alkyle ;
  - cycloalkyle ; notamment cyclohexyle ;
  - $Z$ , représente un groupement choisi parmi hydroxyle et  $NR'_{28}R'_{29}$  avec  $R'_{28}$  et
  - 15  $R'_{29}$ , identiques ou différents, représentent les même atomes ou groupements que  $R_{28}$  et  $R_{29}$  tels que définis précédemment ;

étant entendu que :

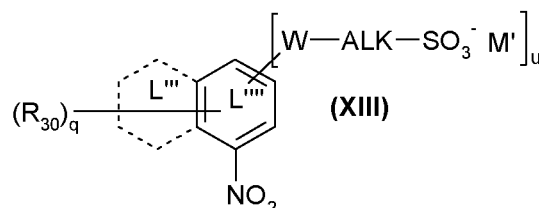
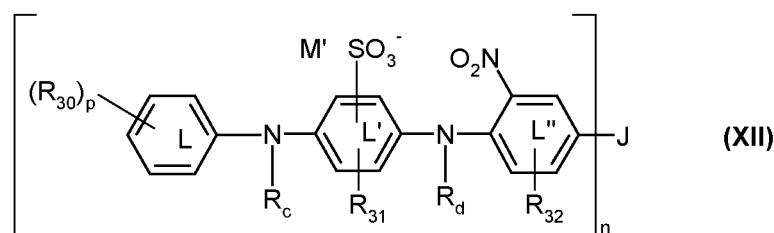
- le chromophore **(X)** ou **(XI)** comprend au moins un radical sulfonate  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  ou un radical carboxylate  $-C(O)O^-$ ,  $M^+$ ; préférentiellement sulfonate de sodium ;
- 20 - le chromophore **(X)** ou **(XI)** est relié au reste de la molécule de formule **(I)** par un des groupes benzo G, ou H d'antraquinone auquel cas un des substituants  $R_{22}$  à  $R_{27}$ ,  $Z$  ou  $Z'$  est absent et l'atome de carbone d'un desdits benzo G, ou H où ledit substituant est absent, est relié à  $X'$  si  $p = 1$  ou  $C_{sat}$  si  $p = 0$ .

A titre d'exemple de chromophores de formule **(X)** issus de colorants on peut

25 citer : Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43, Mordant Red 3 ;


et à titre d'exemple de chromophores de formule **(XI)** issus de colorants on peut citer : Acid Black 48 ;

30 d) les chromophores nitrés de formule **(XII)**, ou **(XIII)** :



formules (XII) et (XIII) dans lesquelles :

- 5     ▪  $R_{30}$ ,  $R_{31}$  et  $R_{32}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
  - $(C_1-C_8)$ alkyle ;
  - $(C_1-C_8)$ alcoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyles,  $(C_1-C_8)$ alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyles ;
  - 10    - hydroxyle, mercapto ;
  - nitro, nitroso ;
  - polyhalogéno $(C_1-C_8)$ alkyle ;
  - $R^\circ-C(X)-X'$ -,  $R^\circ-X'-C(X)$ -,  $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec  $R^\circ$  ;  $X$ ,  $X'$  et  $X''$  tels que définis précédemment ;
  - 15    -  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
  - $(O)CO^-$ -,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
  - (di) $(C_1-C_8)$ (alkyl)amino ;
  - (di)(hydroxy $(C_1-C_8)$ alkyl)amino ;
  - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ;
  - 20    particulièrement  $R_{30}$ ,  $R_{31}$  et  $R_{32}$  représentent un atome d'hydrogène ;
  - $R_c$  et  $R_d$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
  - $W$  est tel que défini précédemment ;  $W$  représente particulièrement un groupement  $-NH-$  ;
  - 25    ▪  $ALK$  représente un groupement alkylène divalent, linéaire ou ramifié, en  $C_1-C_8$  ; particulièrement  $ALK$  représente un groupement  $-CH_2-CH_2-$  ;

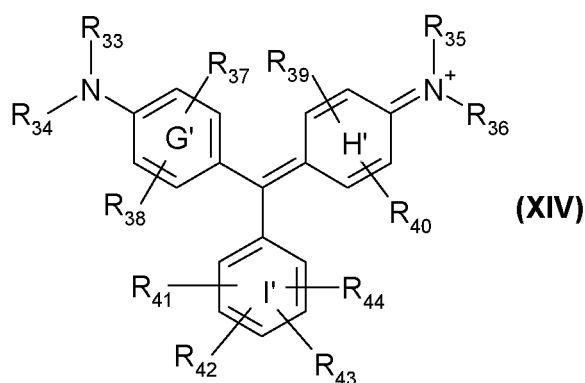
- **n** vaut 1 ou 2 ;
- **p** représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;
- **q** représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4 ;
- **u** vaut 0 ou 1 ;
- 5    ▪ lorsque **n** vaut 1, **J** représente un groupement nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro ;
- lorsque **n** vaut 2, **J** représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent  $-S(O)_m-$  avec **m** représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement **J** représente un radical  $-SO_2-$  ;
- 10    ▪ **M'** représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique organique ou minéral ;
-  présent ou absent représente un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement  $R_{30}$  tel que défini précédemment ;

15 étant entendu que :

- le chromophore **(XII)** ou **(XIII)** comprend au moins un radical sulfonate  $(O)_2S(O^-)-$ ,  $M^+$  ou un radical carboxylate  $-C(O)O^-$ ,  $M^+$ ; préférentiellement sulfonate de sodium ;
- le chromophore **(XII)** ou **(XIII)** est relié au reste de la molécule de formule **(I)** par un des cycles **L**, **L'**, **L''**, **L'''** ou **L''''**, auquel cas un des substituants est absent et l'atome
- 20 de carbone d'un des cycles où ledit substituant est absent, est relié à **X'** si **p** = 1 ou **C<sub>sat</sub>** si **p** = 0.

A titre d'exemple de chromophores de formule **(XII)** issus de colorants on peut citer : Acid Brown 13 ; Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de chromophores de formule **(XIII)** issus de colorants on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide 2(4'-N,N(2''-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique, Acide 4-β-hydroxy-éthylamino-3-nitrobenzène sulfonique;

e) les chromophores triarylméthanes de formule **(XIV)**:



formule (XIV) dans laquelle :

- 5       ▪ **R<sub>33</sub>, R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub> et R<sub>36</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, aryle éventuellement substitué et aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué ; particulièrement un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle et benzyle éventuellement substitué par un groupement (O)<sub>m</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> et m tels que définis précédemment ;
- 10       ▪ **R<sub>37</sub>, R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub>, R<sub>41</sub>, R<sub>42</sub>, R<sub>43</sub> et R<sub>44</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :
 
  - 15       - (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle ;
  - (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylthio ;
  - (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino ;
  - hydroxyle, mercapto ;
  - nitro, nitroso ;
  - 20       - R<sup>o</sup>-C(X)-X', R<sup>o</sup>-X'-C(X)-, R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- avec R<sup>o</sup> représentant un atome d'hydrogène, un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle ;
  - (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique organique ou minéral ;
  - (O)CO<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> avec M<sup>+</sup> tel que défini précédemment ;
  - ou alors deux groupements contigus **R<sub>41</sub>** avec **R<sub>42</sub>** ou **R<sub>42</sub>** avec **R<sub>43</sub>** ou **R<sub>43</sub>** avec **R<sub>44</sub>** forment ensemble un groupement fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi i)
 

25       nitro ; ii) nitroso ; iii) (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> ; iv) hydroxyle ; v) mercapto ; vi) (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino ; vii) R<sup>o</sup>-C(X)-X' ; viii) R<sup>o</sup>-X'-C(X)- ; ix) R<sup>o</sup>-X'-C(X)-X''- ; avec M<sup>+</sup>, R<sup>o</sup>, X, X', X'' tels que définis précédemment ;

particulièrement  $R_{37}$  à  $R_{40}$  représentent un atome d'hydrogène, et  $R_{41}$  à  $R_{44}$ , identiques ou différents représentent un groupement hydroxyle ou  $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$ ; et lorsque  $R_{43}$  avec  $R_{44}$  forment ensemble un groupement benzo, il est substitué préférentiellement par un groupement  $(O)_2S(O^-)$  ;

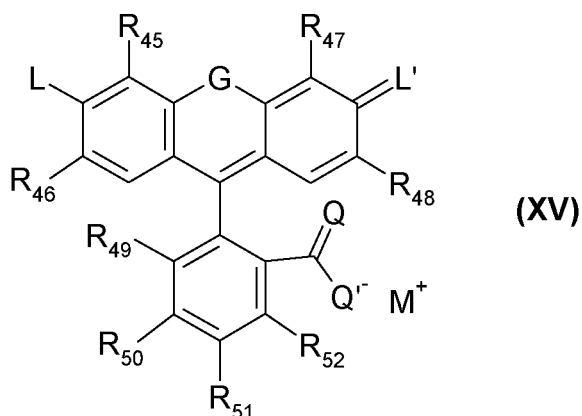
5 étant entendu que :

- le chromophore **(XIV)** comprend au moins un des cycles G', H', ou I' contenant au moins un radical sulfonate  $(O)_2S(O^-)$  ou un radical carboxylate  $-C(O)O^-$  ; préférentiellement sulfonate ;
- le chromophore **(XIV)** est relié au reste de la molécule de formule **(I)** par un des cycles G', H', ou I', auquel cas un des substituants est absent et l'atome de carbone d'un des cycles où ledit substituant est absent, est relié à  $X'$  si  $p = 1$  ou  $C_{sat}$  si  $p = 0$  ;

A titre d'exemple de chromophores de formule **(XIV)** issus de colorants on peut citer : Acid Blue 1 ; Acid Blue 3 ; Acid Blue 7, Acid Blue 9 ; Acid Violet 49 ; Acid Green

15 50 ;

f) les chromophores anioniques dérivés du xanthène de formule **(XV)**:



formule **(XV)** dans laquelle :

- $R_{45}$ ,  $R_{46}$ ,  $R_{47}$  et  $R_{48}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène ;
- $R_{49}$ ,  $R_{50}$ ,  $R_{51}$  et  $R_{52}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :
  - $(C_1-C_8)$ alkyle ;
  - $(C_1-C_8)$ alcoxy,  $(C_1-C_8)$ alkylthio ;
  - hydroxyle, mercapto ;
  - nitro, nitroso ;

20

25

- $(O)_2S(O)^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique organique ou minéral ;
- $(O)CO^-$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;

particulièrement  $R_{53}$ ,  $R_{54}$ ,  $R_{55}$  et  $R_{48}$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ;

5

- **G** représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement  $NR_e$  avec  $R_e$  tel que défini précédemment ; particulièrement **G** représente un atome d'oxygène ;

10

- **L** représente un alcoolate  $O^-$ ,  $M^+$  ; un thioalcoolate  $S^-$ ,  $M^+$  ou un groupement  $NR_f$ , avec  $R_f$  représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_8)$ alkyle, et  $M^+$  tel que défini précédemment ;  $M^+$  est particulièrement du sodium ou du potassium ;

15

- **L'** représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement ammonium :  $N^+R_fR_g$ , avec  $R_f$  et  $R_g$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupement  $(C_1-C_8)$ alkyle, aryle éventuellement substitué ; **L'** représente particulièrement un atome d'oxygène ou un groupement phénylamino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements  $(C_1-C_8)$ alkyle ou  $(O)_mS(O)^-$ ,  $M^+$  avec  $m$  et  $M^+$  tels que défini précédemment ;

20

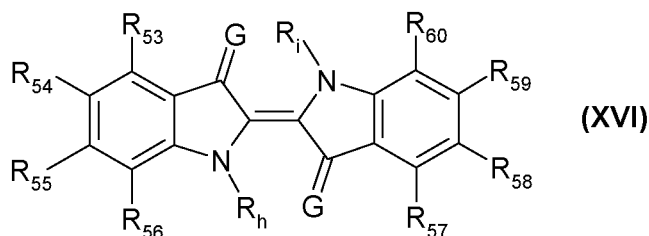
- **Q** et **Q'**, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ; particulièrement **Q** et **Q'** représentent un atome d'oxygène ;
- **M<sup>+</sup>** est tel que défini précédemment ;

étant entendu que le chromophore **(XV)** est relié au reste de la molécule de formule **(I)** par un des cycles, auquel cas un des substituants  $R_{45}$ ,  $R_{46}$ ,  $R_{47}$ ,  $R_{48}$ ,  $R_{49}$ ,  $R_{50}$ ,  $R_{51}$  ou  $R_{52}$  est absent et l'atome de carbone d'un des cycles où ledit substituant est absent, est relié à **X'** si  $p = 1$  ou  $C_{sat}$  si  $p = 0$  ;

25

A titre d'exemple de chromophores de formule **(XV)** issus de colorants on peut citer: Acid Yellow 73 ; Acid Red 51 ; Acid Red 87 ; Acid Red 92 ; Acid Red 95 ; Acid Violet 9 ;

g) les chromophores anioniques dérivés d'indole de formule **(XVI)**:



30

formule **(XVI)** dans laquelle :

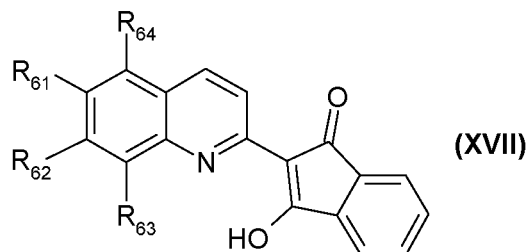
- $R_{53}$ ,  $R_{54}$ ,  $R_{55}$ ,  $R_{56}$ ,  $R_{57}$ ,  $R_{58}$ ,  $R_{59}$  et  $R_{60}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :
  - $(C_1-C_8)$ alkyle ;
  - $(C_1-C_8)$ alcoxy,  $(C_1-C_8)$ alkylthio ;
  - 5 - hydroxyle, mercapto ;
  - nitro, nitroso ;
  - $R^\circ-C(X)-X'$ -,  $R^\circ-X'-C(X)$ -,  $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec  $R^\circ$  représentant un atome d'hydrogène, un groupement  $(C_1-C_8)$ alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R
  - 10 -  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  avec  $M^+$  représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique organique ou minéral ;
  - $(O)C(O^-)$ -,  $M^+$  avec  $M^+$  tel que défini précédemment ;
- **G** représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement  $NR_e$  avec  $R_e$  tel que défini précédemment ; particulièrement **G** représente un atome d'oxygène ;
- 15 ▪  $R_i$  et  $R_h$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_8)$ alkyle ;

étant entendu que :

- 20 - le chromophore **(XVI)** comprend au moins un radical sulfonate  $(O)_2S(O^-)$ -,  $M^+$  ou un radical carboxylate  $-C(O)O^-$ ,  $M^+$  ; préférentiellement sulfonate de sodium ;
- le chromophore **(XVI)** est relié au reste de la molécule de formule **(I)** par un des cycles, auquel cas un des substituants  $R_{53}$ ,  $R_{54}$ ,  $R_{55}$ ,  $R_{56}$ ,  $R_{57}$ ,  $R_{58}$ ,  $R_{59}$  ou  $R_{60}$  est absent et l'atome de carbone d'un des cycles où ledit substituant est absent, est relié
- 25 à **X'** si  $p = 1$  ou  $C_{sat}$  si  $p = 0$  ;

A titre d'exemple de colorants de formule **(XVI)** on peut citer : Acid Blue 74.

h) les chromophores anioniques dérivés de quinoléine de formule **(XVII)**:



formule **(XVII)** dans laquelle :

- $R_{61}$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupement ( $C_1$ - $C_8$ )alkyle ;
  - $R_{62}$ ,  $R_{63}$ , et  $R_{64}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement  $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique organique ou minéral ;
  - 5       ou alors  $R_{61}$  avec  $R_{62}$ , ou  $R_{61}$  avec  $R_{64}$ , forment ensemble un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement  $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  avec  $M^+$  représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique organique ou minéral ;
- 10 étant entendu que :
- le chromophore (XVII) comprend au moins un radical sulfonate  $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  préférentiellement sulfonate de sodium ;
  - le chromophore (XVII) est relié au reste de la molécule de formule (I) par un des cycles, auquel cas un des substituants  $R_{61}$ ,  $R_{62}$ ,  $R_{63}$ , ou  $R_{64}$  est absent et l'atome de
  - 15 carbone d'un des cycles où ledit substituant est absent, est relié à  $X'$  si  $p = 1$  ou  $C_{sat}$  si  $p = 0$  ;

A titre d'exemple de chromophores de formule (XVII) issus de colorants on peut citer: Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.

20 La plupart de ces colorants sont décrits en particulier dans le Color Index publié par The Society of Dyers and Colorists, P.O. Box 244, Perkin House, 82 Grattan Road, Bradford, Yorkshire, BD1 2JBN England.

Les colorants anioniques plus particulièrement préférés sont les colorants désignés dans le Color Index sous le code C.I. 58005 (sel monosodique de l'acide 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone-3-sulfonique), C.I. 60730 (sel monosodique de l'acide 2-  
 25 [(9,10-dihydro-4-hydroxy-9,10-dioxo-1-anthracényl)-amino]-5-méthyl-benzène sulfonique), C.I. 15510 (sel monosodique de l'acide 4-[(2-hydroxy-1-naphtalényl)-azo]-benzène sulfonique), C.I. 15985 (sel disodique de l'acide 6-hydroxy-5-[(4-sulfophényl)-azo]-2-naphtalène sulfonique), C.I. 17200 (sel disodique de l'acide 5-amino-4-hydroxy-3-(phénylazo)-2,7-naphtalène disulfonique), C.I. 20470 (sel disodique de l'acide 1-  
 30 amino-2-(4'-nitrophénylazo)-7-phénylazo-8-hydroxy-3,6-naphtalène disulfonique), C.I. 42090 (sel disodique du N-éthyl-N-[4-[[4-[éthyl[3-sulfophényl]-méthyl]-amino]-phényl]](2-sulfophényl)-méthylène]-2,5-cyclohexadien-1-ylidène]-3-sulfobenzenemethanaminium hydroxyde, sel interne), C.I. 61570 ( sel disodique de l'acide  
 35 2,2'-[(9,10-dihydro-9,10-dioxo-1,4-anthracènediyl)-diimino]-bis-[5-méthyl]-benzène sulfonique.

On peut également utiliser les chromophores correspondant aux formes mésomères, tautomères, des structures (III) à (XVII).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le chromophore anionique A est choisi parmi les (poly)azoïques tels que les (di)azoïques, les anthraquinones, les naphthoquinones, les triarylméthane, les nitrés, les dérivés de quinoleines et d'indoles anioniques i.e. il ne contient pas de dérivé de xantène. Particulièrement A n'est pas un chromophore anionique issu de fluoresceine, plus particulièrement A n'est pas un chromophore anionique issu de dérivé de xantène de formule (XV) tel que défini précédemment.

Le radical A de la formule (I) peut contenir un ou plusieurs chromophores colorés fluorescents, identiques ou différents.

### 1.2. Chromophore coloré fluorescent A :

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention A est un chromophore coloré et fluorescent.

Par « chromophore coloré et fluorescent » il n'est pas entendu les chromophores « d'azurants optiques » ou de « optical brighteners », ou tout autres composés fluorescents mais incolores i.e. qui n'absorbent pas dans le spectre du visible (voir "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", chapitres « Fluorescent Dyes » et « Optical Brighteners », 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & co. KGaA, Weinheim 10.1002/143560007.a18\_153 ; et 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & co. KGaA, Weinheim 10.1002/143560007.a11\_279)

A titre de chromophores colorés fluorescents utiles dans la présente invention, on peut citer les radicaux issus des colorants acridines, acridones, azlactones, benzantrones, benzimidazoles, benzimidazolones, benzindoles, benzoxazoles, benzopyranes, benzothiazoles, coumarines, difluoro{2-[(2H-pyrrol-2-ylidène-kN)méthyl]-1H-pyrrolato-kN}bores (BODIPY ®), dipyrinones, dicétopyrrolopyrroles, fluorindines, (poly)méthines (notamment cyanines et styryles/hémicyanines), naphthalimides, naphthanilides, naphthylamine (comme les dansyles), naphtolactame, oxadiazoles, oxazines, périlones, périnones, pérylènes, polyènes/caroténoïdes, squaranes, stilbènes, xanthènes, thioxanthènes, et thiazines.

On peut également citer les colorants fluorescents décrits dans les documents EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954 et ceux listés dans l'encyclopédie "The chemistry of synthetic dye" de K. VENKATARAMAN, 1952, Academic press vol 1 à 7, dans l'encyclopédie "Kirk Othmer"

"*Chemical technology*", chapitre "Dyes and Dye Intermediate", 1993, Wiley and sons, et dans divers chapitres de l'encyclopédie "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry*" 7th édition, Wiley, and sons, notamment dans "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry*" chapitre « Fluorescent Dyes », 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & co. KGaA, Weinheim 10.1002/143560007.a11\_279 ; dans *The Handbook — A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, 10th Ed Molecular Probes/Invitrogen – Oregon 2005 diffusé par Internet ou dans les éditions précédentes imprimées.

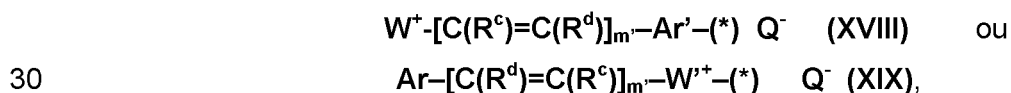
De préférence, les chromophores sont choisis parmi ceux issus de colorants de type coumarines, (poly)méthines notamment cyanines et styryles/hémicyanines dyes, et naphthalimides.

Selon une variante, le radical **A** de la formule **(I)** contient au moins un radical cationique porté par, ou inclus dans, au moins un des chromophores.

De préférence, le radical cationique est un ammonium quaternaire, plus préférentiellement la charge cationique est endocyclique.

Ces radicaux cationiques sont par exemple un radical cationique à charge exocyclique (di/tri)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylammonium, ou à charge endocyclique acridinium, benzimidazolium, benzobistriazolium, benzopyrazolium, benzopyridinium, benzoquinolium, benzothiazolium, benzotriazolium, benzoxazolium, bi-pyridinium, bis-tétrazolium, dihydrothiazolium, imidazopyridinium, imidazolium, indolium, isoquinolium, naphthoimidazolium, naphthooxazolium, naphthopyrazolium, oxadiazolium, oxazolium, oxazolopyridinium, oxonium, phénazinium, phénooxazolium, pyrazinium, pyrazolium, pyrazoyltriazolium, pyridinium, pyridinoimidazolium, pyrrolium, pyrylium, quinolium, tétrazolium, thiadiazolium, thiazolium, thiazolopyridinium, thiazoylimidazolium, thiopyrylium, triazolium ou xanthylium.

Selon une variante préférée de l'invention, le chromophore coloré fluorescent est cationique comprenant au moins un radical ammonium quaternaire tels que les polyméthines de formule **(XVIII)** et **(XIX)** suivantes :



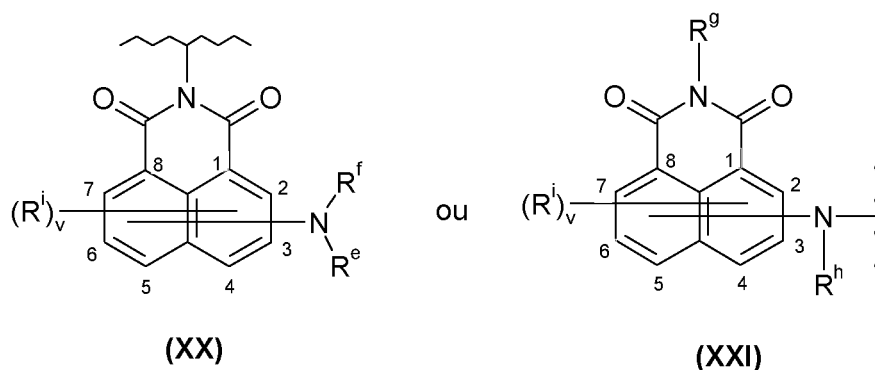
Formules **(XVIII)** ou **(XIX)** avec :

- **W<sup>+</sup>** représentant un groupement hétérocyclique ou hétéroaryle cationique, particulièrement comprenant un ammonium quaternaire éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupement hydroxyles ;

- $W'^+$  représentant un radical bivalent hétérocyclique ou hétéroaryle tel que défini pour  $W^+$  ;
- $Ar$  représentant un groupement aryle tel que phényle ou naphthyle, éventuellement substitués préférentiellement par i) un ou plusieurs atomes d'halogène, tel que le chlore, fluor ; ii) un ou plusieurs groupements ( $C_1-C_8$ )alkyle, de préférence en  $C_1-C_4$  tel que méthyle; iii) un ou plusieurs groupements hydroxyle ; iv) un ou plusieurs groupements ( $C_1-C_8$ )alcoxy tel que méthoxy ; v) un ou plusieurs groupements hydroxy( $C_1-C_8$ )alkyle tel que hydroxyéthyle, vi) un ou plusieurs groupements amino ou (di)( $C_1-C_8$ )alkylamino, de préférence avec la partie alkyle en  $C_1-C_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle tels que (di)hydroxyéthylamino, vii) par un ou plusieurs groupements acylamino ; viii) un ou plusieurs groupements hétérocycloalkyle tels que pypérazinyle, pypéridinyle ou hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons tels que pyrrolidinyle, pyridinyle et imidazolinyne ;
- $Ar'$  est un radical bivalent aryle tel que défini pour  $Ar$  ;
- $m'$  représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4, particulièrement  $m$  vaut 1 ou 2 ; plus préférentiellement 1 ;
- $R^c$ ,  $R^d$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1-C_8$ )alkyle éventuellement substitué, préférentiellement en  $C_1-C_4$ , ou alors  $R^c$  contigu à  $W$  ou  $W'$  et/ou  $R^d$  contigu à  $Ar$  ou  $Ar'$  forment avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle, particulièrement  $R^c$  est contigu à  $W^+$  ou  $W'^+$  et forme un (hétéro)cycloalkyle tel que cyclohexyle
- $Q^-$  est un contre-ion anionique organique ou minéral tel que défini précédemment ;
- (\*) représente la partie du chromophore reliée au reste de la formule (I) par  $X'$  si  $p = 1$  ou  $C_{sat}$  si  $p = 0$ .

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les colorants de formule (I) possèdent un chromophore **A** qui n'est pas un chromophore anionique issu de fluoresceine, plus particulièrement **A** n'est pas un chromophore anionique issu de dérivé de xantène de formule (XV) tel que défini précédemment.

Selon une autre variante le colorant de formule (I) est un colorant fluorescent quaternisé ou quaternisable tel que, dans la formule (I) **A** représente un radical naphthalimidyle porteur éventuellement d'une charge cationique exocyclique de formule (XX) ou (XXI):



formules (XX) et (XXI) dans lesquelles :

- $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$ , et  $R^h$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_6$  éventuellement substitué préférentiellement par un groupe di( $C_1-C_6$ )alkylamino ou tri( $C_1-C_6$ )alkylammonium,  $M^-$  avec  $M^-$  représentant un contre-ion anionique organique ou minéral, triméthylammonium,  $M^-$  ;

- représentant la liaison qui relie le radical naphthalimidyle au reste de la molécule par X, si  $p = 1$  ou alors par  $C_{sat}$  si  $p = 0$  ;

- $R^i$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement (di)( $C_1-C_4$ )(alkyl)amino, cyano, carboxy, hydroxyle, trifluorométhyle, un radical acylamino, ( $C_1-C_4$ )alcoxy, (poly)hydroxy( $C_2-C_6$ )alcoxy, ( $C_1-C_4$ )alkylcarbonyloxy ( $C_1-C_4$ )alcoxy-carbonyle, ( $C_1-C_4$ )alkylcarbonylamino, un radical acylamino, carbamoyle, ( $C_1-C_4$ )alkylsulfonylamino, un radical amino-sulfonyle, ou un radical ( $C_1-C_{16}$ )alkyle éventuellement substitué par un groupement choisi parmi ( $C_1-C_6$ )alcoxy, hydroxyle, cyano, carboxy, (di)( $C_1-C_4$ )(alkyl)amino, 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 ;

- $v$  représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ; préférentiellement  $v$  vaut 5,  $R^i$  représente un atome d'hydrogène ;  $R^e$  et  $R^g$  représentent un groupement alkyle en  $C_1-C_6$  substitué par un groupe di( $C_1-C_6$ )alkylamino ou tri( $C_1-C_6$ )alkylammonium,  $M^-$  ;  $R^f$ ,  $R^h$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_6$  ; et le groupe amino  $R^fR^eN-$  ou  $-N(R^h)-$  se trouve en position 4 ou 5 du radical naphthalimidyle.

De préférence **A** représente un chromophore de formule **(XIX)**.

De préférence, **W<sup>+</sup>** ou **W<sup>+</sup>** est un imidazolium, pyridinium, benzimidazolium, pyrazolium, benzothiazolium et quinolinium éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle, identiques ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

5 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention **A** représente le chromophore **(XIX)** tel que défini précédemment avec **m'** = 1, **Ar** représentant un groupe phényle substitué en para du groupe styryle -C(R<sup>d</sup>)=C(R<sup>c</sup>)- par un groupe (di)(hydroxy)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)amino tel que dihydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, et **W<sup>+</sup>** représentant un groupe imidazolium ou pyridinium, préférentiellement ortho ou para  
10 pyridinium.

### 1.2. C<sub>sat</sub>:

Comme indiqué auparavant, dans la formule **(I)**, C<sub>sat</sub>, représente une chaîne divalente alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée,  
15 éventuellement cyclique. A titre de substituant, on peut citer les groupements amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino, ou le groupement R<sup>a</sup>-Z<sup>a</sup>-C(Z<sup>b</sup>)- (dans laquelle Z<sup>a</sup>, Z<sup>b</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe NR<sup>av</sup>, et R<sup>a</sup>, représente un métal alcalin, un atome d'hydrogène, ou un groupement C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyle et R<sup>av</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupement  
20 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyle).

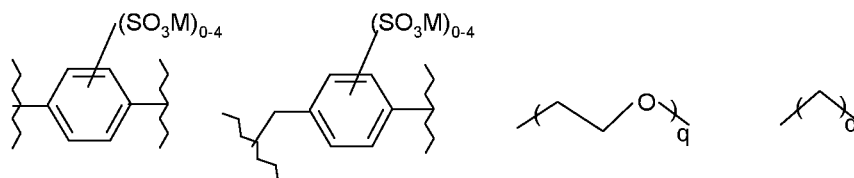
De préférence, dans le cas des formules **(I)**, C<sub>sat</sub> représente une chaîne -(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>k</sub>- avec k représentant un entier compris inclusivement entre 1 et 10, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alcoxy, hydroxyle, cyano, carboxy, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, lesdits  
25 radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote; préférentiellement R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, sont des atomes d'hydrogène ou un groupement amino; plus préférentiellement R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, représentent un atome d'hydrogène formant ainsi un chaîne alkylène -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- avec k' entier,  
30 compris inclusivement entre 1 et 8. Plus particulièrement k' vaut 1, 2 ou 3.

### 1.3. X:

Conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, dans la formule **(I)**, précitées, lorsque p est égal à 1, le radical **X**, représente la séquence

suivante :  $-(T)_t-(Z)_z-(T')_{t'}$ - ladite séquence étant reliée dans les formules (I), comme suit :  $-C_{sat}-(T')_{t'}$ - $(Z)_z$ - $(T)_t$ -A ; séquence dans laquelle :

- T et T', identiques ou différents, représentent un radical bivalent choisis parmi :  $-S(O)_2-$  ;  $-O-$  ;  $-S-$  ;  $-N(R)-$  ;  $-N^+(R)(R^o)-$ ,  $Q^-$  ;  $-C(O)-$  ; avec R, R<sup>o</sup>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle et Q<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique organique ou minéral ; et un radical hétérocycloalkyle ou hétéroaryle, cationique ou non, préférentiellement monocyclique, contenant préférentiellement deux hétéroatomes (plus préférentiellement deux atomes d'azote) et comportant préférentiellement de 5 à 7 chaînons, plus préférentiellement imidazolium, pipérazinyle ou pipéridinyle,;
    - préférentiellement T et T' représentent un radical choisi parmi  $-O-$ ,  $-N(R)-$ ,  $-C(O)-$ , avec R choisi parmi un atome hydrogène, et un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;
  - les indices t et t', identiques ou différents, valent 0 ou 1 ;
  - Z représente :
    - $-(CR_1R_2)_m-$  avec m entier compris inclusivement entre 1 et 8 et R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy, hydroxyle, cyano, carboxy, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote tel que morpholino ou pipéridino, particulièrement R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un atome d'hydrogène ;
    - $-(CH_2CH_2O)_q-$  ou  $-(OCH_2CH_2)_q-$  dans lesquelles q est un entier compris inclusivement entre 1 et 15 préférentiellement entre 1 et 6, ou
    - un radical bivalent arylène, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaryle ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle dont le radical aryle est de préférence en C<sub>6</sub>, étant éventuellement substitué par au moins un groupement SO<sub>3</sub>M avec M représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupement ammonium ammonium substitué par un ou plusieurs radicaux (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, identiques ou non, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement hydroxyles ;
  - z vaut 0 ou 1.
- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, Z représente un groupement divalent choisi parmi :



avec  $q$  représentant un entier compris inclusivement entre 1 et 6, et  $M$  représentant un contre ion cationique organique ou minéral.

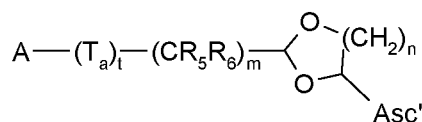
5 1.4. Asc - radical dérivé de l'acide ascorbique :

Le radical **Asc** dérivé de l'acide ascorbique du colorant de formule (I) représente un radical ascorbyle et déhydroascorbyle choisi parmi les formules (II-1) à (II-3) telles que définies précédemment.

Particulièrement, le radical dérivé de l'acide ascorbique **Asc** est choisi parmi les  
10 formules (II-1) et (II-2) préférentiellement (II-1). Plus particulièrement **Asc** est tel que  $R_2$  et  $R_3$  ou  $R_3$  et  $R_4$  représentent un atome d'hydrogène. Selon un mode de réalisation particulier **Asc** est tel que  $R_1$  représente un atome d'hydrogène.

1.5. Colorants préférés de formule (I):

15 Selon une variante préférée les colorants de formule (I) sont tels qu'ils répondent à la formule (I') :



(I')

formule (I') dans laquelle :

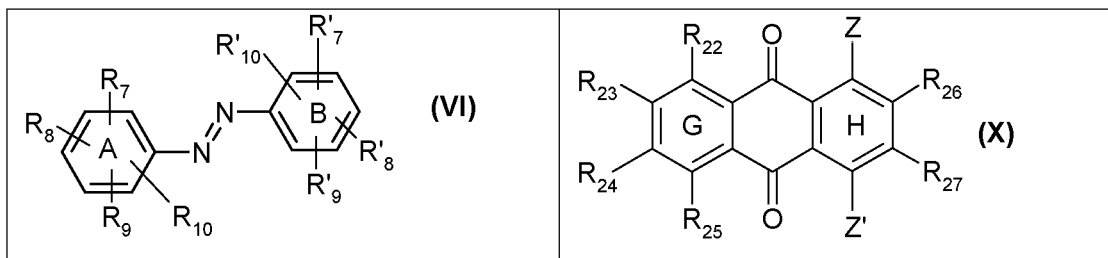
- 20 - **Asc'** représente un radical dérivé d'acide ascorbique de formule (II-1) à (II-3) tels que défini précédemment, de préférence (II-1) ;  
 -  $m$  représente un entier compris inclusivement entre 1 et 8 et  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;  
 -  $n$  vaut 1 ou 2, de préférence 1 ;  
 25 - **A** représente :  
 a) soit un chromophore cationique choisi parmi les formules suivantes :

Hét <sup>+</sup> -C(R <sup>a</sup> )=N-N(R <sup>b</sup> )-Ar, Q <sup>-</sup> (III)	Hét <sup>+</sup> -N(R <sup>a</sup> )-N=C(R <sup>b</sup> )-Ar, Q <sup>-</sup> (III')

Hét <sup>+</sup> -N=N-Ar, Q <sup>-</sup> (IV)	Ar <sup>+</sup> -N=N-Ar'', Q <sup>-</sup> (IV')
W <sup>+</sup> -[C(R <sup>c</sup> )=C(R <sup>d</sup> )] <sub>m</sub> -Ar'-(*) Q <sup>-</sup> (XVIII)	Ar-[C(R <sup>d</sup> )=C(R <sup>c</sup> )] <sub>m</sub> -W <sup>+</sup> -(*) Q <sup>-</sup> (XIX),

avec les formules (III), (III'), (IV), (IV'), (XVIII) et (XIX) telles que définies précédemment ;

b) soit un chromophore anionique choisi parmi les formules suivantes :



avec les formules (VI), et (X) telles que définies précédemment ;

5 - t vaut 0 ou 1, et

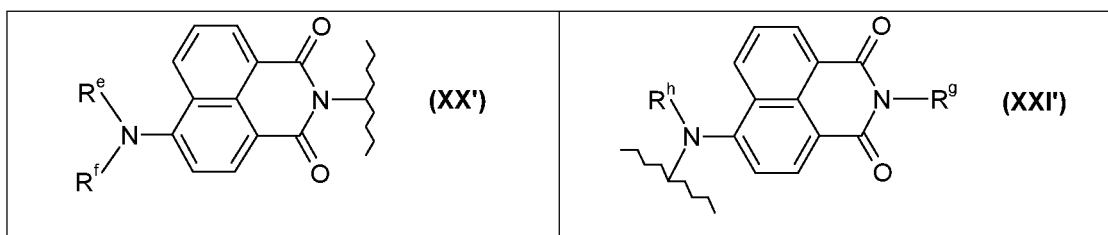
- T<sub>a</sub>, représente un radical choisi parmi -S(O)<sub>2</sub>-, -O-, -S-, -N(R)-, -N<sup>+</sup>(R)(R<sup>o</sup>)- M<sup>-</sup>, -C(O)-, avec R, R<sup>o</sup>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ; ou un aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, et M<sup>-</sup> représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel que halogénure ;

10

préférentiellement t vaut 1, T<sub>a</sub> représente un groupement -N(R)- ; et plus particulièrement T<sub>a</sub> est en position para sur Ar ou Ar' par rapport à la partie hydrazono de (III) ou (III') ou de la partie polyméthine -[C(R<sup>c</sup>)=C(R<sup>d</sup>)]<sub>m</sub>- de (IV), (XVIII), ou (XIX), est en position para sur les cycle A ou B par rapport à la partie azoïque de (VI) ou alors se trouve à la place de Z ou Z' sur le chromophore (X) ;

15

c) soit un chromophore naphthalimide neutre ou cationique choisi parmi les formules suivantes



avec R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup> et R<sup>h</sup> tels que définis dans les formules (XX) et (XXI) précédentes.

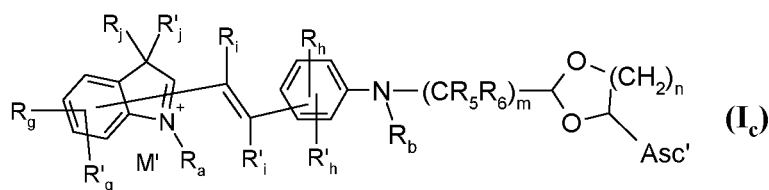
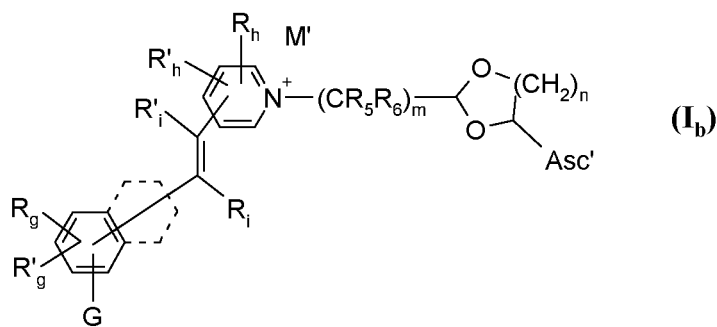
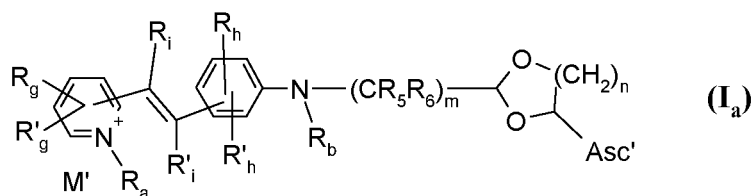
De préférence A représente un chromophore de formule (XIX).

20

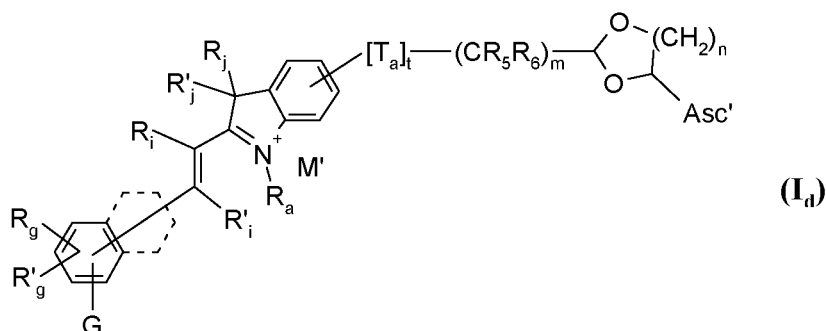
Selon un mode particulièrement intéressant de l'invention, le radical Het<sup>+</sup>, W<sup>+</sup>, ou W<sup>+</sup>, est un groupement choisi parmi imidazolium, pyridinium, benzopyridinium, benzimidazolium, quinolinium, indolinium et pyrazolium, éventuellement substitués

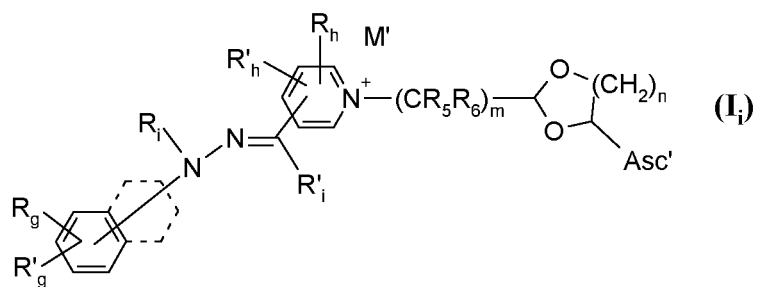
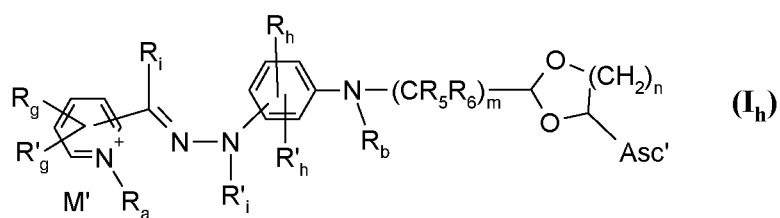
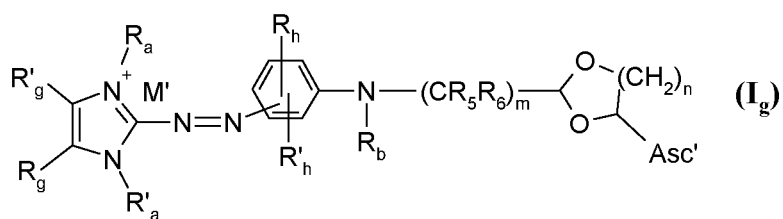
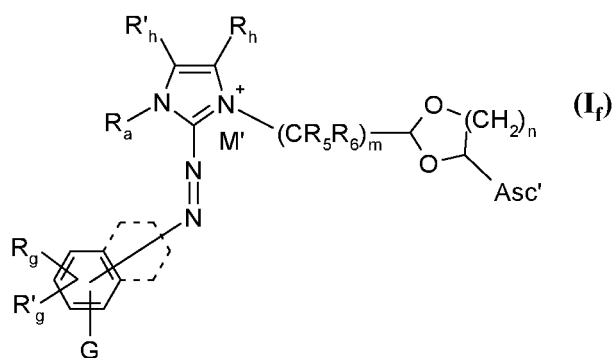
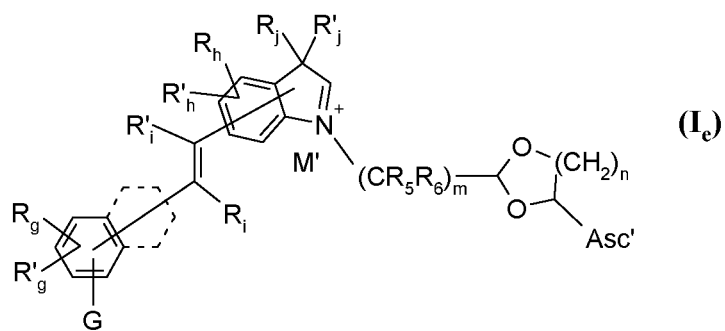
préférentiellement par un ou plusieurs radicaux alkyles, identiques ou non, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Plus particulièrement **Het**<sup>+</sup>, **W**<sup>+</sup> ou **W'**<sup>+</sup>, est choisi parmi les groupements pyridinium, imidazolium et indolinium éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyles, identiques ou non, tel que méthyle.

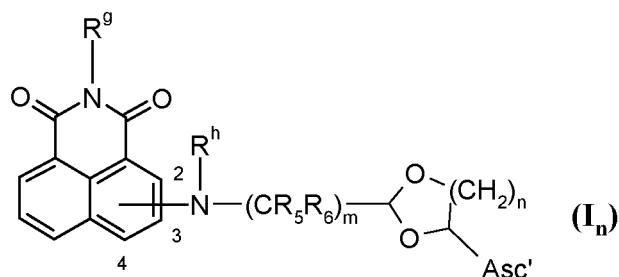
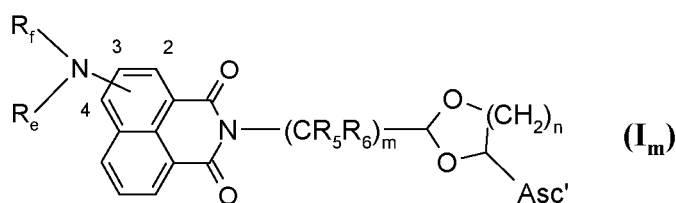
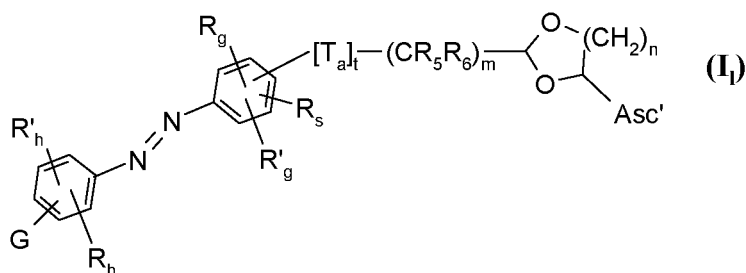
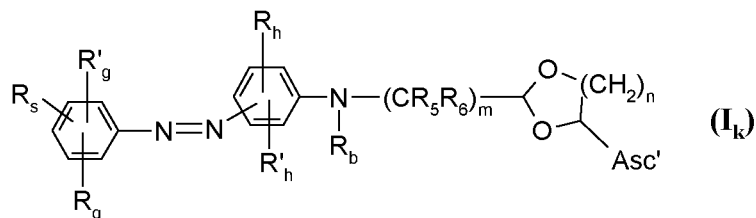
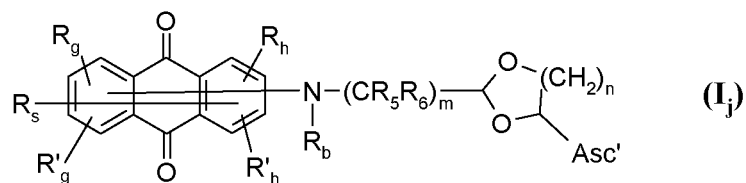
- 5 Selon un mode particulièrement avantageux de l'invention **Ar** est un phényle éventuellement substitué, **Ar'** est un phénylène éventuellement substitué et **Ar**<sup>+</sup> est un phényle ou naphthyle éventuellement substitué à charge cationique exocyclique tri(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylammonium, M<sup>-</sup> avec M<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique organique ou minéral, tel que triméthyl ammonium.
- 10 Plus préférentiellement, le colorant à groupement dérivé d'acide ascorbique est un colorant choisi parmi les composés de formule (I<sub>a</sub>) à (I<sub>n</sub>) suivants :



15







5

ainsi que leurs sels d'acide organique ou minéral, isomères optiques, isomères géométriques, tautomères et les solvates tels que hydrates ;  
formules (I<sub>a</sub>) à (I<sub>n</sub>) dans lesquelles :

- 10
- **Asc'** représente un radical dérivé d'acide ascorbique de formule (II-1) à (II-3) tels que défini précédemment, particulièrement (II-1) ;
  - **G** représente un groupement -NR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>, ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy ; préférentiellement préférentiellement positionné en para du groupement styryle, azoïque ou de l'hydrazono ;
  - **R<sub>a</sub>** et **R'<sub>a</sub>**, identique ou différents, représentent un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle


éventuellement substitué ; préférentiellement  $R_a$  représente un groupement ( $C_1$ - $C_3$ )alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle, préférentiellement non substitué, tel que méthyle ;

- 5
- $R_b$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement  $C_1$ - $C_6$  alkyle éventuellement substitué ; préférentiellement non substitué, tel que méthyle
- 10
- $R_c$  et  $R_d$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement aryl( $C_1$ - $C_4$ )alkyle, ( $C_1$ - $C_6$ )alcoxy ou un groupement ( $C_1$ - $C_6$ )alkyle éventuellement substitué ;  $R_c$  et  $R_d$  représentent préférentiellement un atome d'hydrogène, ou un groupement ( $C_1$ - $C_3$ )alkyle éventuellement substitué par i) un groupement hydroxyle, ii) amino, iii) (di)( $C_1$ - $C_3$ )alkylamino, ou iv) ammonium quaternaire  $(R'')(R''')(R''''N^+$ ,  $Q^-$  avec  $Q^-$  étant un contre-ion anionique organique ou minéral ;
- 15
- ou alors deux radicaux adjacents  $R_c$  et  $R_d$ , portés par le même atome d'azote forment ensemble un groupe hétérocyclique ou hétéroaryle ; préférentiellement l'hétérocycle ou l'hétéroaryle est monocyclique et comprend entre 5 et 7 chaînons ; plus préférentiellement les groupements sont choisis parmi l'imidazolyle et le pyrrolidinyle ;
- 20
- particulièrement  $R_c$  et  $R_d$  représentent des groupements identiques préférentiellement  $R_c$  et  $R_d$  représentent un ( $C_1$ - $C_3$ )alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle tel que méthyle, hydroxyéthyle, et 2-hydroxypropyle ;
- 25
- $R_g$ ,  $R'_g$ ,  $R_h$  et  $R'_h$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement (di)( $C_1$ - $C_4$ )(alkyl)amino, cyano, carboxy, hydroxyle, trifluorométhyle, un radical acylamino, ( $C_1$ - $C_4$ )alcoxy, (poly)hydroxy( $C_2$ - $C_6$ )alcoxy, ( $C_1$ - $C_4$ )alkylcarbonyloxy ( $C_1$ - $C_4$ )alcoxycarbonyle, ( $C_1$ - $C_4$ )alkylcarbonylamino, un radical acylamino, carbamoyle, ( $C_1$ - $C_4$ )alkylsulfonylamino, un radical amino-sulfonyle, ou un radical ( $C_1$ - $C_{16}$ )alkyle éventuellement substitué par un groupement choisi parmi ( $C_1$ - $C_6$ )alcoxy, hydroxyle, cyano, carboxy, (di)( $C_1$ - $C_4$ )(alkyl)amino, 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 ; préférentiellement  $R_g$ ,  $R'_g$ ,  $R_h$  et  $R'_h$ , représentent un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupement ( $C_1$ - $C_3$ )alkyle ; plus préférentiellement  $R_g$ ,  $R'_g$ ,  $R_h$
- 30
- et  $R'_h$ , représentent un atome d'hydrogène ou un groupe ( $C_1$ - $C_4$ )alcoxy ;
- 35
- ou alors deux groupements  $R_g$  et  $R'_g$  ;  $R_h$  et  $R'_h$  ; portés par deux atomes de carbone adjacents, forment ensemble une cycle benzo, indéno, un groupement hétérocycloalkyle fusionné ou hétéroaryle fusionné ; le cycle benzo,

- indéno, hétérocycloalkyle ou hétéroaryle étant éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupement (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, nitro, cyano, carboxy, hydroxyle, trifluorométhyle, un radical acylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy, (poly)hydroxy(C<sub>2</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, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonylamino, un radical amino-sulfonyle, ou un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)alkyle éventuellement substitué par : un groupement choisi parmi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, hydroxyle, cyano, carboxy, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, 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 ;
- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35
- préférentiellement R<sub>g</sub> et R'<sub>g</sub> ; forment ensemble un groupement benzo ;
  - ou alors lorsque G représente -NR<sub>c</sub>R<sub>d</sub> deux groupements R<sub>c</sub> et R'<sub>g</sub> ; R<sub>d</sub> et R<sub>g</sub> ; forment ensemble un hétéroaryle ou hétérocycle saturé, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, préférentiellement un l'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 groupements morpholinyle, pypérazinyle, pypéridinyle et pyrrolidinyle ;
  - R<sub>i</sub>, R<sub>j</sub>, R'<sub>j</sub> et R'<sub>i</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyle ; plus préférentiellement R<sub>i</sub>, R<sub>j</sub>, R'<sub>j</sub> et R'<sub>i</sub> représentent un atome d'hydrogène ;
  - ou alors R<sub>i</sub> avec R<sub>g</sub>, R'<sub>i</sub> avec R<sub>h</sub> portés par deux atomes adjacents, forment ensemble un groupement (hétéro)cycloalkyle, particulièrement pour (Ia) et (Ib), R<sub>i</sub> avec R<sub>g</sub> ou R'<sub>i</sub> avec R<sub>h</sub> forment un cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
  - R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, préférentiellement R<sub>5</sub>, et R<sub>6</sub>, représentent un atome d'hydrogène ;
  - R<sub>s</sub> représente un radical sulfonate (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> tel que le sulfonate de sodium ;
  - R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup>, et R<sup>h</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éventuellement substitué préférentiellement par un groupe di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylamino ou tri(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylammonium, M<sup>-</sup> avec M<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique organique ou minéral, tel que triméthylammonium, M<sup>-</sup> ;
- de préférence R<sup>e</sup> et R<sup>g</sup> représentent un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> substitué par un groupe di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylamino ou tri(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylammonium, M<sup>-</sup> et R<sup>f</sup>, R<sup>h</sup> représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; et le groupe amino R<sup>f</sup>R<sup>e</sup>N<sup>-</sup> ou -N(R<sup>h</sup>)<sup>-</sup> se trouve en position 4 du radical

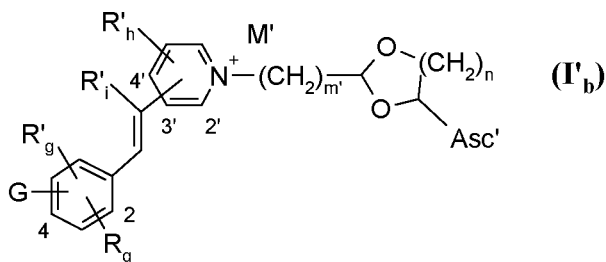
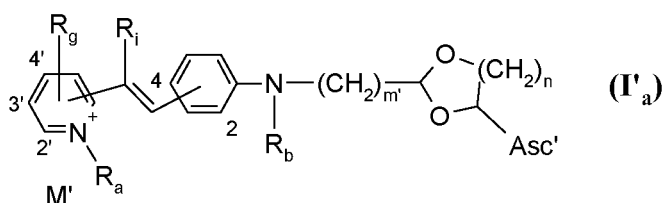
naphthalimidyle;

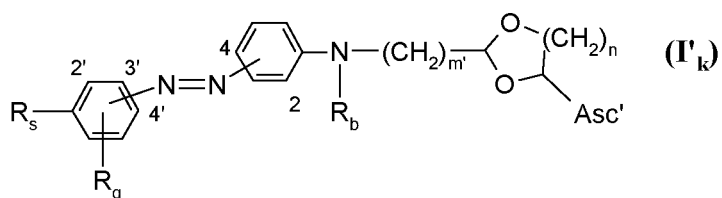
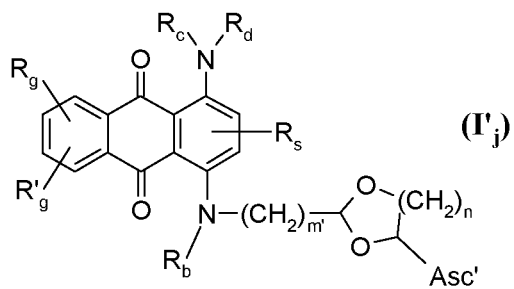
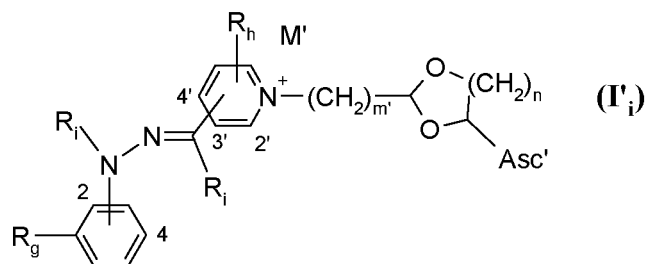
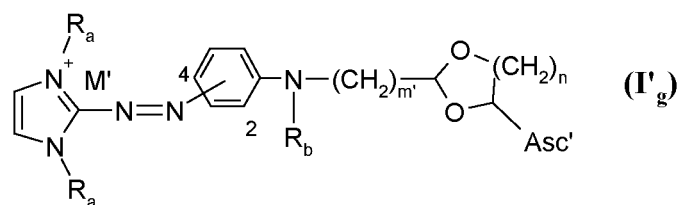
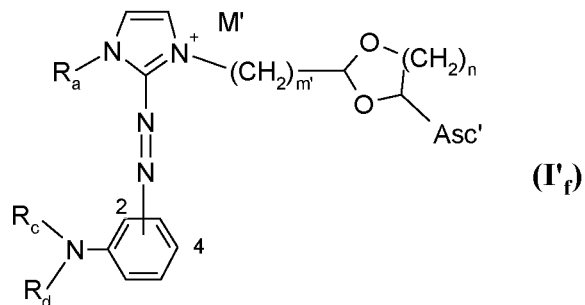
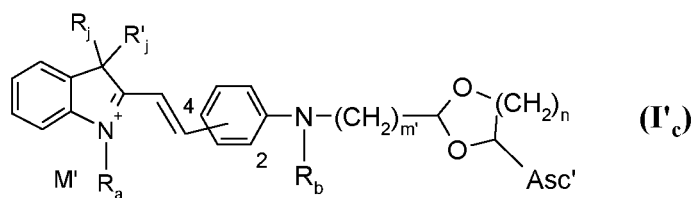
- $t$  vaut 0 ou 1, préférentiellement 1 ;
- $T_a$ , représente un radical choisi parmi  $-S(O)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ ,  $-N^+(R)(R^o)-$ ,  $M'$ ,  $-C(O)-$ , avec  $R$ ,  $R^o$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical  $(C_1-C_4)$ alkyle, hydroxy $(C_1-C_4)$ alkyle; ou un aryl $(C_1-C_4)$ alkyle, et  $M'$  représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel que halogénure, préférentiellement  $T_a$  représente une un groupement choisi parmi un radical  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-N(R)-$  ou leur combinaison avec  $R$ , représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_4)$ alkyle tel que méthyle, plus particulièrement  $T_a$  représente un groupe  $-C(O)-O-$ ,  $-O-$  ou  $-N(R)-C(O)-$ ;

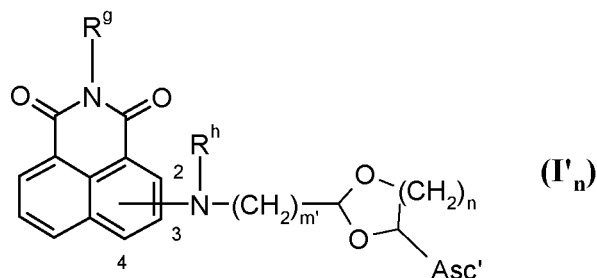
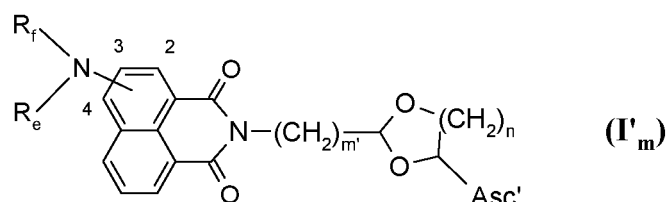
-  représentent un groupement aryle ou hétéroaryle fusionné au cycle phényle ; ou alors est absent du cycle phényle; lorsque le cycle est présent le cycle est préférentiellement un benzo ; plus préférentiellement le cycle est absent ;
- $m$  représentant un nombre entier compris inclusivement entre 1 et 8, particulièrement entre 2 et 6, plus particulièrement  $m$  vaut 1, 2 ou 3 ; et
- $M'$  représentant contre-ion anionique organique ou minéral.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les colorants directs sont choisis parmi ceux de formule (I<sub>a</sub>), (I<sub>b</sub>), (I<sub>c</sub>), (I<sub>f</sub>), (I<sub>g</sub>), (I<sub>i</sub>), (I<sub>j</sub>), (I<sub>k</sub>), (I<sub>m</sub>) et (I<sub>n</sub>), plus préférentiellement choisis parmi ceux de formule (I<sub>b</sub>) et (I<sub>m</sub>).

Plus particulièrement les colorants selon l'invention sont choisis parmi les colorants directs sont de formule (I'<sub>a</sub>), (I'<sub>b</sub>), (I'<sub>c</sub>), (I'<sub>f</sub>), (I'<sub>g</sub>), (I'<sub>i</sub>), (I'<sub>j</sub>), (I'<sub>k</sub>), (I'<sub>m</sub>) et (I'<sub>n</sub>) suivantes:





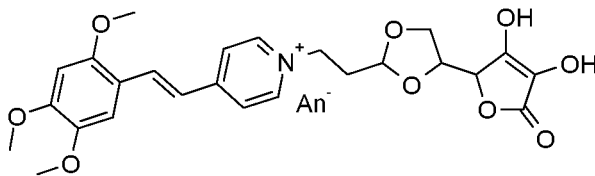


formules (I'a), (I'b), (I'c), (I'f), (I'g), (I'i), (I'j), (I'k), (I'm) et (I'n) dans lesquelles :

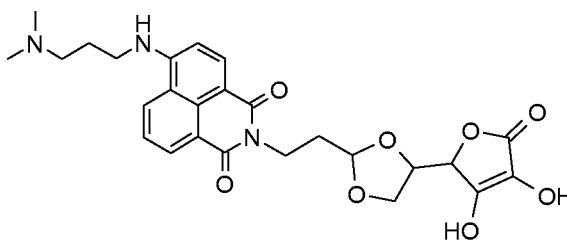
- **Asc'** représente est tel que défini précédemment ;
- 5 ○ **R<sub>a</sub>**, **R<sub>j</sub>** et **R'<sub>j</sub>** représentent un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ;
- **R<sub>b</sub>** représente un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ; préférentiellement **R<sub>b</sub>** est un atome d'hydrogène ;
- **R<sub>s</sub>** représente un radical sulfonate (O)<sub>2</sub>S(O)<sup>-</sup>, M<sup>+</sup> tel que le sulfonate de sodium ; préférentiellement **R<sub>s</sub>** se trouve en ortho du groupement R<sub>c</sub>R<sub>d</sub>N<sup>-</sup> de (I'j)
- 10 ○ **R<sub>i</sub>** avec **R<sub>g</sub>**, **R'<sub>i</sub>** avec **R<sub>h</sub>** portés par deux atomes adjacents, forment ensemble un groupement cycloalkyle, particulièrement pour (I'a) et (I'b), forment un cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
- **m'** vaut 1, 2 ou 3 ;
- **n** est tel que défini précédemment, de préférence n vaut 1 ;
- 15 ○ **G** est tel que défini précédemment, de préférence représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy ;
- **R<sub>g</sub>** et **R'<sub>g</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy ;
- **R<sup>e</sup>** et **R<sup>g</sup>** représentent un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> substitué par un groupe di(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylamino ou tri(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylammonium, M<sup>+</sup> ;
- 20 ○ **R<sup>f</sup>** et **R<sup>h</sup>** représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; de préférence le groupe amino R<sup>f</sup>R<sup>e</sup>N<sup>-</sup> ou -N(R<sup>h</sup>)- se trouve en position 4 du radical naphthalimidyle ; et
- **M'** représentant contre-ion anionique organique ou minéral ;
- 25 étant entendu que la fonction styryle, hydrozono ou azoïque se trouve en position 2 (ortho) ou 4 (para) du phényle, préférentiellement en position 4 et que la fonction styryle ou hydrazono se trouve en position 2' (ortho) ou 4' (para) du pyridinium, ou 2' (ortho) ou 4' (para) du phényl pour (I'k), préférentiellement en position 4'.

Selon un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, les colorants directs sont choisis parmi ceux de formule (I<sub>b</sub>), et (I<sub>m</sub>) et plus particulièrement (I'<sub>b</sub>) et (I'<sub>m</sub>).

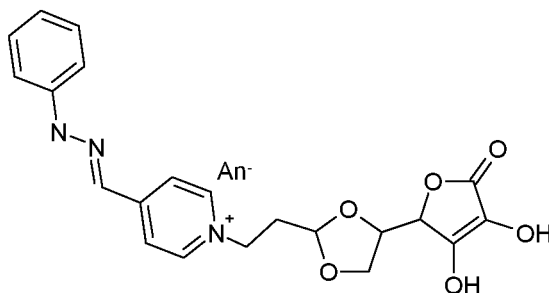
5 A titre d'exemple de colorants à groupement dérivé d'acide ascorbique, on peut citer notamment les composés suivants :



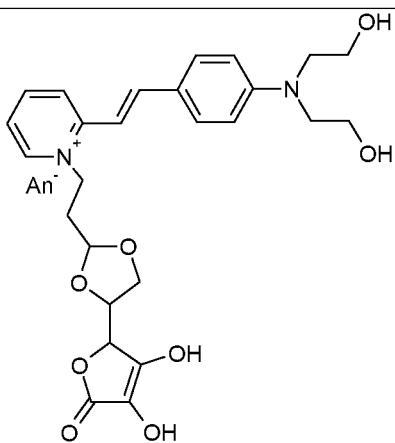
1



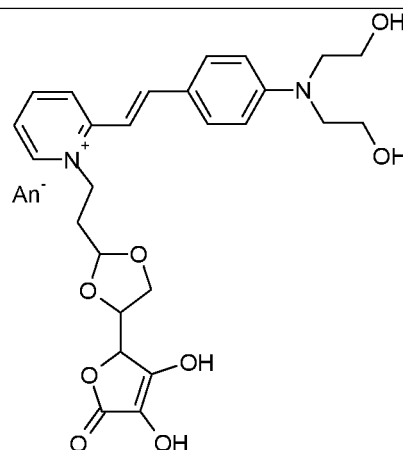
2



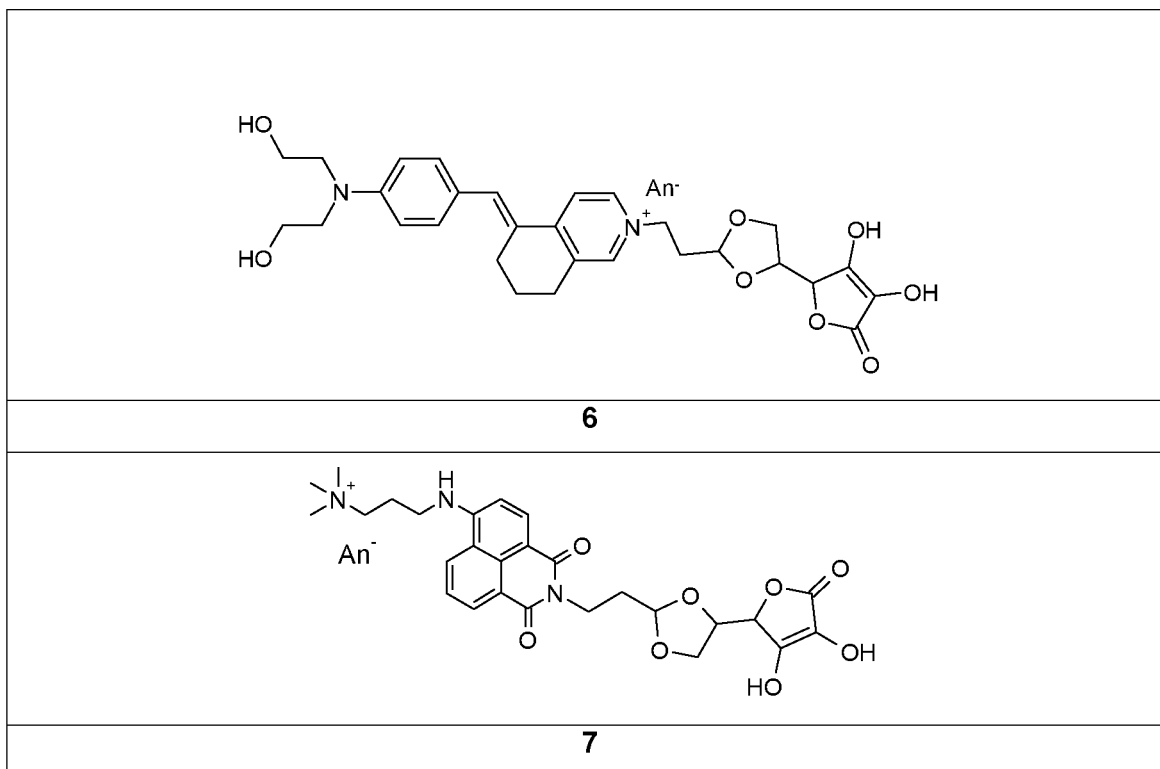
3



4



5

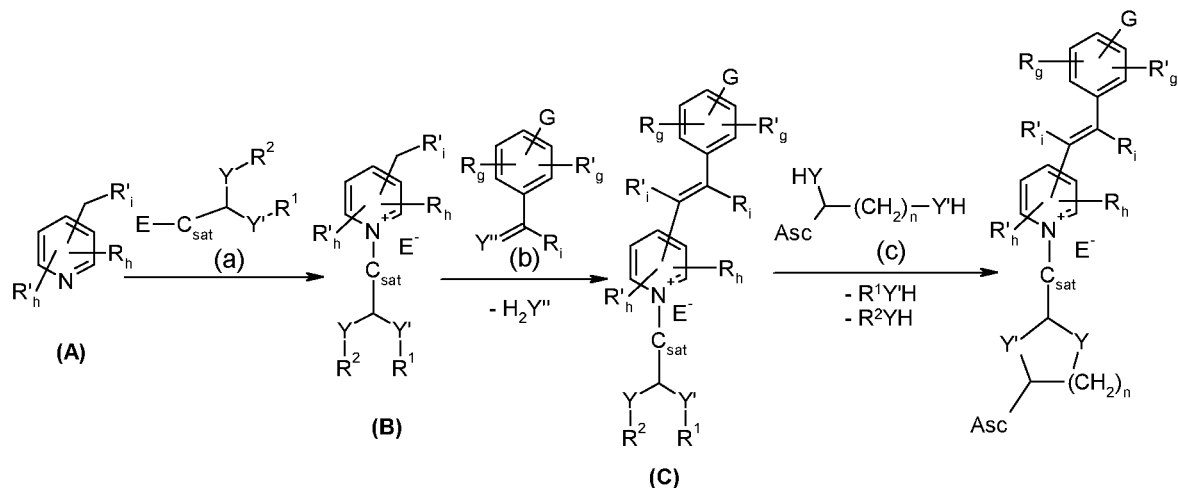


avec An<sup>-</sup> représentant un contre-ion anionique organique ou minéral, notamment halogénure tel que chlorure.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation de colorant (I) ou (I') en particulier de formule (I<sub>b</sub>), (I'<sub>b</sub>), (I<sub>m</sub>) ou (I'<sub>m</sub>) tels que définis précédemment qui met

5 en œuvre les voies A ou B suivantes

Voie A :

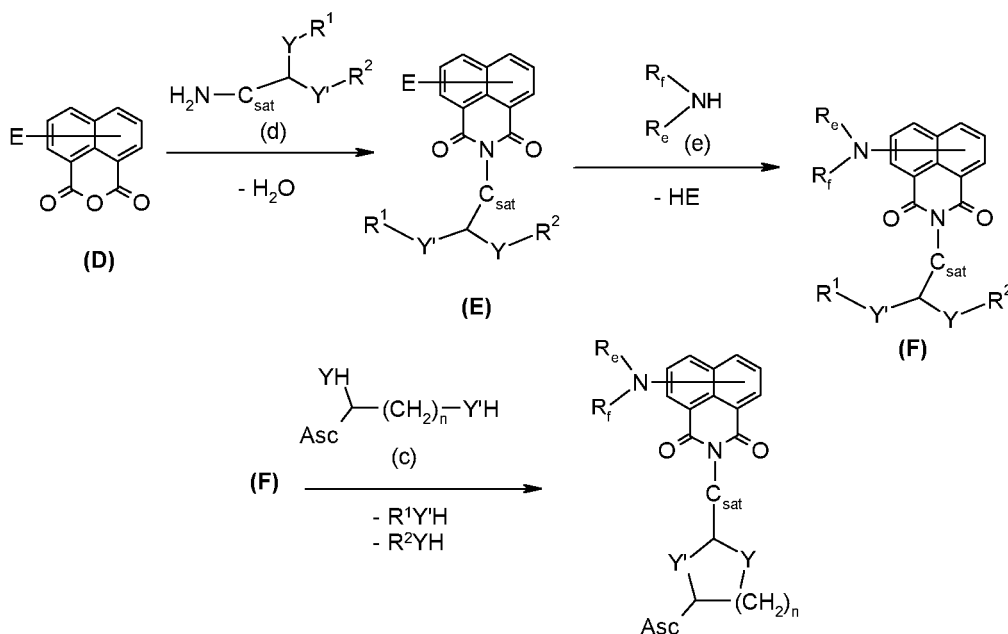


Voie A qui consiste :

- 10 - dans un premier temps à faire réagir un composé **(A)** alkylpyridine avec un composé (a) comportant un groupe nucléofuge E pour conduire après condensation sur l'atome d'azote de l'alkylpyridine au sel de pyridinium **(B)** ;

- dans un deuxième temps à faire réagir le sel de pyridinium (**B**) avec un composé (b) (thio)aldéhyde ou (thio)cétone pour conduire au sel (**C**) styrylpyridinium ; puis
- dans un troisième temps à faire réagir un composé (c) ascorbique comprenant deux groupes hydroxy ou mercapto avec le sel de styrylpyridinium (**C**) pour conduire au composé appartenant à la formule (**I<sub>b</sub>**) ou (**I'<sub>b</sub>**) à groupe ascorbique ;

Voie B :



Voie B qui consiste :

- dans un premier temps à faire réagir un composé (**D**) anhydride 1,8-naphtalique substitué par un groupe nucléofuge E avec un composé (d) comportant un groupe amino pour conduire après condensation sur l'atome d'oxygène de l'anhydride au composé (**E**) naphtalimide ;
  - dans un deuxième temps à faire réagir le composé (**E**) avec une amine (e) pour conduire après substitution du groupe électrophyle E au composé (**F**) naphtalimide aminé ; puis
  - dans un troisième temps à faire réagir un composé (c) ascorbique comprenant deux groupes hydroxy ou mercapto avec composé (**F**) naphtalimide aminé pour conduire au composé appartenant à la formule (**I<sub>m</sub>**) ou (**I'<sub>m</sub>**) à groupe ascorbique ;
- avec E représentant un groupe électrofuge tel que halogène (Cl, Br, I, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylsulfate, arylsulfate), Y et Y' représentent un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence oxygène, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle ou éthyle, C<sub>sat</sub>, G, n, R<sub>e</sub>, R<sub>f</sub>, R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R<sub>i</sub>, et R<sub>i</sub>, sont tels que définis précédemment.

Les réactifs (A) et (D) sont connus par l'homme de l'art et/ou sont décrits dans la littérature. Certains d'entre eux sont disponibles dans le commerce ou peuvent être synthétisés par des méthodes classiques connues par l'homme de l'art et qui sont  
5 décrite dans la littérature. A titre d'exemple on peut se référer au livre Advanced Organic Chemistry (ISBN 0-471-60180-2).

*II. Composition comprenant le colorant de formules (I) ou (I')*

Un autre objet de l'invention est une composition tinctoriale comprenant, dans  
10 un milieu cosmétique approprié au moins un colorant à groupement dérivé d'acide ascorbique de formule (I) ou (I') tels que défini précédemment.

Outre la présence d'au moins un colorant de formule (I), la composition de l'invention peut également contenir un agent réducteur.

Préférentiellement la composition ne contient pas d'agent réducteur

15 Selon un mode particulièrement avantageux de l'invention, la composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants de formule (I) ou (I') ne contient pas d'agent oxydant chimique. Par agent oxydant chimique on entend tout agent oxydant chimique ou enzymatique autre que l'oxygène de l'air.

La composition tinctoriale utile dans l'invention contient en général une quantité  
20 de colorant de formule (I) ou (I') comprise entre 0,001 et 50% par rapport au poids total de la composition. De préférence, cette quantité est comprise entre 0,005 et 20% en poids et encore plus préférentiellement entre 0,01 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition tinctoriale peut en outre contenir des colorants directs  
25 additionnels. Ces colorants directs sont par exemple choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants tétraazapentaméthaniques, les colorants quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants  
30 directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

Parmi les colorants directs naturels, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On

peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

La composition tinctoriale peut contenir une ou plusieurs bases d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres  
5 kératiniques.

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

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

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

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

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels  
20 d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que les hydroxydes de métal alcalin comme la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

Le milieu approprié pour la teinture, appelé aussi support de teinture, est un milieu cosmétique généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique. A titre de solvant organique, on peut par exemple  
25 citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi  
30 que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs

mélanges. Préférentiellement la composition contient un alcool aromatique tel que l'alcool benzylique.

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

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

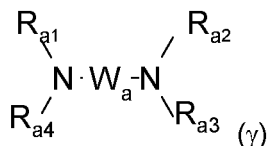
Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids de la composition. Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale est généralement compris entre 3 et 14 environ, et de préférence entre 4 et 11 environ, plus particulièrement pH est tel que  $3 < \text{pH} < 9$ . Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le pH de la composition comprenant au moins un colorant de formule (I) est à pH acide (i.e.  $3 < \text{pH} < 7$ ) particulièrement le pH est de 4. Selon un autre mode de réalisation le pH est basique (i.e.  $7 < \text{pH} < 11$ ) plus particulièrement  $7 < \text{pH} < 9$ .

Parmi les agents acidifiants, 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.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de  
5 formule ( $\gamma$ ) suivante :



formule ( $\gamma$ ) dans laquelle :

- $W_a$  est un groupe divalent ( $C_1$ - $C_6$ )alkylène éventuellement interrompu par un ou  
10 plusieurs hétéroatomes tels que O, N et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyles ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ; particulièrement  $W_a$  représente un groupe propylène ;
- $R_{a1}$ ,  $R_{a2}$ ,  $R_{a3}$  et  $R_{a4}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ .

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

### 20 *III. Procédé de coloration et/ou d'éclaircissement à partir de colorant de formule (I) ou (I')*

Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration et/ou d'éclaircissement de matière kératinique notamment foncée consistant à appliquer sur les dites matières une composition comprenant au moins un colorant de formule (I) ou (I') tel que défini précédemment.

25 Le procédé d'éclaircissement optique des matières kératiniques foncées telles que les fibres kératiniques de hauteur de ton inférieure ou égale à 6, et particulièrement inférieure ou égale à 4, fait appel à des colorants fluorescents de formule (I) ou (I'), i.e. des colorants dont A représente un chromophore coloré et fluorescent. On peut particulièrement citer ceux définis dans le point 1.2 supra. Plus  
30 particulièrement le chromophore A est choisi parmi ceux de formule (XVIII), (XIX), (XX) et (XXI) tels que définis précédemment.

Selon un mode préféré de l'invention le procédé d'éclaircissement des fibres kératiniques foncées telles que les fibres kératiniques de hauteur de ton inférieure ou égale à 6, et particulièrement inférieure ou égale à 4, met en œuvre des colorants fluorescents de formule (I) ou (I') choisis parmi ceux de formule (I<sub>a</sub>), (I<sub>b</sub>), (I<sub>c</sub>), (I<sub>d</sub>), (I<sub>e</sub>), (I<sub>m</sub>) et (I<sub>n</sub>). De façon plus avantageuse, les colorants fluorescents sont choisis parmi (I'<sub>a</sub>), (I'<sub>b</sub>), (I'<sub>c</sub>), (I'<sub>m</sub>) et (I'<sub>n</sub>).

Préférentiellement, les colorants fluorescents utilisés pour éclaircir les matières kératiniques foncées telles que les fibres kératiniques de hauteur de ton inférieure ou égale à 6, et particulièrement inférieure ou égale à 4 se trouvent dans la gamme des orangés.

Selon un mode de réalisation particulier dans le procédé de l'invention, un agent réducteur peut être appliqué avant, en même temps ou après application de la composition contenant au moins un colorant de formule (I).

Préférentiellement aucun agent réducteur n'est mis en œuvre dans le procédé selon l'invention.

Selon une variante, une fois que la composition contenant au moins un colorant de formule (I) est appliqué sur les matières kératiniques, la composition est laissée pendant un certains temps puis, les matières kératiniques sont rincées, et/ou essorées et/ou subissent un traitement thermique et/ou exposées à une lumière Ultra-violette (UV). Préférentiellement les fibres subissent un traitement thermique notamment à une température comprise entre 50 et 200 °C préférentiellement comprise entre 80 et 180 °C.

La durée du traitement après application de la composition contenant au moins un colorant de formule (I) peut être courte, par exemple de 0,1 seconde à 1 heure, particulièrement entre 5 minutes et 50 minutes, plus particulièrement entre 10 et 45 et préférentiellement le temps de pause est de 30 minutes.

La durée du post traitement par la chaleur peut être courte, par exemple de 0,1 à 30 minutes. La température est comprise entre 40 °C et 250 °C. Plus particulièrement entre 50 °C et 200 °C. Préférentiellement de 80 °C à 180°C. Selon un mode de réalisation particulier le traitement thermique des fibres kératiniques est fait à l'aide d'un fer à lisser les fibres kératiniques ou au moyen d'un casque de coiffure, d'un sèche-cheveux, d'un dispensateur de rayons infrarouges

Selon une variante préférée de l'invention, le procédé de coloration et/ou d'éclaircissement selon l'invention consiste à appliquer sur les matières kératiniques la composition selon l'invention puis de les essorer et/ou de leur faire subir un traitement

thermique particulièrement à une température comprise entre 50 et 200 °C, plus préférentiellement entre 80 et 180 °C avec par exemple un fer à lisser. Eventuellement dans cette variante de procédé, le traitement thermique est suivi d'un rinçage.

La durée du post traitement par les UV est comprise entre 1 seconde et 2  
5 heures. Préférentiellement 30 minutes.

Un mode de réalisation particulier de l'invention concerne un procédé dans lequel le composé de formule (I) peut être appliqué directement aux cheveux sans réducteurs, exempt de pré ou post-traitement réducteurs.

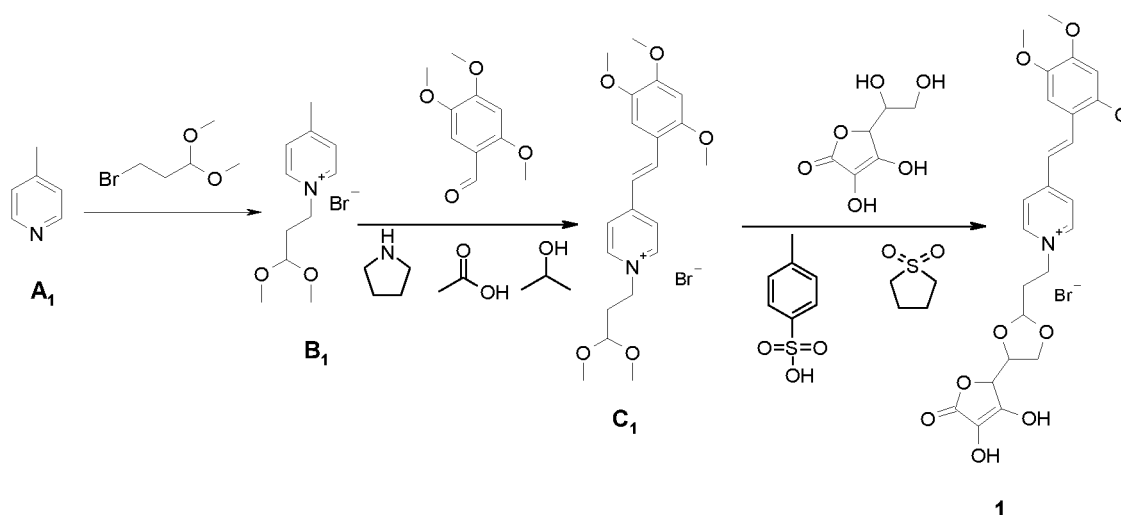
Un traitement avec un agent oxydant chimique peut éventuellement être  
10 associé. On pourra utiliser n'importe quel type d'agent oxydant chimique classique dans le domaine. Ainsi, il peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates, ainsi que les enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons tels que les uricases et les oxygénases à 4 électrons  
15 comme les laccases. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

Cet agent oxydant peut être appliqué sur les fibres avant ou après l'application de la composition contenant au moins un composé de formule (I).

Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant de l'invention le  
20 procédé de coloration ou d'éclaircissement optique ne fait appel à aucun agent oxydant chimique.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif. Les colorants fluorescents thiols des exemples ci-après ont été  
25 entièrement caractérisés par les méthodes spectroscopiques et spectrométriques classiques.

## I- EXEMPLES DE SYNTHÈSE

**Exemple 1 :**5 Schéma général de synthèse : famille des styryle dyes ou hémicyanineSynthèse du composé 1 :

*Bromure de 1-{2-[4-(3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl)-1,3-dioxolan-2-yl]éthyl}-4-[2-(2,4,5-triméthoxyphényl)éthényl]pyridinium*

10

*Synthèse du composé B<sub>1</sub> : bromure de 1-(3,3-diméthoxypropyl)-4-méthylpyridinium*

Dans un tricol de 100 ml, équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une agitation magnétique et d'une arrivée de gaz inerte tel que l'azote, sont introduits 6,3 ml de 3-bromopropionaldéhyde diméthyl acétal (0,046 mole) puis sont ajoutés 5 ml de A<sub>1</sub> : 4-picoline (0,051 mole). Le milieu réactionnel est ensuite porté, sous agitation à 125 °C pendant 4 heures. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince (CCM). Le milieu réactionnel est ensuite évaporé sous pression réduite pour conduire à l'obtention du produit B<sub>1</sub> qui est engagé tel quel dans la synthèse du composé C<sub>1</sub> ci après.

20

*Synthèse du composé C<sub>1</sub> : bromure de 1-(3,3-diméthoxypropyl)-4-[2-(2,4,5-triméthoxyphényl)éthényl]pyridinium*

Dans un tricol de 250 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée de gaz inerte tel que l'azote et d'un agitateur magnétique, sont introduits 12,7 grammes du composé **B**<sub>1</sub> dans 25 ml d'isopropanol, puis sont ajoutés 9,9 grammes de 2,4,5-triméthoxybenzaldéhyde (0,050 mole).

- 5 Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 20 minutes. Sont ensuite ajoutés audit milieu réactionnel une solution d'acétate de pyrrolidine préalablement préparée à partir de 3,8 ml de pyrrolidine, 20 ml d'isopropanol et 2,7 ml d'acide acétique mélangé à 0 °C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Le milieu réactionnel est ensuite
- 10 versé dans 300 ml d'acétate d'éthyle. Un précipité apparaît. Après filtration et séchage le produit attendu est obtenu avec un rendement satisfaisant. Les spectres RMN et de Masse sont conformes à la structure du produit **C**<sub>1</sub> attendu.

*Synthèse du composé 1 : bromure de 1-{2-[4-(3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl)-1,3-dioxolan-2-yl]éthyl}-4-[2-(2,4,5-triméthoxyphényl)éthényl]pyridinium*

15

Dans un tricol de 100ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et d'un agitateur magnétique, sont introduits 6 grammes du composé 2 (0,013 mole) dans 50 ml de sulfolane puis on a ajouté 2,73 grammes d'acide paratoluène

20 sulfonique (0,016 mole) et 2,79 grammes d'acide ascorbique (0,06 mole). 50 ml d'heptane sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel puis l'ensemble est porté au reflux pendant 5 heures. L'avancement de la réaction est contrôlé par CCM. Le mélange réactionnel est ensuite laissé revenir à température ambiante puis sont ajoutés 30 ml

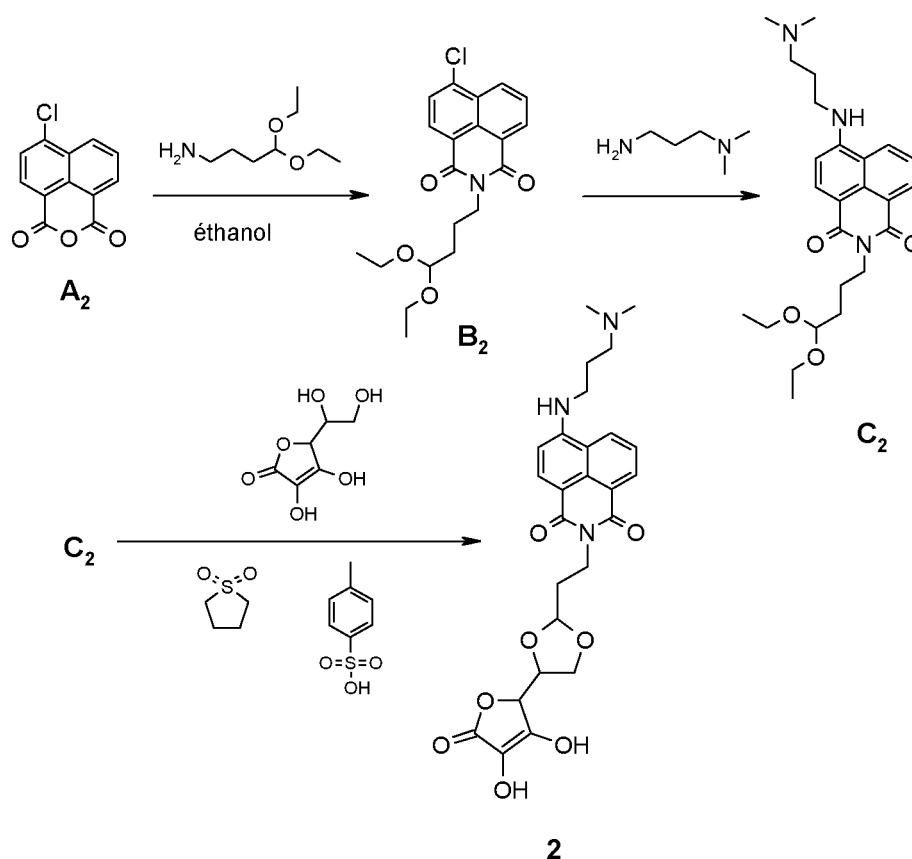
25 d'éthanol. Le milieu réactionnel est versé sur 1 litre d'acétate d'isopropyle sous agitation. Un précipité se forme et est filtré sur toile de coton puis séché sous vide.

Le produit brut ainsi obtenu est purifié sur colonne de silice en phase inverse (C<sub>18</sub>) avec comme éluant un mélange méthanol / eau, pour conduire au produit attendu qui se présente sous la forme d'une poudre orange foncée. Les spectres RMN et de Masse sont conformes à la structure du produit attendu.

30

### **Exemple 2 :**

*Schéma général de synthèse : famille des colorants naphtalymides*



Synthèse du composé 2 :

2- $\{3-[4-(3,4\text{-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl})-1,3\text{-dioxolan-2-yl}]propyl\}$ -6- $\{[3\text{-}(\text{diméthylamino})propyl\}amino\}$ -1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione

5

Synthèse du composé  $B_2$  : 6-chloro-2-(4,4-diéthoxybutyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione

Dans un tricol de 250 ml, équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur  
 10 magnétique et d'une arrivée de gaz inerte tel que l'azote, sont introduits 14,9 ml de 4-aminobutyraldéhyde diéthyle acétal (0,086 mole) puis 100 ml d'éthanol et 20 grammes de  $A_2$  : anhydride 4-chloro-1,8-naphtalique. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation au reflux pendant 6 heures. Le milieu réactionnel est laissé revenir à température ambiante puis il est ajouté audit milieu 500 ml d'eau. Un précipité se forme  
 15 alors, qui est filtré sur toile de coton puis séché sous vide pour conduire à une poudre beige. Les spectres RMN et de Masse sont conformes à la structure du produit  $B_2$  attendu.

*Synthèse du composé C<sub>2</sub> : 2-(4,4-diéthoxybutyl)-6-[[3-(diméthylamino)propyl]amino]-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione*

- 5 Dans un tricol de 500 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée de gaz inerte tel que l'azote et d'un agitateur magnétique, sont introduits 20 grammes du composé B<sub>2</sub> préalablement préparé (0,055) dans 120 ml de 3-diméthylaminopropylamine (0,954 mole). Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation magnétique à 90 °C pendant 48 heures. L'avancement de la réaction est contrôlé par CCM.
- 10 Le milieu réactionnel revient ensuite à température ambiante les solvants sont évaporés sous pression réduite pour obtenir une pâte qui est purifiée par chromatographie sur colonne de silice en phase normale avec comme éluant un mélange dichlorométhane / méthanol.
- Après évaporation des phases organiques, une poudre jaune est obtenue. Les spectres RMN et de Masse sont conformes à la structure du produit C<sub>2</sub> attendu.
- 15

*Synthèse du composé 2 : 2-{3-[4-(3,4-dihydroxy-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl)-1,3-dioxolan-2-yl]propyl}-6-[[3-(diméthylamino)propyl]amino]-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione*

- 20 Dans un tricol de 250 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée de gaz inerte tel que l'azote, d'un Dean-Stark et d'un agitateur magnétique, sont introduits 20 grammes du composé C<sub>2</sub> préalablement préparé (0,045 mole) dans 100 ml de sulfolane. 12 grammes d'acide paratoluène sulfonique (0,07 mole), 12,2 grammes d'acide ascorbique (0,069 mole) et 100 ml d'heptane sont ensuite ajoutés au milieu
- 25 réactionnel. Ledit milieu est ensuite maintenu sous agitation magnétique au reflux pendant 5 heures. L'avancement de la réaction est contrôlé par CCM. Le milieu est ensuite laissé refroidir jusqu'à température ambiante, puis 30 ml d'éthanol sont ajoutés. Le mélange est ensuite versé dans 1 litre d'acétate d'isopropyle sous agitation magnétique. Un précipité apparaît, ce dernier est filtré sur toile de coton puis séché
- 30 sous vide.
- Le produit brut est purifié sur colonne de silice en phase inverse (C<sub>18</sub>) avec comme éluant un mélange méthanol / eau puis conduire à une poudre orange foncé.
- Les spectres RMN et de Masse sont conformes à la structure du produit 2 attendu.

## 35 II- EXEMPLES D'APPLICATION SUR FIBRES KERATINIQUES :

Essai sur mèches :

Les composés 1 et 2 ont été solubilisés à une concentration de 0.5 % en masse dans l'eau.

- 5 10 ml de chaque solution a été appliquée sur une mèche de cheveux caucasiens 90% BN pendant 20 minutes à température ambiante.

Après essorage, rinçage à l'eau et un shampoing on a obtenu une mèche colorée avec dans jaunes orangés intenses.

10 Résultats spectrocolorimètre L, a, b :

La coloration des cheveux est évaluée visuellement et lue au spectrocolorimètre Minolta (CM2600d, illuminant D65, angle 10°, valeurs SCI) pour les mesures colorimétriques L\*, a\*, b\*.

- 15 Dans ce système L\* a\* b\*, L\* représente l'intensité de la couleur, a\* indique l'axe de couleur vert/rouge et b\* l'axe de couleur bleu/jaune. Plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée ou très intense. Plus la valeur de a\* est élevée plus la nuance est rouge et plus la valeur de b\* est élevée plus la nuance est jaune

La variation de la coloration des mèches avant et après coloration également appelé montée de la couleur est mesurée par ( $\Delta E$ ) selon l'équation suivante :

20

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

- 25 Dans cette équation, L\*, a\* et b\* représentent les valeurs mesurées après coloration des fibres kératiniques et L<sub>0</sub>\*, a<sub>0</sub>\* et b<sub>0</sub>\* représentent les valeurs mesurées avant traitement des fibres kératiniques.

Plus la valeur de  $\Delta E$  est importante, plus la différence de couleur de la mèche avant et après coloration est importante, meilleure est la montée.

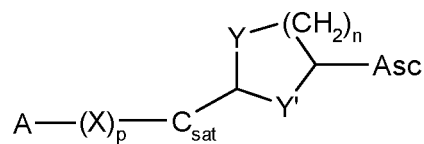
Résultats	L*	a*	b*	$\Delta E^*$
Mèche non traité BN 90%	47,09	1,68	10,17	-
Mèche après traitement avec la composition comprenant l'Exemple 1	57,19	1,96	33,65	25,56
Mèche après traitement avec la composition comprenant l'Exemple 2	53,27	0,29	28,99	19,86

- 30 Il apparait que les deux compositions colorantes permettent d'obtenir des couleurs puissantes et chromatiques. Les colorants sont en outre très performants en termes de

coloration, montée de la couleur, et ce même à des pH élevés (pH 9). En outre il a été observé que les colorants sont tenaces même après plusieurs lavages (5 lavages successifs avec un schampoing doux classique) sans observer de variation de la couleur.

## REVENDECATIONS

1. Colorant à motif dérivé d'acide ascorbique de formule (I) suivante :



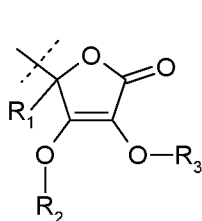
5

(I)

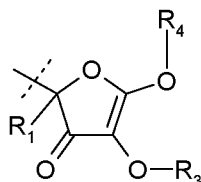
ainsi que leurs sels d'acide organique ou minéral, isomères optiques, isomères géométriques, tautomères, et les solvates tels que hydrates ;

formule (I) dans laquelle :

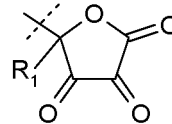
- A représente un chromophore coloré, de préférence fluorescent ;
- 10 ➤ Asc représente un radical dérivé de l'acide ascorbique choisi parmi les radicaux ascorbyles et déhydroascorbyles, choisis parmi les formules (II-1) à (II-3), et qui est relié au reste de la molécule par la partie :



(II-1)



(II-2)



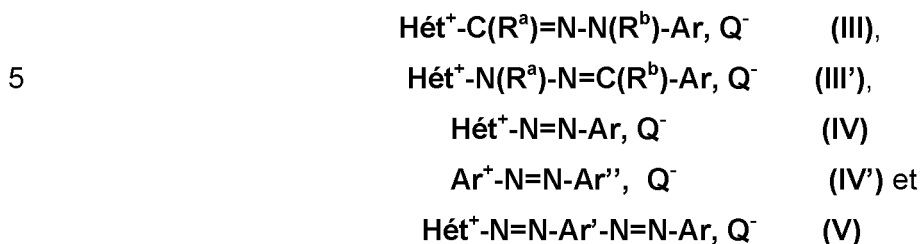
(II-3)

formules (II-1) à (II-3) dans lesquelles :

- 15
- R<sub>1</sub>, représente un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi :
    - i) (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, ii) hydroxy, iii) carboxy, iv) et -O-protégé par un groupement protecteur ;
  - R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalinoterreux ou un groupement protecteur ;
- 20
- ou alors R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> forment ensemble un groupe divalent -(CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>)<sub>n</sub>- avec R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub>, et n tels que définis précédemment ;
- X, représente :
- une chaîne divalente hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement interrompue et/ou éventuellement terminée à
- 25
- l'une ou deux de ses extrémités par un ou plusieurs groupes divalents choisis parmi :
- -N(R)- ; -N<sup>+</sup>(R)(R')-, Q<sup>-</sup> ; -O- ; -S- ; -C(O)- ; -S(O)<sub>2</sub>- avec R, R', identiques ou différents, sont choisis parmi un atome hydrogène, un radical alkyle



dont le chromophore **A** est cationiques ; particulièrement choisi parmi les chromophores hydrazono de formule (III) et (III'), azoïques (IV) et (IV'), et les diazoïques (V) suivantes :

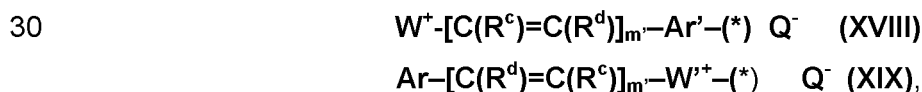


10 formules (III), (III'), (IV), (IV') et (V) avec :

- **Hét**<sup>+</sup> représentant un radical hétéroaryle cationique ;
- **Ar**<sup>+</sup> représentant un radical aryle à charge cationique exocyclique ;
- **Ar** représente un groupement aryle, éventuellement substitué, ou alors **Ar** représente un groupement julolidine ;
- 15 - **Ar'** est un groupement divalent (hétéro)arylène éventuellement substitué ;
- **Ar''** est un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué ;
- **R**<sup>a</sup> et **R**<sup>b</sup>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué ;
- ou alors le substituant **R**<sup>a</sup> avec un substituant de **Hét**<sup>+</sup> et/ou **R**<sup>b</sup> avec un substituant
- 20 de **Ar** forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ;
- **Q**<sup>-</sup> représente un contre-ion anionique organique ou minéral ;
- étant entendu que le chromophore (III), (III'), (IV), (IV') ou (V) est relié au reste de la molécule de formule (I) par **Hét**<sup>+</sup>, **Ar**<sup>+</sup>, **Ar** ou **Ar''**.

25 **4.** Colorant fluorescent de formule (I) selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le radical:

- **A** représente un chromophore coloré fluorescent cationique comprenant comprenant au moins un radical ammonium quaternaire tels que les polyméthines de formule (XVIII) et (XIX) suivantes :



formules (XVIII) et (XIX) avec :

- **W**<sup>+</sup> représentant un groupement hétérocyclique ou hétéroaryle cationique, particulièrement comprenant un ammonium quaternaire éventuellement



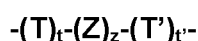
$C_6$ )alcoxy,  $(C_1-C_4)$ alkylcarbonyloxy  $(C_1-C_4)$ alcoxycarbonyle,  $(C_1-C_4)$ alkylcarbonylamino, un radical acylamino, carbamoyle,  $(C_1-C_4)$ alkylsulfonlamino, un radical amino-sulfonyle, ou un radical  $(C_1-C_{16})$ alkyle éventuellement substitué par un groupement choisi parmi  $(C_1-C_6)$ alcoxy, hydroxyle, cyano, carboxy,  $(di)(C_1-C_4)(alkyl)amino$ , 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 ;

- $v$  représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;

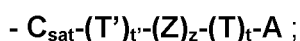
particulièrement  $v$  vaut 5,  $R^i$  représente un atome d'hydrogène ;  $R^e$  et  $R^g$  représentent un groupement alkyle en  $C_1-C_6$  substitué par un groupe  $di(C_1-C_6)alkylamino$  ou  $tri(C_1-C_6)alkylammonium$ ,  $M^-$  ;  $R^f$ ,  $R^h$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_6$  ; et le groupe amino  $R^fR^eN-$  ou  $-N(R^h)-$  se trouve en position 4 ou 5 du radical naphthalimidyle ; de préférence  $A$  représente un chromophore de formule (XIX).

**5.** Colorant de formule (I) selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le radical  $C_{sat}$  représente une chaîne  $-(CR^1R^2)_k-$  avec  $k$  représentant un entier compris inclusivement entre 1 et 10,  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_4)$ alkyle,  $(C_1-C_{12})$ alcoxy, hydroxyle, cyano, carboxy,  $(di)(C_1-C_4)(alkyl)amino$ , lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ; préférentiellement  $R_1$  et  $R_2$ , représentent un atome d'hydrogène formant ainsi un chaîne alkylène  $-(CH_2)_k-$  avec  $k'$  entier, compris inclusivement entre 1 et 8.

**6.** Colorant de formule (I) selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel,  $p$  est égal à 1, le radical  $X$ , représente la séquence suivante :



ladite séquence étant reliée dans les formules (I), comme suit :



séquence dans laquelle :

- $T$  et  $T'$ , identiques ou différents, représentent un radical bivalent choisis parmi :  $-S(O)_2-$  ;  $-O-$  ;  $-S-$  ;  $-N(R)-$  ;  $-N^+(R)(R^o)-$ ,  $Q^-$  ;  $-C(O)-$  ; avec  $R$ ,  $R^o$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou un aryl( $C_1-C_4$ )alkyle et  $Q^-$  représentant un contre-ion anionique organique ou minéral ; et un radical hétérocycloalkyle ou hétéroaryle,

cationique ou non, préférentiellement monocyclique, contenant préférentiellement deux hétéroatomes (plus préférentiellement deux atomes d'azote) et comportant préférentiellement de 5 à 7 chaînons, plus préférentiellement imidazolium, pipérazinyle ou pipéridinyle,;

5 préférentiellement **T** et **T'** représentent un radical choisi parmi  $-O-$ ,  $-N(R)-$ ,  $-C(O)-$ , avec **R** choisi parmi un atome hydrogène, et un radical  $(C_1-C_4)$ alkyle ;

➤ les indices **t** et **t'**, identiques ou différents, valent 0 ou 1 ;

➤ **Z** représente :

10 ○  $-(CR_1R_2)_m-$  avec **m** entier compris inclusivement entre 1 et 8 et **R**<sub>1</sub> et **R**<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_4)$ alkyle,  $(C_1-C_4)$ alcoxy, hydroxyle, cyano, carboxy, (di) $(C_1-C_4)$ (alkyl)amino lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote tel que  
15 morpholino ou pipéridino, particulièrement **R**<sub>1</sub> et **R**<sub>2</sub> représentent un atome d'hydrogène ;

○  $-(CH_2CH_2O)_q-$  ou  $-(OCH_2CH_2)_q-$  dans lesquelles **q** est un entier compris inclusivement entre 1 et 15 préférentiellement entre 1 et 6, ou

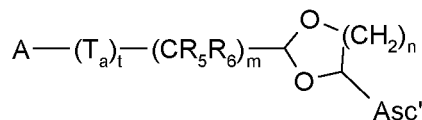
20 ○ un radical bivalent arylène,  $(C_1-C_4)$ alkylaryle ou aryl $(C_1-C_4)$ alkyle tel que benzyle dont le radical aryle est de préférence en **C**<sub>6</sub>, étant éventuellement substitué par au moins un groupement **SO**<sub>3</sub>**M** avec **M** représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupement ammonium substitué par un ou plusieurs radicaux  $(C_1-C_4)$ alkyle, identiques ou non, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitué par un ou plusieurs  
25 groupement hydroxyles ;

➤ **z** vaut 0 ou 1.

7. Colorant de formule **(I)** selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le radical ascorbyle et déhydroascorbyle **Asc** choisi parmi les formules **(II-1)** et **(II-2)** préférentiellement **(II-1)**, plus particulièrement **Asc** est tel que **R**<sub>2</sub> et **R**<sub>3</sub> ou **R**<sub>3</sub> et **R**<sub>4</sub> représentent un atome d'hydrogène.  
30

8. Colorant de formule **(I)** selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le radical ascorbyle et déhydroascorbyle **Asc** est tel que **R**<sub>1</sub> représente un  
35 atome d'hydrogène.

9. Colorant de formule (I) selon une quelconque des revendications précédentes de formule (I') suivante :



5

(I')

formule (I') dans laquelle :

- Asc' représente un radical dérivé d'acide ascorbique de formule (II-1) à (II-3) tels que défini précédemment, de préférence (II-1) ;
- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 8 et R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;
- n vaut 1 ou 2, de préférence 1 ;
- A représente :

10

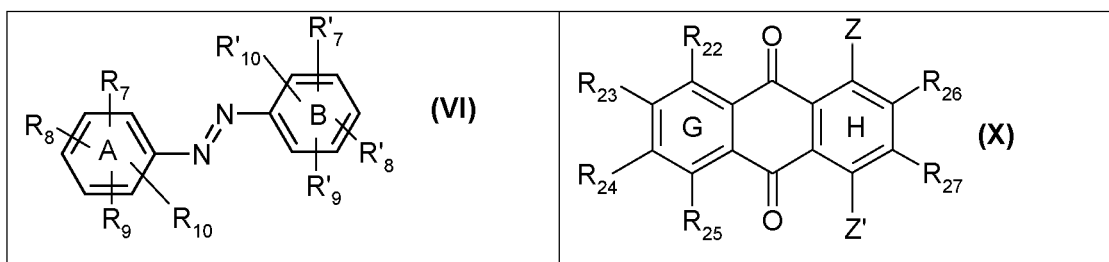
a) soit un chromophore cationique choisi parmi les formules suivantes :

Hét <sup>+</sup> -C(R <sup>a</sup> )=N-N(R <sup>b</sup> )-Ar, Q <sup>-</sup> (III)	Hét <sup>+</sup> -N(R <sup>a</sup> )-N=C(R <sup>b</sup> )-Ar, Q <sup>-</sup> (III')
Hét <sup>+</sup> -N=N-Ar, Q <sup>-</sup> (IV)	Ar <sup>+</sup> -N=N-Ar'', Q <sup>-</sup> (IV')
W <sup>+</sup> -[C(R <sup>c</sup> )=C(R <sup>d</sup> )] <sub>m</sub> -Ar'-(*) Q <sup>-</sup> (XVIII)	Ar-[C(R <sup>d</sup> )=C(R <sup>c</sup> )] <sub>m</sub> -W <sup>+</sup> -(*) Q <sup>-</sup> (XIX),

15

avec les formules (III), (III'), (IV), (IV'), (XVIII) et (XIX) telles que définies précédemment ;

b) soit un chromophore anionique choisi parmi les formules suivantes :



avec les formules (VI), et (X) telles que définies précédemment ;

- t vaut 0 ou 1, et

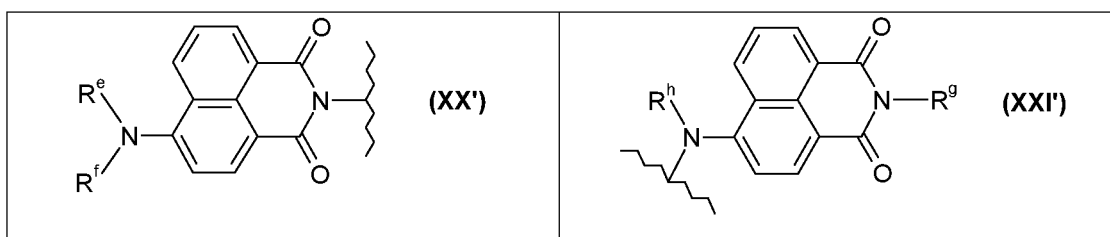
- T<sub>a</sub>, représente un radical choisi parmi -S(O)<sub>2</sub>-, -O-, -S-, -N(R)-, -N<sup>+</sup>(R)(R<sup>o</sup>)- M<sup>-</sup>, -C(O)-, avec R, R<sup>o</sup>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ; ou un aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que

20

benzyle, et  $M^-$  représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel que halogénure ;

préférentiellement  $t$  vaut 1,  $T_a$  représente un groupement  $-N(R)-$  ; et plus particulièrement  $T_a$  est en position para sur  $Ar$  ou  $Ar'$  par rapport à la partie hydrazono de (III) ou (III') ou de la partie polyméthine  $-[C(R^c)=C(R^d)]_m-$  de (IV), (XVIII), ou (XIX), est en position para sur les cycle A ou B par rapport à la partie azoïque de (VI) ou alors se trouve à la place de  $Z$  ou  $Z'$  sur le chromophore (X) ;

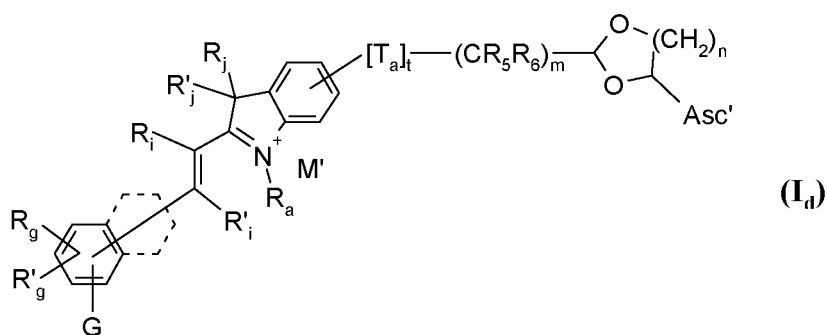
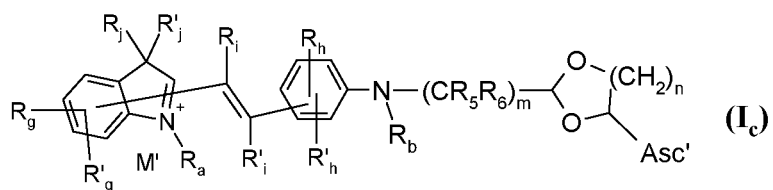
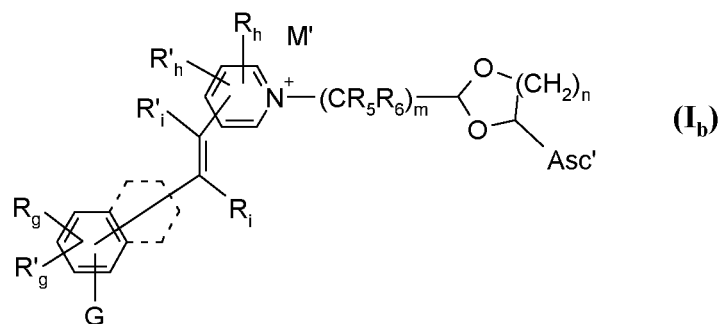
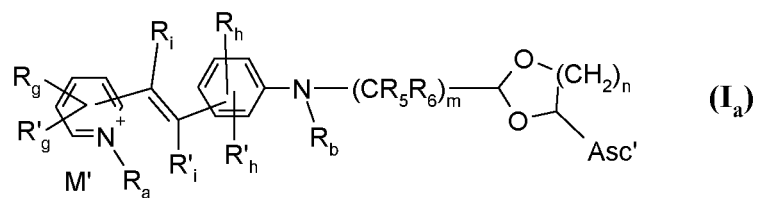
c) soit un chromophore naphthalimide neutre ou cationique choisi parmi les formules suivantes



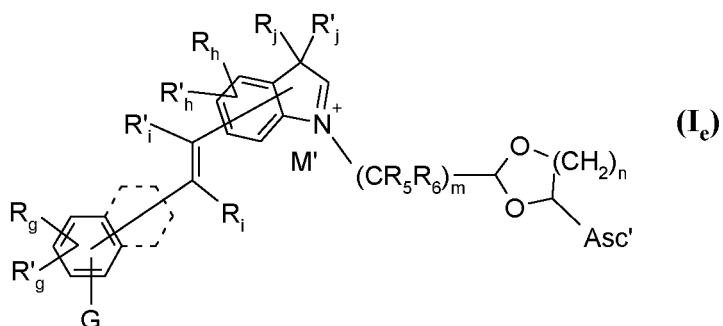
avec  $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$  et  $R^h$  tels que définis dans les formules (XX) et (XXI) précédentes, de préférence **A** représente un chromophore de formule (XIX).

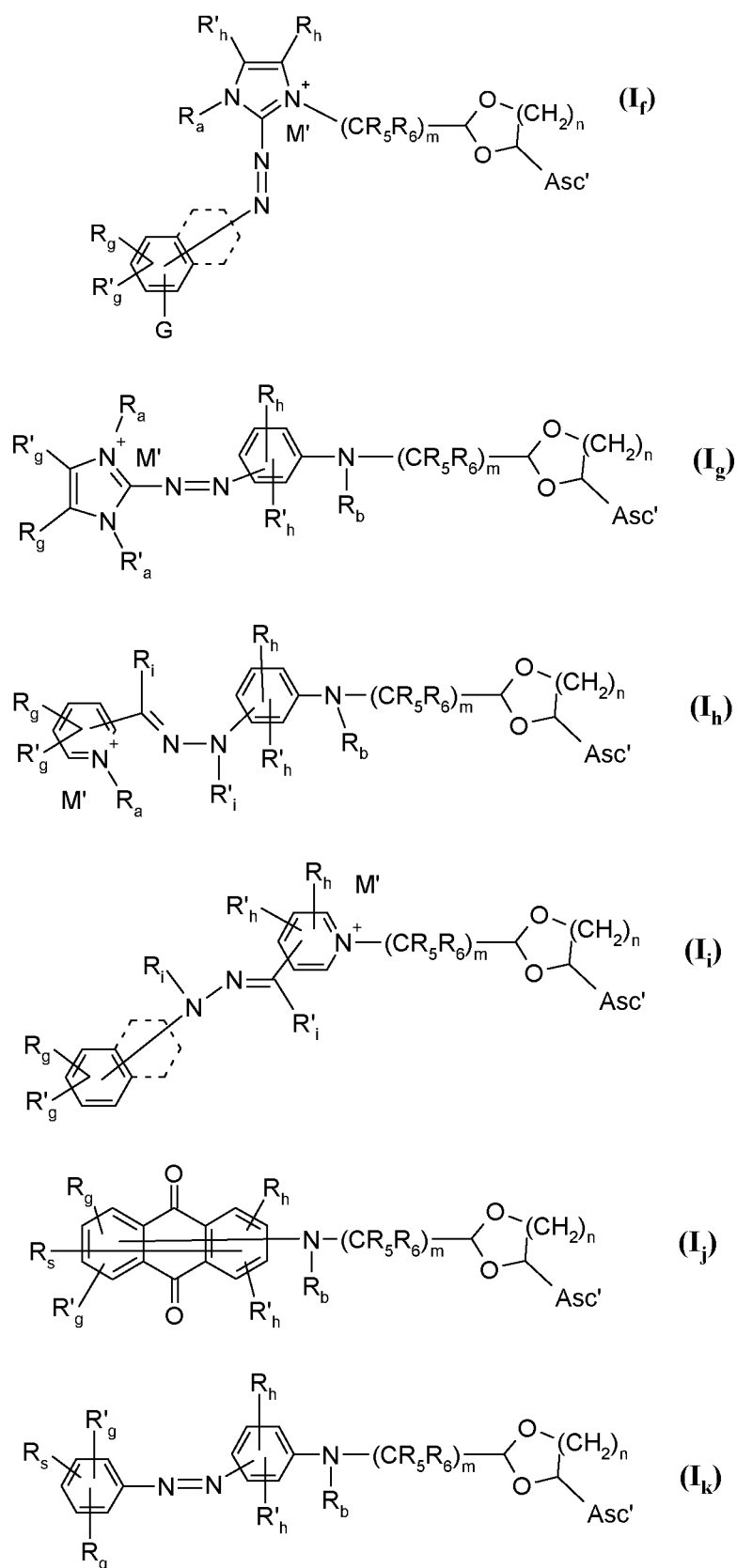
10. Colorant de formule (I) ou (I') selon une quelconque des revendications 3 à 9 dans lequel le radical  $Het^+$ ,  $W^+$ , ou  $W'^+$ , est un groupement choisi parmi imidazolium, pyridinium, benzopyridinium, benzimidazolium, quinolinium, indolinium et pyrazolium, éventuellement substitués préférentiellement par un ou plusieurs radicaux alkyles, identiques ou non, en  $C_1-C_4$ ;  $Ar$  est un phényle éventuellement substitué,  $Ar'$  est un phénylène éventuellement substitué et  $Ar^+$  est un phényle ou naphtyle éventuellement substitué à charge cationique exocyclique tri( $C_1-C_8$ )alkylammonium,  $M^-$  avec  $M^-$  représentant un contre ion anionique organique ou minéral, tel que triméthyl ammonium,  $M^-$ .

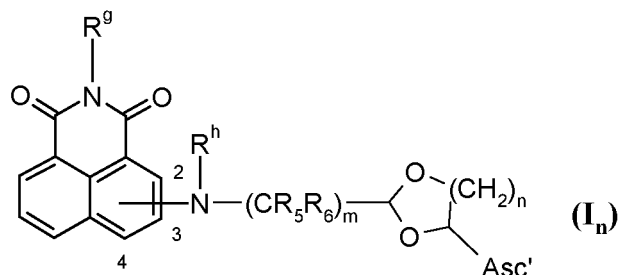
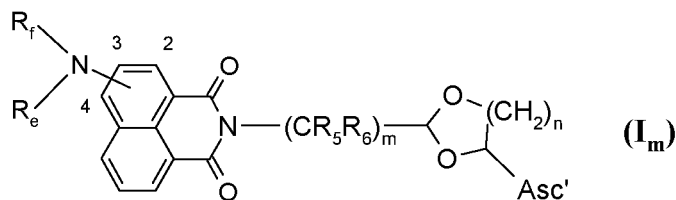
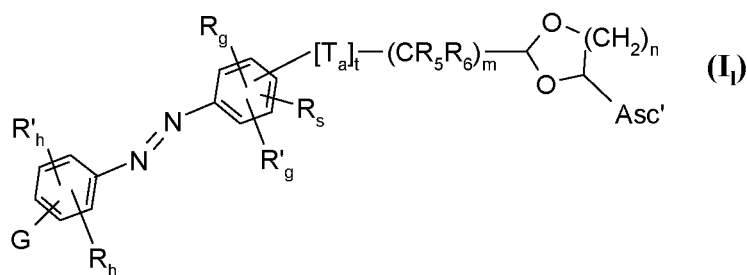
11. Colorant de formule (I) ou (I') selon une quelconque des revendications précédentes choisi parmi les colorants de formule (I<sub>a</sub>) à (I<sub>n</sub>) suivants :



5







ainsi que leurs sels d'acide organique ou minéral, isomères optiques, isomères  
 5 géométriques, tautomères et les solvates tels que hydrates ;  
 formules (I<sub>a</sub>) à (I<sub>n</sub>) dans lesquelles :

- **Asc'** représente un radical dérivé d'acide ascorbique de formule (II-1) à (II-3) tels que défini précédemment, particulièrement (II-1) ;
- **G** représente un groupement -NR<sub>c</sub>R<sub>d</sub>, ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy ; préférentiellement  
 10 préférentiellement positionné en para du groupement styryle, azoïque ou de l'hydrazono ;
- **R<sub>a</sub>** et **R'<sub>a</sub>**, identique ou différents, représentent un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué ; préférentiellement **R<sub>a</sub>** représente un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle,  
 15 préférentiellement non substitué, tel que méthyle ;
- **R<sub>b</sub>** représente un atome d'hydrogène ou un groupement C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyle éventuellement substitué ; préférentiellement non substitué, tel que méthyle
- **R<sub>c</sub>** et **R<sub>d</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué ; **R<sub>c</sub>** et **R<sub>d</sub>** représentent préférentiellement un atome  
 20 d'hydrogène, ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle éventuellement substitué par i) un groupement hydroxyle, ii) amino, iii) (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylamino, ou iv) ammonium quaternaire (R'')(R''')(R''''N<sup>+</sup>), Q<sup>-</sup> avec Q<sup>-</sup> étant un contre-ion anionique

organique ou minéral ;

ou alors deux radicaux adjacents  $R_c$  et  $R_d$ , portés par le même atome d'azote forment ensemble un groupe hétérocyclique ou hétéroaryle ; préférentiellement l'hétérocycle ou l'hétéroaryle est monocyclique et comprend entre 5 et 7 chaînons ; plus préférentiellement les groupements sont choisis parmi

5

l'imidazolyle et le pyrrolidinyle ;  
particulièrement  $R_c$  et  $R_d$  représentent des groupements identiques préférentiellement  $R_c$  et  $R_d$  représentent un (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle tel que méthyle, hydroxyéthyle, et 2-hydroxypropyle ;

10

- $R_g$ ,  $R'_g$ ,  $R_h$  et  $R'_h$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, cyano, carboxy, hydroxyle, trifluorométhyle, un radical acylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy, (poly)hydroxy(C<sub>2</sub>-C<sub>6</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, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonlamino, un radical amino-sulfonyle, ou un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)alkyle éventuellement substitué par un groupement choisi parmi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, hydroxyle, cyano, carboxy, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, 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 ; préférentiellement  $R_g$ ,  $R'_g$ ,  $R_h$  et  $R'_h$ , représentent un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyle ; plus préférentiellement  $R_g$ ,  $R'_g$ ,  $R_h$  et  $R'_h$ , représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy ;

15

20


25

- ou alors deux groupements  $R_g$  et  $R'_g$  ;  $R_h$  et  $R'_h$  ; portés par deux atomes de carbone adjacents, forment ensemble une cycle benzo, indéno, un groupement hétérocycloalkyle fusionné ou hétéroaryle fusionné ; le cycle benzo, indéno, hétérocycloalkyle ou hétéroaryle étant éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupement (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, nitro, cyano, carboxy, hydroxyle, trifluorométhyle, un radical acylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy, (poly)hydroxy(C<sub>2</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, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonlamino, un radical amino-sulfonyle, ou un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)alkyle éventuellement substitué par : un groupement choisi parmi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, hydroxyle, cyano, carboxy, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)amino, 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 ;

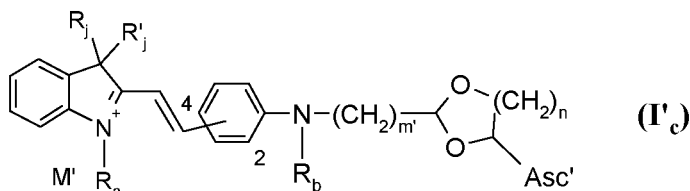
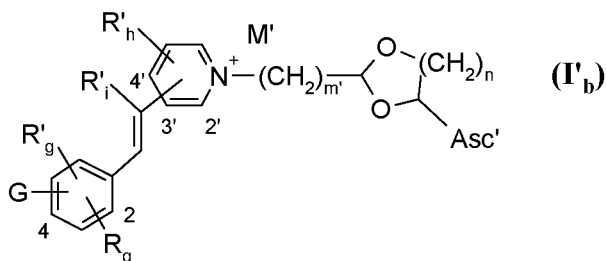
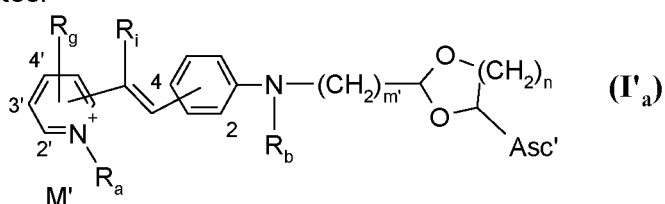
30

35

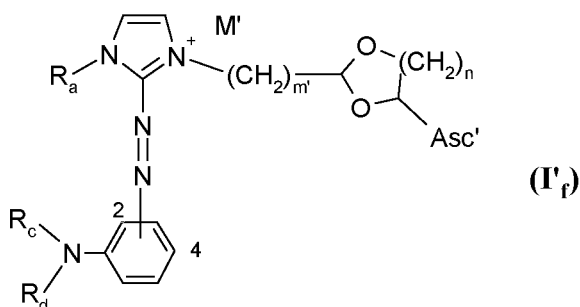
- préférentiellement  $R_g$  et  $R'_g$ ; forment ensemble un groupement benzo ;
- ou alors lorsque  $G$  représente  $-NR_cR_d$  deux groupements  $R_c$  et  $R'_g$ ;  $R_d$  et  $R_g$ ; forment ensemble un hétéroaryle ou hétérocycle saturé, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement ( $C_1$ - $C_6$ )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 groupements morpholinyle, pypérazinyle, pypéridinyle et pyrrolidinyle ;
  - $R_i$ ,  $R_j$ ,  $R'_j$  et  $R'_i$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement  $C_1$ - $C_4$  alkyle ; plus préférentiellement  $R_i$ ,  $R_j$ ,  $R'_j$  et  $R'_i$  représentent un atome d'hydrogène;
  - ou alors  $R_i$  avec  $R_g$ ,  $R'_i$  avec  $R_h$  portés par deux atomes adjacents, forment ensemble un groupement (hétéro)cycloalkyle, particulièrement pour **(Ia)** et **(Ib)**,  $R_i$  avec  $R_g$  ou  $R'_i$  avec  $R_h$  forment un cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
  - $R_1$  et  $R_4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1$ - $C_4$ )alkyle, préférentiellement  $R_5$ , et  $R_6$ , représentent un atome d'hydrogène ;
  - $R_s$  représente un radical sulfonate  $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  tel que le sulfonate de sodium ;
  - $R^e$ ,  $R^f$ ,  $R^g$ , et  $R^h$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1$ - $C_6$  éventuellement substitué préférentiellement par un groupe di( $C_1$ - $C_6$ )alkylamino ou tri( $C_1$ - $C_6$ )alkylammonium,  $M^-$  avec  $M^-$  représentant un contre-ion anionique organique ou minéral, tel que triméthylammonium,  $M^-$ ;
- de préférence  $R^e$  et  $R^g$  représentent un groupement alkyle en  $C_1$ - $C_6$  substitué par un groupe di( $C_1$ - $C_6$ )alkylamino ou tri( $C_1$ - $C_6$ )alkylammonium,  $M^-$  et  $R^f$ ,  $R^h$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1$ - $C_6$ ; et le groupe amino  $R^fR^eN^-$  ou  $-N(R^h)^-$  se trouve en position 4 du radical naphthalimidyle;
- $t$  vaut 0 ou 1, préférentiellement 1 ;
  - $T_a$ , représente un radical choisi parmi  $-S(O)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ ,  $-N^+(R)(R^o)-$   $M^-$ ,  $-C(O)-$ , avec  $R$ ,  $R^o$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical ( $C_1$ - $C_4$ )alkyle, hydroxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle; ou un aryl( $C_1$ - $C_4$ )alkyle, et  $M^-$  représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel que halogénure, préférentiellement  $T_a$  représente une un groupement choisi parmi un radical  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-N(R)-$  ou leur combinaison avec  $R$ , représentant un atome d'hydrogène ou un groupement ( $C_1$ - $C_4$ )alkyle tel que méthyle, plus particulièrement  $T_a$  représente un groupe  $-C(O)-O-$ ,  $-O-$  ou  $-N(R)-C(O)-$ ;

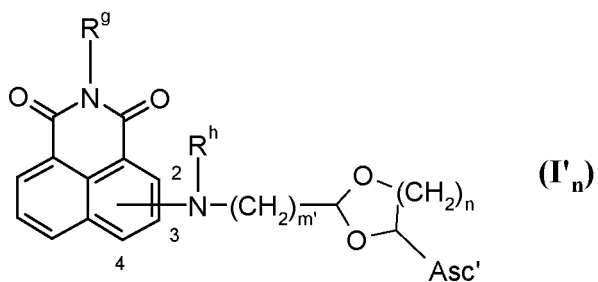
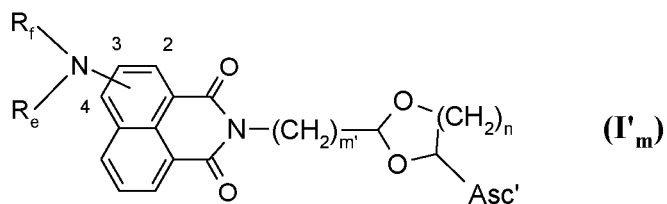
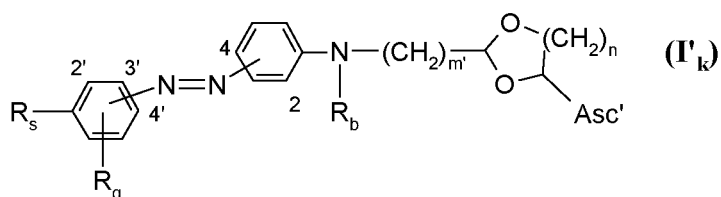
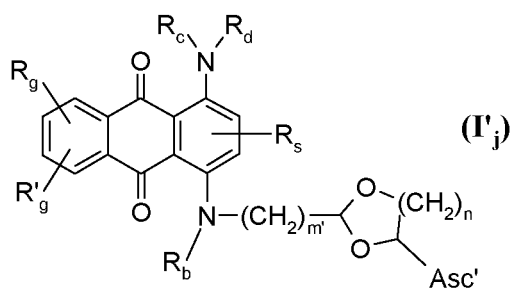
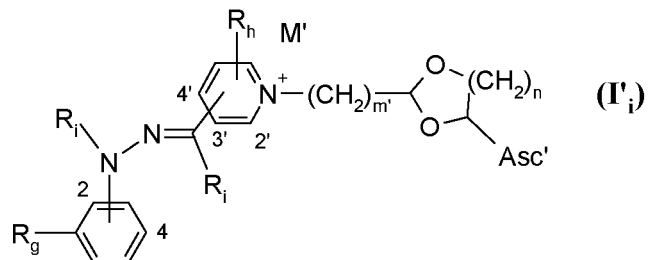
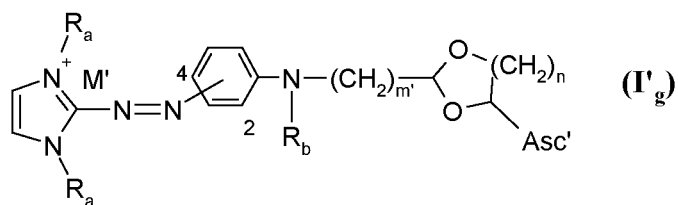
-  représentent un groupement aryle ou hétéroaryle fusionné au cycle phényle ; ou alors est absent du cycle phényle; lorsque le cycle est présent le cycle est préférentiellement un benzo ; plus préférentiellement le cycle est absent ;
- **m** représentant un nombre entier compris inclusivement entre 1 et 8, particulièrement entre 2 et 6, plus particulièrement m vaut 1, 2 ou 3 ; et
- **M'** représentant contre-ion anionique organique ou minéral.

10 12. Colorant de formule (I) ou (I') selon une quelconque des revendications précédentes choisi parmi les colorants de formule (I'a), (I'b), (I'c), (I'f), (I'g), (I'i), (I'j), (I'k), (I'm) et (I'n) suivantes:



15





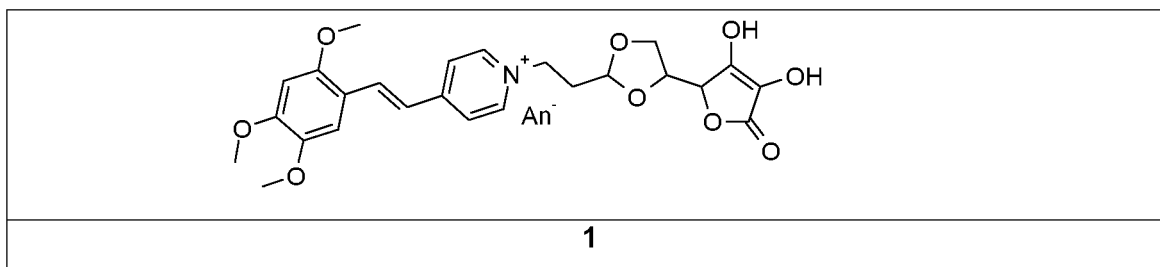
5

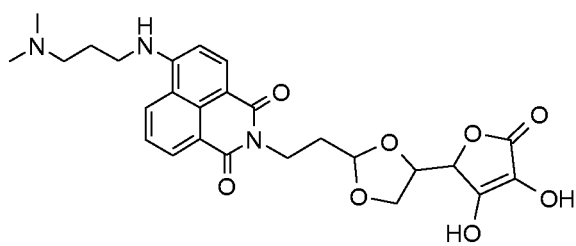
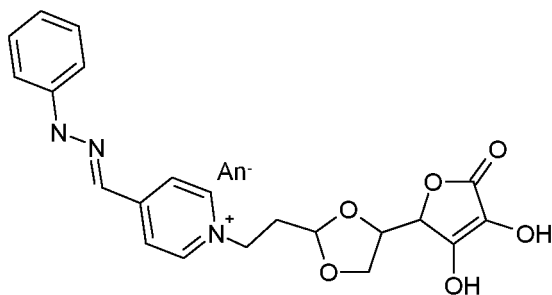
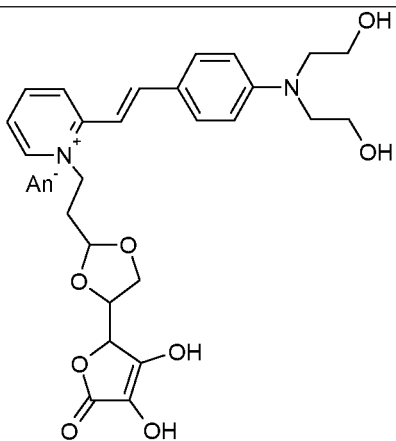
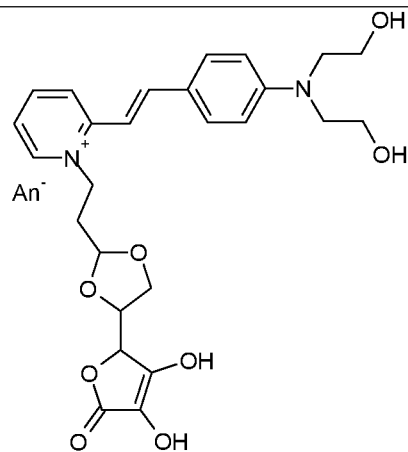
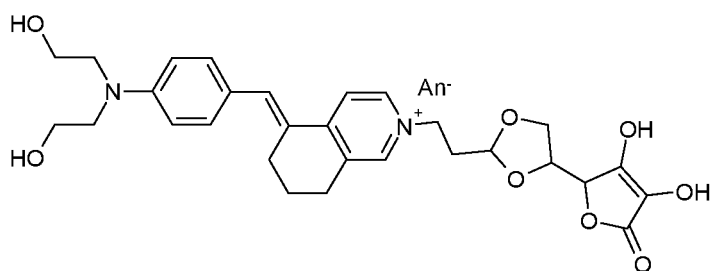
formules (I<sub>a</sub>), (I<sub>b</sub>), (I<sub>c</sub>), (I<sub>f</sub>), (I<sub>g</sub>), (I<sub>i</sub>), (I<sub>j</sub>), (I<sub>k</sub>), (I<sub>m</sub>) et (I<sub>n</sub>) dans lesquelles :

- Asc' représente est tel que défini précédemment ;
- R<sub>a</sub>, R<sub>j</sub> et R'<sub>j</sub> représentent un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ;

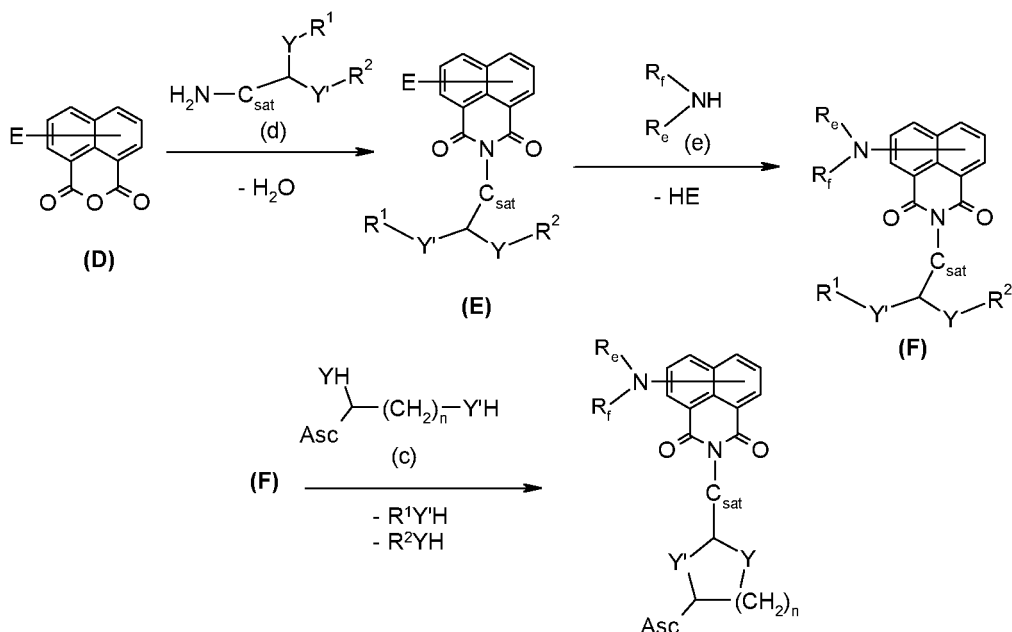
- $R_b$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement  $(C_1-C_4)$ alkyle tel que méthyle ; préférentiellement  $R_b$  est un atome d'hydrogène ;
- $R_s$  représente un radical sulfonate  $(O)_2S(O^-)$ ,  $M^+$  tel que le sulfonate de sodium ; préférentiellement  $R_s$  se trouve en ortho du groupement  $R_cR_dN-$  de  $(I'_j)$
- 5 ○  $R_i$  avec  $R_g$ ,  $R'_i$  avec  $R_h$  portés par deux atomes adjacents, forment ensemble un groupement cycloalkyle, particulièrement pour  $(I'_a)$  et  $(I'_b)$ , forment un cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
- $m'$  vaut 1, 2 ou 3 ;
- $n$  est tel que défini précédemment, de préférence  $n$  vaut 1 ;
- 10 ○  $G$  est tel que défini précédemment, de préférence représente un groupe  $(C_1-C_4)$ alkoxy ;
- $R_g$  et  $R'_g$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe  $(C_1-C_4)$ alkoxy ;
- $R^e$  et  $R^g$  représentent un groupement alkyle en  $C_1-C_6$  substitué par un groupe di $(C_1-C_6)$ alkylamino ou tri $(C_1-C_6)$ alkylammonium,  $M'$  ;
- 15 ○  $R^f$  et  $R^h$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_6$  ; de préférence le groupe amino  $R^fR^eN-$  ou  $-N(R^h)-$  se trouve en position 4 du radical naphthalimidyle ; et
- $M'$  représentant contre-ion anionique organique ou minéral ;
- 20 étant entendu que la fonction styryle, hydrozono ou azoïque se trouve en position 2 (ortho) ou 4 (para) du phényle, préférentiellement en position 4 et que la fonction styryle ou hydrazono se trouve en position 2' (ortho) ou 4' (para) du pyridinium, ou 2' (ortho) ou 4' (para) du phényl pour  $(I'_k)$ , préférentiellement en position 4' ;
- plus préférentiellement, les colorants de formule  $(I)$  ou  $(I')$  sont choisis parmi ceux
- 25 de formule  $(I_b)$ , et  $(I_m)$ , et plus particulièrement  $(I'_b)$ .

13. Colorant de formule  $(I)$  ou  $(I')$  selon une quelconque des revendications précédentes choisi parmi les colorants suivants :



**2****3****4****5****6**





Voie B qui consiste :

- dans un premier temps à faire réagir un composé (D) anhydride 1,8-naphtalique substitué par un groupe nucléofuge E avec un composé (d) comportant un groupe amino pour conduire après condensation sur l'atome d'oxygène de l'anhydride au composé (E) naphtalimide ;
- dans un deuxième temps à faire réagir le composé (E) avec une amine (e) pour conduire après substitution du groupe électrophile E au composé (F) naphtalimide aminé, puis
- dans un troisième temps à faire réagir un composé (c) ascorbique comprenant deux groupes hydroxy ou mercapto avec composé (F) naphtalimide aminé pour conduire au composé appartenant à la formule (I<sub>m</sub>) ou (I'<sub>m</sub>) à groupe ascorbique ;

avec E représentant un groupe électrofuge tel que halogène (Cl, Br, I, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylsulfate, arylsulfate), Y et Y' représentent un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence oxygène, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle ou éthyle, C<sub>sat</sub>, G, n, R<sub>e</sub>, R<sub>f</sub>, R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R<sub>i</sub>, et R<sub>i</sub>, sont tels que définis dans les revendications 11 ou 12.

**15.** Composition tinctoriale comprenant dans un milieu cosmétique approprié, un ou plusieurs colorants de formule (I) ou (I') tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 13 ; particulièrement la composition se trouve à un pH acide et comprend un alcool aromatique tel que l'alcool benzylique.

16. Procédé de coloration et/ou d'éclaircissement de matières kératiniques, dans lequel on applique sur lesdites matières, une composition tinctoriale approprié telle que définie dans la revendication précédente.
- 5 17. Procédé de coloration et/ou d'éclaircissement de matières kératiniques selon la revendication 15 dans lequel la composition comprenant le ou les composés de formule (I) ou (I') est laissée pauser puis, les matières kératiniques sont rincées, et/ou essorées et/ou subissent un traitement thermique et/ou exposées à une lumière Ultra-violette (UV) ; préférentiellement les matières sont des fibres kératiniques et subissent  
10 un traitement thermique notamment à une température comprise entre 50 et 200 °C.
18. Procédé selon les revendications 16 ou 17 ne mettant pas en œuvre d'agent oxydant chimique.
- 15 19. Procédé de coloration et/ou d'éclaircissement selon une quelconque des revendications 16 à 18 dans lequel les matières kératiniques sont des fibres kératiniques foncées possédant une hauteur de ton inférieure ou égale à 6, particulièrement inférieure ou égale à 4.
- 20 20. Utilisation des colorants de formule (I) ou (I') tels que définis aux revendications 1 à 13 pour la coloration et/ou l'éclaircissement des matières kératiniques humaines telles que les fibres kératiniques humaines notamment foncées de hauteur de ton inférieure à 6, préférentiellement inférieure ou égale à 4.
- 25 21. Composé de formule (C), (E), ou (F) tel que défini dans la revendication 14.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 803311  
FR 1461060

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	FR 2 939 035 A1 (OREAL [FR]) 4 juin 2010 (2010-06-04) * page 2, ligne 12 - page 27, ligne 39; revendications; exemple 1 * -----	1-21	C09B62/78 C07D213/02 C07D221/06 A61K8/49 A61Q5/10
X	FR 2 967 683 A1 (OREAL [FR]) 25 mai 2012 (2012-05-25) * page 3, ligne 29 - page 5, ligne 10; revendications * -----	1-21	
X	US 2013/125317 A1 (RUDOLPH THOMAS [DE] ET AL) 23 mai 2013 (2013-05-23) * alinéas [0028] - [0036]; revendications; exemples * -----	1-21	
X	FR 2 955 493 A1 (OREAL [FR]) 29 juillet 2011 (2011-07-29) * page 3, ligne 21 - page 21, ligne 10; revendications * -----	1-21	
A	WO 2012/065685 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; BUEHLE PHILIPP [DE]; RUDOLPH THOMAS [DE]) 24 mai 2012 (2012-05-24) * revendications; exemples * -----	1-21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C07D C09B A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 mars 2015		Butkowskyj-Walkiw, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1461060 FA 803311**

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 **17-03-2015**

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
FR 2939035	A1	04-06-2010	AUCUN	
FR 2967683	A1	25-05-2012	FR 2967683 A1	25-05-2012
			WO 2012069476 A1	31-05-2012
US 2013125317	A1	23-05-2013	DE 102010044381 A1	08-03-2012
			EP 2611869 A1	10-07-2013
			ES 2526782 T3	15-01-2015
			US 2013125317 A1	23-05-2013
			WO 2012028245 A1	08-03-2012
FR 2955493	A1	29-07-2011	AUCUN	
WO 2012065685	A1	24-05-2012	EP 2640713 A1	25-09-2013
			ES 2511667 T3	23-10-2014
			WO 2012065685 A1	24-05-2012