(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 919 178**

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **07 56705**

(51) Int Cl[8] : ***A 61 K 8/43*** *(2006.01), A 61 K 8/49, A 61 Q 5/10*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 24.07.07.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 30.01.09 Bulletin 09/05.

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

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

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

(72) **Inventeur(s) :** GUERIN FREDERIC.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** CASALONGA ET JOSSE.

(54) COMPOSITION CAPILLAIRE COMPRENANT AU MOINS UN COLORANT FLUORESCENT ET AU MOINS UN AGENT ALCALIN HYDROXYDE, ET PROCEDE DE MISE EN FORME, DE COLORATION ET/OU D'ECLAIRCISSEMENT SIMULTANES.

(57) La présente demande concerne une composition de mise en forme, coloration et/ou éclaircissement simultanés des fibres kératiniques, comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable,

* un ou plusieurs colorants fluorescents solubles dans ledit milieu, et

* un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde minéral ou organique en quantité telle que le pH de la composition est compris entre 10 et 14.

La présente demande concerne aussi un procédé de mise en forme et de coloration et/ou d'éclaircissement simultanés des fibres kératiniques, dans lequel on applique la composition tinctoriale selon l'invention, pendant un temps suffisant pour développer la mise en forme, la coloration et/ou l'éclaircissement souhaités.

Elle concerne enfin un dispositif à plusieurs compartiments comprenant au moins un premier compartiment (i) comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, l'agent alcalin de type hydroxyde minéral ou organique et au moins un deuxième compartiment (ii) comprenant le colorant fluorescent.

FR 2 919 178 - A1

B07/1199FR FB/GBO
OA07265

Société anonyme dite : L'OREAL

Composition capillaire comprenant au moins un colorant fluorescent et au moins un agent alcalin hydroxyde, et procédé de mise en forme, de coloration et/ou d'éclaircissement simultanés

Invention de : Frédéric GUERIN

Composition capillaire comprenant au moins un colorant fluorescent et au moins un agent alcalin hydroxyde, et procédé de mise en forme, de coloration et/ou d'éclaircissement simultanés

La présente invention a pour objet une composition capillaire de coloration et de mise en forme des cheveux comprenant un colorant fluorescent et un agent alcalin hydroxyde.

Il existe divers traitements appliqués aux fibres kératiniques humaines dans le but d'en changer l'aspect. A titre d'exemples de procédé permettant de changer la couleur, on peut citer la décoloration ou la coloration des fibres. A titre d'exemple de procédé permettant de modifier la forme des fibres, on peut citer le défrisage ou décrêpage ou lissage.

Pour ce qui concerne la coloration, on connaît deux types de procédés, la coloration d'oxydation et la coloration directe.

La coloration d'oxydation consiste à mettre en œuvre, en présence d'un agent oxydant, des bases d'oxydation (telles que par exemple des ortho- ou para-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols et des composés hétérocycliques), éventuellement associées à des coupleurs (comme notamment les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-diphénols et certains composés hétérocycliques).

La coloration directe ou semi-permanente consiste à appliquer des colorants directs, qui sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres, à laisser poser pour permettre aux molécules colorées de pénétrer par diffusion à l'intérieur de la fibre, puis à les rincer. On peut utiliser par exemple des colorants directs nitrés benzéniques, anthraquinoniques, nitropyridiniques, azoïques, xanthéniques, acridiniques, aziniques ou triarylméthaniques.

Il est aussi possible de colorer les fibres kératiniques à partir de colorants disulfures. De tels colorants sont par exemple décrits dans le document FR 2876576.

La décoloration est obtenue par l'emploi d'un agent oxydant, qui, en fonction de sa nature, permet de décolorer la fibre ou simplement de l'éclaircir. Ainsi, en utilisant du peroxyde d'hydrogène ou l'un de ses précurseurs en milieu en général alcalin, l'éclaircissement de la fibre est plutôt léger, et en utilisant des composés du type des sels peroxygénés (persulfate, perborate de métaux alcalins ou d'ammonium), en association avec du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, la fibre est plus fortement décolorée.

Il est aussi possible d'observer un éclaircissement optique des cheveux foncés par l'application de colorants fluorescents. Cet éclaircissement optique ne met pas en œuvre d'agent oxydant. Un tel effet est décrit par exemple dans la demande de brevet EP 1432390.

La mise en forme du cheveu peut être réalisée selon plusieurs méthodes. Une de ces méthodes consiste à mettre en contact les fibres avec une composition très fortement alcaline, comprenant des hydroxydes, et qui a pour résultat de transformer des ponts disulfures par lanthionisation. Ce type de procédé est en général employé pour défriser des cheveux.

Si l'on ne rencontre pas de problème particulier en mettant en œuvre l'un des traitements précités, de manière isolée, il n'en est pas de même lorsque l'on souhaite combiner une mise en forme du cheveu avec une modification de la couleur. En effet, les étapes de mise en forme permanente, et plus particulièrement de défrisage, sont des procédés fragilisant les fibres et il est souvent difficilement envisageable de mettre en œuvre par la suite, de manière rapprochée, une étape de coloration et/ou d'éclaircissement, sans risquer une dégradation très importante de la fibre.

Il est connu du document US 2002/192175 un procédé de défrisage et de coloration à partir de colorants cationiques, d'un défrisant, d'un émulsifiant, d'un hydratant et d'un agent conditionneur. Les résultats coloriels obtenus ne sont pas satisfaisants et les colorants décrits ne permettent pas d'obtenir un éclaircissement simultané des cheveux foncés.

Le document EP-A-1 464 318 décrit un procédé de coloration avec effet éclaircissant de fibres kératiniques ayant subi une déformation permanente, qui consiste à appliquer sur des fibres mises en forme antérieurement une composition comprenant un colorant fluorescent soluble. Ce procédé nécessitant deux étapes est contraignant et consommateur de temps. Les résultats coloriels ne sont pas toujours satisfaisants, notamment en terme d'intensité.

Le but de la présente invention est de pouvoir mettre en forme et colorer simultanément les fibres kératiniques, notamment pour obtenir un éclaircissement des cheveux foncés, tout en limitant la dégradation des fibres kératiniques.

Ce but est atteint par la présente invention qui a pour objet une composition de traitement des fibres kératiniques, notamment pour la mise en forme, la coloration et/ou l'éclaircissement simultanés, comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable,

* un ou plusieurs colorants fluorescents solubles dans ledit milieu, et

* un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde minéral ou organique en quantités telles que le pH de la composition est compris entre 10 et 14.

L'invention a de même pour objet un procédé de mise en forme et de coloration et/ou d'éclaircissement simultanés des fibres kératiniques, dans lequel on applique la composition tinctoriale selon l'invention, pendant un temps suffisant pour développer la mise en forme, la coloration et/ou l'éclaircissement souhaités, puis on rince éventuellement les fibres kératiniques et on les lave au shampooing.

L'invention concerne aussi un dispositif à plusieurs compartiments comportant un premier compartiment comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde minéral ou organique et un deuxième compartiment comprenant un ou plusieurs colorants fluorescents, le pH du mélange du contenu des différents compartiments étant compris entre 10 et 14.

L'invention concerne également un dispositif à plusieurs compartiments comportant un premier compartiment comprenant du carbonate de guanidine et un ou plusieurs colorants fluorescents, et un deuxième compartiment comprenant un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, le pH du mélange du contenu des différents compartiments étant compris entre 10 et 14.

L'invention concerne enfin un dispositif à plusieurs compartiments comportant un premier compartiment comprenant du carbonate de guanidine, un deuxième compartiment comprenant un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, et un troisième compartiment comprenant un ou plusieurs colorants fluorescents, le pH du mélange du contenu des différents compartiments étant compris entre 10 et 14.

La composition selon l'invention permet d'obtenir simultanément une mise en forme du cheveu, notamment un défrisage et une coloration sans dégradation supplémentaire des fibres kératiniques. En particulier, lorsque ce procédé est mis en œuvre sur cheveux foncés, on peut observer un éclaircissement des cheveux sans avoir à mettre en œuvre un agent oxydant. Mais bien entendu, il n'est pas exclu que la composition selon l'invention comprenne un tel agent.

Il est ainsi possible d'effectuer une mise en forme des cheveux, telle qu'un défrisage, une coloration ou un éclaircissement simultanés en utilisant une unique composition s'appliquant en une seule étape.

Par ailleurs, il a été également constaté que la présence de l'agent alcalin à pH élevé permettait une meilleure montée du colorant sur la fibre kératinique et un meilleur unisson, notamment en raison du gonflement des fibres dû audit agent alcalin.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la composition est destinée à être appliquée sur des fibres kératiniques foncées. Plus particulièrement, les fibres kératiniques foncées sont des fibres pigmentées ou colorées artificiellement, dont la hauteur de ton est inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.

Il est rappelé que la notion de "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 sont bien connues des professionnels de la coiffure et publiée dans l'ouvrage « Sciences des traitements capillaires » de Charles ZVIAK 1988, Ed.Masson, pp.215 et 278. Les hauteurs

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

Il est à noter que la composition est appropriée pour le traitement de fibres kératiniques, quelle que soit leur coloration avant traitement et que celle-ci soit naturelle ou obtenue artificiellement.

Il est à noter que dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine.

Par colorant fluorescent, on entend au sens de la présente invention un colorant qui est une molécule qui colore par elle-même, et donc absorbe la lumière du spectre visible et éventuellement de l'ultraviolet (longueurs d'onde allant de 360 à 760 nanomètres) mais qui, contrairement à un colorant classique, transforme l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre.

Un colorant fluorescent selon l'invention est à différencier d'un agent éclaircissant optique. Les agents éclaircissants optiques appelés généralement azurants optiques, ou "brighteners", ou "fluorescent brighteners", ou "fluorescent brightening agents", ou "fluorescent whitening agents", ou "whiteners", ou encore "fluorescent whiteners" en terminologie anglo-saxone, sont des composés transparents incolores, qui ne colorent pas, car il n'absorbent pas dans la lumière visible, mais uniquement dans les ultraviolets (longueurs d'onde allant de 200 à 400 nanomètres), et transforment l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre ; l'impression de couleur est alors uniquement engendrée par la lumière purement fluorescente à prédominante bleue (longueurs d'onde allant de 400 à 500 nanomètres).

Un colorant fluorescent est différent d'un pigment fluorescent qui lui, n'est pas soluble dans le milieu de la composition.

Plus particulièrement, un colorant fluorescent dans le cadre de la présente invention, éventuellement neutralisé, est soluble dans le milieu de la composition à au moins 0,001 g/l, plus particulièrement au moins 0,5 g/l, de préférence au moins 1 g/l et, selon un mode de réalisation encore plus préféré, au moins 5 g/l à une température comprise entre 15 et 25°C.

Les colorants fluorescents utilisés de préférence selon la présente invention peuvent donner des couleurs dans la gamme des jaunes, orangés, violets, rouges ou verts.

De préférence, les colorants fluorescents de la composition selon l'invention présentent un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueurs d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueurs d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

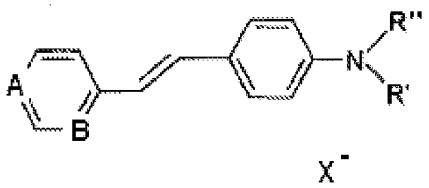
Les colorants fluorescents selon la présente invention sont des composés connus en eux-mêmes.

De préférence, les colorants fluorescents selon la présente invention sont des colorants fluorescents exempts de liaison disulfure.

A titre d'exemples de colorants fluorescents susceptibles d'être mis en œuvre, on peut citer les colorants fluorescents appartenant aux familles suivantes : les naphtalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthènes ; les xanthénodiquinolizines (comme notamment les sulforhodamines) ; les azaxanthènes ; les thioxanthènes ; les naphtolactames ; les azalactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines ; les stilbazoliums, les stilbènes, les benzoxazoles, les dicétopyrrolopyrroles, les pyrazines, les colorants fluorescents monocationiques ou polycationiques de type méthinique, seuls ou en mélanges.

On peut notamment citer parmi eux :

- les composés de structure suivante :



(F1)

formule dans laquelle A et B désignent un groupement CH ou un groupement N^+R, un seul de A ou B désignant un groupement CH ; R représente un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique comprenant 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, par au moins un groupement alcoxy en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, ou cycloalcoxy en C_1-C_6 et/ou par au moins un groupement cyano ;

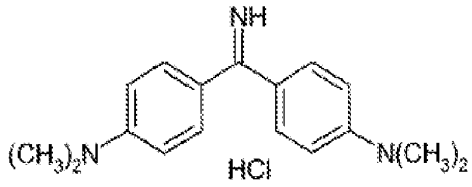
R', R" indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyles ;

X représente un anion organique ou minéral.

Plus particulièrement, le radical R peut être un radical méthyle ou éthyle, et les radicaux R', R" indépendamment l'un de l'autre peuvent être un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

A titre d'exemple de composé de ce type on peut citer le 2-(2-(4-diméthylamino-phényl)-vinyl)-1-éthyl-pyridinium éthyl sulfate et le 4-(2-(4-diméthylaminophényl)-vinyl)-1méthyl-pyridinum paratoluène sulfonate.

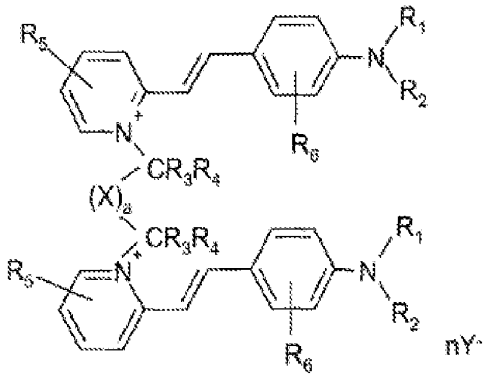
- le Basic Yellow 2, ou Auramine O commercialisé par les sociétés PROLABO, ALDRICH ou CARLO ERBA et de structure suivante :



(F2)

monochlorhydrate de 4,4'-(imidocarbonyl)bis(N,N-diméthylaniline) - CAS number 2465-27-2.

On peut aussi citer les composés de formule suivante :



(F3)

dans laquelle :

R_1, R_2, identiques ou différents, représentent :

- un atome d'hydrogène ;

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

- un radical aryle ou arylalkyle, le groupement aryle ayant 6 atomes de carbone et le radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; le radical aryle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompus et/ou substitués par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

- R_1 et R_2 peuvent éventuellement être reliés de manière à former un hétérocycle avec l'atome d'azote et comprendre un ou plusieurs autres

hétéroatomes, l'hétérocycle étant éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

- R_1 ou R_2 peuvent éventuellement être engagés dans un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et l'un des atomes de carbone du groupement phényle portant ledit atome d'azote ;

R_3, R_4, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ;

R_5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome ;

R_6, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

X représente :

- un radical alkylène, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcénylène comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome et/ou substitué par au moins un atome d'halogène ;

- un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome ; par au moins un atome d'halogène ;

- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement portant au moins un hétéroatome;

- un radical dicarbonyle ;

- le groupement X pouvant porter une ou plusieurs charges cationiques ;

a étant égal à 0 ou 1 ;

Y^-, identiques ou non, représentant un anion organique ou minéral ;

n étant un nombre entier au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

Les hétéroatomes peuvent représenter un atome d'oxygène ou d'azote.

Parmi les groupements porteurs de tels atomes, on peut citer entre autres les groupements hydroxyle, alcoxy, carbonyle, amino, ammonium, amido (-N-CO-), carboxyle (-O-CO- ou -CO-O-).

En ce qui concerne les groupements alcénylènes, ces derniers comprennent une ou plusieurs liaisons carbone-carbone insaturée (-C=C-), et de préférence une seule double liaison carbone-carbone.

Dans cette formule générale, les radicaux R_1 et R_2, identiques ou non, représentent plus particulièrement :

- un atome d'hydrogène ;

- un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, notamment 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ou éventuellement substitué par au moins un radical hydroxyle, amino, ammonium, d'un atome de chlore ou de fluor;

- un radical benzyle, phényle, éventuellement substitué par un radical alkyle ou alcoxy comprenant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atomes de carbone ;

- avec l'atome d'azote, un radical hétérocylique du type pyrrolo, pyrrolidino, imidazolino, imidazolo, imidazolium, pyrazolino, pipérazino, morpholino, morpholo, pyrazolo, triazolo, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu et/ou substitué par un atome d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupement portant un atome d'azote et/ou d'oxygène.

En ce qui concerne les radicaux amino ou ammonium précités, les radicaux portés par l'atome d'azote peuvent ou non être identiques et représenter plus particulièrement un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10}, de préférence en C_1-C_4, un radical arylalkyle dans lequel, plus spécialement, le radical aryle comprend 6 atomes de carbone et le radical alkyle 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone.

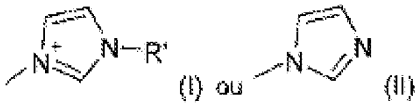
Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les radicaux R_1 et R_2, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6 ; un radical alkyle en C_2-C_6 substitué par un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C_2-C_6 portant un groupement amino ou ammonium ; un radical chloroalkyle en C_2-C_6 ; un radical alkyle C_2-C_6 interrompu par un atome d'oxygène ou groupement en portant un (par exemple ester) ; un radical aromatique comme les phényle, benzyle, 4-méthylphényle ; un radical hétérocyclique tel que les radicaux pyrrolo, pyrrolidino, imidazolo, imidazolino, imidazolium, pipérazino, morpholo, morphollino, pyrazolo, triazolo, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C_1-C_6 ou aromatique.

De préférence, les radicaux R_1 et R_2, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6 tel que les radicaux méthyle, éthyle, n-butyle, n-propyle ; le 2-hydroxyéthyle ; un radical alkyltriméthylammonium ou alkyltriéthylammonium, le radical alkyle étant linéaire en C_2-C_6 ; un radical (di)alkylméthylamino ou (di)alkyléthylamino, le radical alkyle étant linéaire en C_2-C_6 ; $-CH_2CH_2Cl$; $-(CH_2)_n-OCH_3$ ou $-(CH_2)_n-OCH_2CH_3$ avec n nombre entier variant de 2 à 6 ; $-CH_2CH_2-OCOCH_3$; $-CH_2CH_2COOCH_3$.

De préférence les radicaux R_1 et R_2, identiques ou non, et de préférence identiques, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle.

Les radicaux R_1 et R_2, identiques ou différents, peuvent aussi représenter un radical hétérocyclique du type pyrrolidino, 3-amino pyrrolidino, 3-(diméthyl)amino pyrrolidino, 3-(triméthyl)amino pyrrolidino, 2,5-diméthylpyrrolo, le 1H-imidazole, 4-méthyl pipérazino, 4-benzyl pipérazino, morpholo, 3,5-(ter-butyl)-1H-pyrazolo, 1H-pyrazolo, 1H-1,2,4-triazolo.

Les radicaux R_1 et R_2, identiques ou différents, peuvent aussi représenter être reliés de manière à former un hétérocycle de formules (I) et (II) suivantes :



dans lesquelles R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_3, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2OCH_3$.

En ce qui concerne les radicaux R_3, R_4, ces derniers, identiques ou non, représentent avantageusement un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, plus spécialement un radical méthyle. De manière préférée, R_3 et R_4 représentent chacun un atome d'hydrogène.

Conformément à un mode de réalisation plus particulier de l'invention, les radicaux R_5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un atome de fluor ou de

chlore, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ou d'azote.

Il est précisé que le substituant R_5, s'il est différent de l'hydrogène, se trouve avantageusement en position(s) 3 et/ou 5 par rapport au carbone du cycle portant l'azote substitué par les radicaux R_1 et R_2, et de préférence en position 3 par rapport à ce carbone.

Avantageusement, les radicaux R_5, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 ; -O-R_{51} avec R_{51} représentant un radical alkyle linéaire en C_1-C_4 ; -R_{52}-O-CH_3 avec R_{52} représentant un radical alkyle linéaire en C_2-C_3 ; -R_{53} - $N(R_{54})_2$ dans laquelle R_{53} représente un radical alkyle linéaire en C_2-C_3, R_{54}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

De préférence R_5 représente un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier, les radicaux R_6, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 ; un atome de chlore, de brome ou de fluor ; -R_{61}-O-R_{62} avec R_{61} représentant un radical alkyle linéaire en C_2-C_3 et R_{62} représente le radical méthyle ; -R_{63}-$N(R_{64})_2$ avec R_{63} représentant un radical alkyle linéaire en C_2-C_3 et R_{64}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; -$N(R_{65})_2$ dans laquelle R_{65}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire en C_2-C_3 ; -$NHCOR_{66}$ avec R_{66} représentant un radical alkyle en C_1-C_2, un radical chloroalkyle en C_1-C_2, un radical -R_{67}-NH_2 ou -R_{67}-$NH(CH_3)$ ou -R_{67}-$N(CH_3)_2$ ou -R_{67}-$N^+(CH_3)_3$ ou -R_{67}-$N^+(CH_2CH_3)_3$ avec R_{67} représentant un radical alkyle en C_1-C_2.

Il est précisé que le substituant R_6, s'il est différent de l'hydrogène, se trouve de préférence en position 2 et/ou 4 par rapport à l'atome d'azote du cycle pyridinium, et de préférence en position 4 par rapport à cet atome d'azote.

De préférence, R_6 représente un atome d'hydrogène.

Comme indiqué plus haut, X représente :

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, éventuellement interrompu et/ou substitué par au moins un hétéroatome, par au moins un groupement porteur d'au moins un hétéroatome et/ou par au moins un atome d'halogène ;

- un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 4 atomes de

carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome et/ou par au moins un atome d'halogène ;

- un radical aromatique ou diaromatique condensé ou non, séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un hétéroatome et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome ;

- un radical dicarbonyle.

En outre, il est indiqué que le groupement X peut porter une ou plusieurs charges cationiques.

Ainsi, X peut représenter un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 14 atomes de carbone, ou alcényle comprenant 2 à 14 atomes de carbone, et peut être substitué et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote, et/ou par un ou plusieurs groupements porteurs d'au moins un hétéroatome, et/ou par un atome de fluor, de chlore.

Parmi les groupements de ce type, on peut citer tout particulièrement les groupements butyle, hydroxyle, alcoxy (avec notamment un radical R de type alkyle en C_1-C_4), amino, ammonium, amido, carbonyle, carboxyle (-COO-, -O-CO-) avec notamment un radical de type alkyloxy.

L'atome d'azote, s'il est présent, peut se trouver sous une forme quaternisée ou non. Dans ce cas, le ou les deux autres radicaux portés par l'atome d'azote quaternisé ou non, sont identiques ou non et peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, de préférence le méthyle.

Selon une autre variante, le groupement X représente un radical hétérocyclique comprenant 5 ou 6 chaînons, du type imidazolo, pyrazolo, triazino, pyridino, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 14 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ; par au moins un radical aminoalkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupement comprenant au moins un hétéroatome (de préférence un radical hydroxyle), ou par un atome d'halogène. A noter que le groupement amino est de préférence lié à l'hétérocycle.

Conformément à une autre possibilité, le groupement X représente un radical aromatique (comprenant de préférence 6 atomes de carbone) ou diaromatique condensé ou non (comprenant notamment de 10 à 12 atomes de carbone), séparé ou non par un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, le ou les radicaux aryles étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène et/ou par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de

carbone, éventuellement interrompu par au moins un atome d'oxygène et/ou d'azote, et/ou groupement comprenant au moins un hétéroatome (comme un radical carbonyle, carboxyle, amido, amino, ammonium).

Il est à noter que le radical aromatique, de préférence un radical phényle, est relié aux groupements CR_3R_4 par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,2 ; 1,3 ou 1,4 ; de préférence en positions 1,3 et 1,4. Si le radical phényle relié par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,4 porte un ou deux substituants, ce ou ces derniers sont situés de préférence en position 1,4 par rapport à l'un des groupements CR_3R_4. Si le radical phényle relié par l'intermédiaire de liaisons en positions 1,3 porte un ou deux substituants, ce ou ces derniers sont situés de préférence en position 1 et/ou 3 par rapport à l'un des groupements CR_3R_4.

Au cas où le radical est diaromatique, il est de préférence non condensé et comprend deux radicaux phényles séparés ou non par une liaison simple (soit un carbone de chacun des deux cycles) ou par un radical alkyle, de préférence de type CH_2 ou $C(CH_3)_2$. De manière préférée, les radicaux aromatiques ne portent pas de substituant.

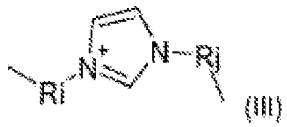
Il est à noter que ledit radical diaromatique est relié aux groupements CR_3R_4 par l'intermédiaire de liaisons en positions 4,4'.

A titre d'exemples de groupements X convenables, on peut citer notamment les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés comprenant 1 à 13 atomes de carbone tels que méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, n-butylène, pentylène, hexylène ; le 2-hydroxypropylène, le 2-hydroxy n-butylène ; les radicaux alkylènes en C_1-C_{13}, substitués ou interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène, et/ou groupements portant au moins un hétéroatome (hydroxyle, amino, ammonium, carbonyle, carboxyle, par exemple) tels que $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, le 1,6-didéoxy-d-mannitol, $-CH_2N^+(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_2-(CH_2)_6N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2-$, CO-CO-, le 3,3-diméthylpentylène, le 2-acétoxyéthylène, le butylène1,2,3,4tétraol ; -CH=CH- ; les radicaux aromatiques ou diaromatiques substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle, par un ou plusieurs groupements portant au moins un hétéroatome et/ou par un ou plusieurs atomes d'halogène, tels que le 1,4-phénylène, le 1,3-phénylène, le 1,2-phénylène, le 2,6-fluorobenzène, le 4,4'-biphénylène, le 1,3-(5-méthyl benzène), le 1,2-bis(2-méthoxy)benzène, le bis(4-phényl)méthane, le 3,4 benzoate de méthyle, le 1,4-bis(amido méthyl)phényle; les radicaux de type hétérocycliques comme la pyridine, ou dérivé tel que le 2,6-bispyridine, l'imidazole, l'imidazolium, la triazine.

X représente, selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{13} tel que - $CH_2CH_2CH_2CH_2-$; $-CH_2CH(OH)CH_2-$; $-CH_2CH(Cl)CH_2-$; $-CH_2CH_2-OCOCH_2-$; $-CH_2CH_2COOCH_2-$; -Ra-O- Rb- avec Ra représentant un radical alkyle linéaire en C_2-C_6 et Rb représente un radical alkyle linéaire en C_1-C_2 ; - Rc-N(Rd)-Re- avec Rc représentant un radical alkyle en C_2-C_9, Rd représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_2 et Re représentant un

radical alkyle en C_1-C_6 ; -Rf-N^+(Rg)$_2$-Rh- avec Rf représentant un radical alkyle linéaire en C_2-C_9, Rg, de préférence identiques, représentent un radical alkyle en C_1-2, Rh représente un radical alkyle linéaire en C_1-C_6 ; -CO-CO-.

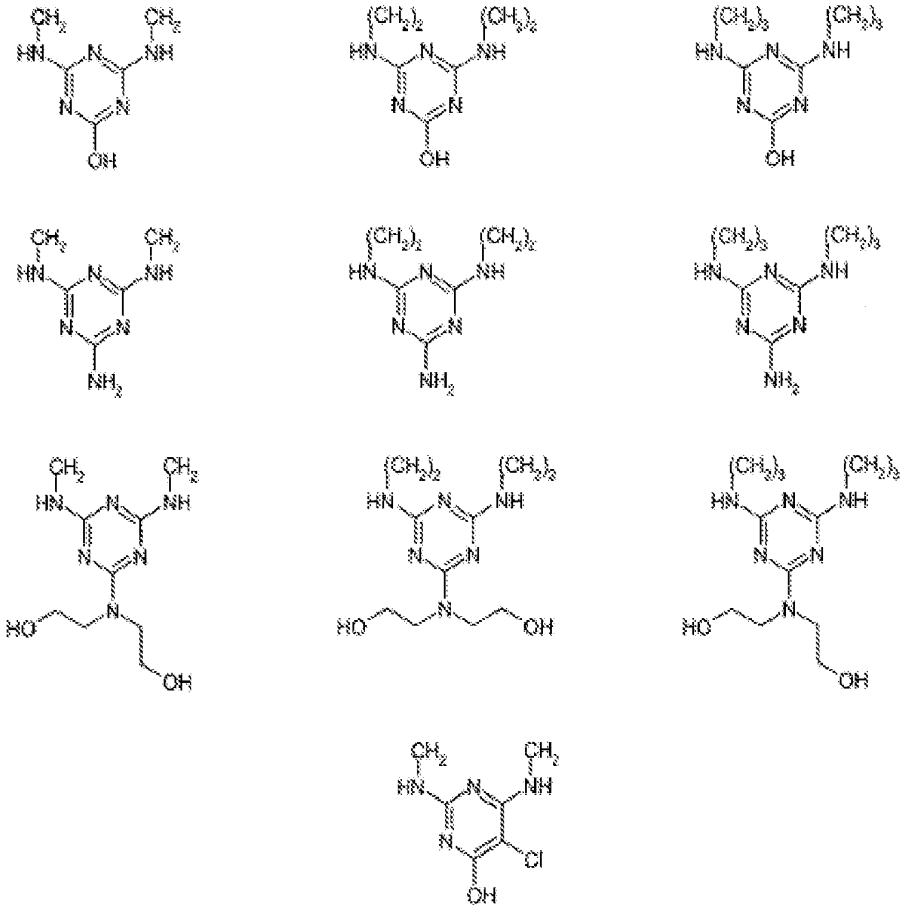
X peut de plus représenter un radical imidazole, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle comprenant 1 à 14 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4, et par exemple les radicaux divalents de formule suivante :



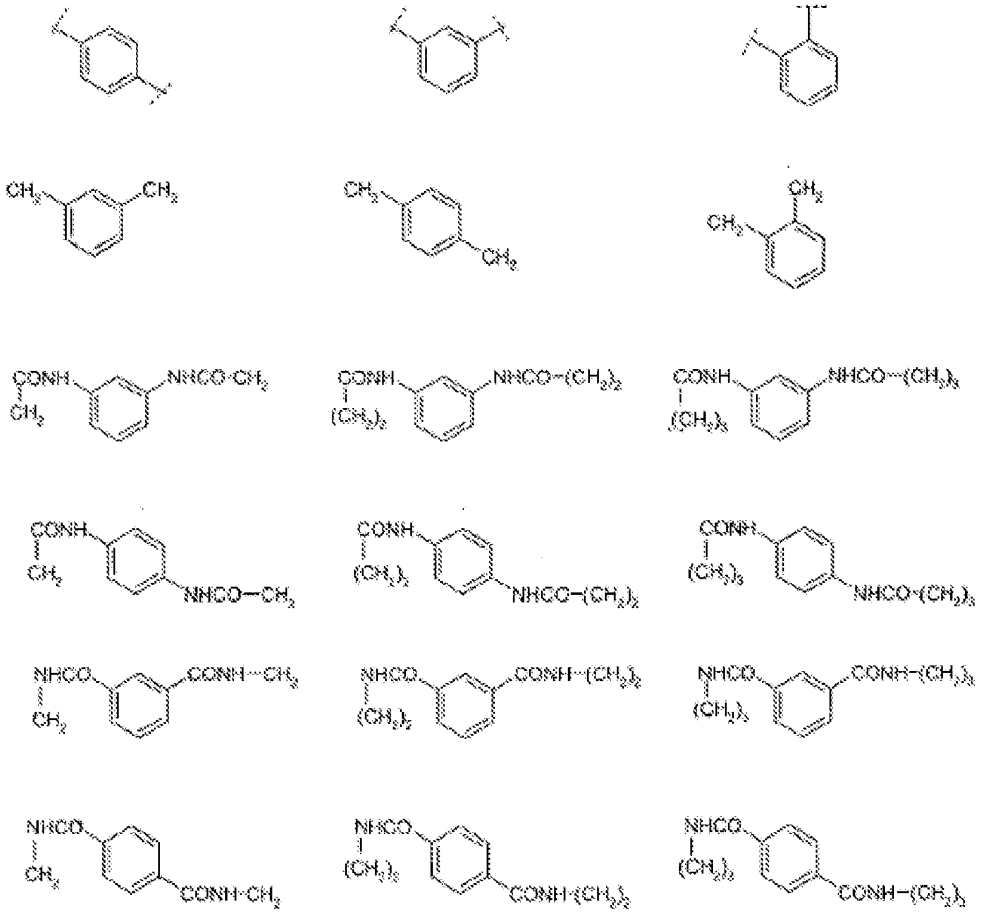
(III)

dans laquelle Ri et Rj, identiques ou non, représentent un radical alkyle linéaire en C_1-C_6.

X peut de même être choisi parmi les radicaux divalents dérivés de triazine suivants :



Selon une autre possibilité, X peut représenter les radicaux divalents aromatiques suivants :



Dans la formule générale de ces composés fluorescents, Y^- représente un anion organique ou minéral. S'il y a plusieurs anions Y^-, ces derniers peuvent ou non être identiques.

Parmi les anions d'origine minérale, on peut citer sans intention de s'y limiter les anions provenant d'atomes d'halogène, tels que les chlorures et les iodures, les sulfates ou bisulfates, les nitrates, les phosphates, les hydrogénophosphates, les dihydrogénophosphates, les carbonates, les bicarbonates.

Parmi les anions d'origine organique, on peut citer les anions provenant des sels d'acides mono- ou polycarboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, saturés ou non, aromatiques ou non, éventuellement substitués par au moins un radical hydroxyle, amino, ou un atome d'halogène.

A titre d'exemples non limitatifs, conviennent les acétates, hydroxyacétates, aminoacétates, (tri)chloroacétates, benzoxyactétates, propionates et dérivés portant un atome de chlore, fumarates, oxalates, acrylates, malonates, succinates, lactates, tartrates, glycolates, citrates, les benzoates et dérivés portant un radical méthyle ou amino, les alkylsulfates, les tosylates, les benzènesulfonates, toluènesulfonates, etc.

De préférence, le ou les anions Y, identiques ou non, sont choisis parmi le chlorure, le iodure, le sulfate, le méthylsulfate, l'éthylsulfate.

Enfin, le nombre n, entier, est au moins égal à 2 et au plus égal au nombre de charges cationiques présentes dans le composé fluorescent.

De préférence les composés fluorescents de formule (F3) qui viennent d'être détaillés sont des composés symétriques.

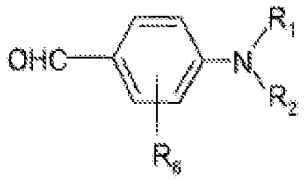
Ces composés peuvent être synthétisés en faisant réagir dans une première étape de l'alpha-picoline avec un réactif comprenant deux groupes partant qui peuvent être choisis parmi les atomes d'halogène, de préférence le brome, éventuellement le chlore, ou les groupements de type tolylsulfonyle ou méthylesulfonyle.

Cette première étape peut avoir lieu en présence d'un solvant, bien qu'il ne soit pas obligatoire, comme par exemple le diméthylformamide.

Le nombre de moles d'alpha-picoline est en général voisin de 2 pour une mole de réactif comprenant les groupes partant.

En outre, la réaction est habituellement mise en oeuvre au reflux du réactif et/ou du solvant s'il est présent.

Le produit issu de cette première étape est ensuite mis en contact avec un aldéhyde correspondant de formule suivante :



dans laquelle R_1, R_2 et R_6 ont les mêmes significations que précédemment indiquées.

Là encore, la réaction peut être effectuée en présence d'un solvant approprié, de préférence au reflux.

Il est à noter que les radicaux R_1 et R_2 de l'aldéhyde peuvent avoir la signification indiquée dans la formule générale détaillée auparavant.

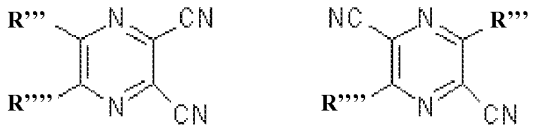
Il est aussi possible de mettre en oeuvre un aldéhyde pour lequel lesdits radicaux représentent des atomes d'hydrogène et effectuer conformément à des méthodes classiques, la substitution de ces atomes d'hydrogène par des radicaux appropriés tels que décrits dans la formule générale une fois la deuxième étape terminée.

On pourra notamment se référer à des synthèses telles que décrites dans US 4256458.

De préférence, les colorants fluorescents de l'invention sont choisis parmi les pyrazines et les méthines.

A titre de pyrazines, on peut notamment utiliser les composés décrits dans la demande de brevet FR 2 830 194 et la demande de brevet internationale WO 03/028684.

On peut aussi citer les dérivés de dicyanopyrazines spécifiques de formule :

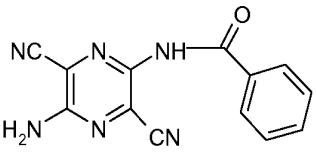


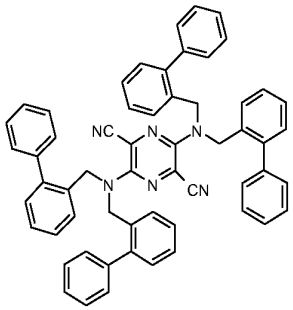
dans lesquelles R''', R'''' indépendamment l'un de l'autre représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement aryle en C_6-C_{30} ; un groupement hydroxy ; un groupement cyano ; un groupement nitro ; un groupement sulfo ; un groupement amino ; un groupement acylamino ; un groupement dialkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement dihydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement alkyl(C_1-C_6)hydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement alcoxy(C_1-C_6) ; un groupement alcoxy(C_1-C_6)carbonyle ; un groupement carboxyalcoxy en C_1-C_6 ; un groupement pipéridinosulfonyle ; un groupement pyrrolidino ; un groupement alkyle(C_1-C_6)halogénoalkyle(C_1-C_6)amino ; un groupement benzoylalkyle(C_1-C_6) ; un groupement vinyle ; un groupement formyle ; un radical aryle en C_6-C_{30} éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxyle, alcoxy en C_1-C_6 linéaire, ramifié ou cyclique, alkyle linéaire, ramifié ou cyclique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone lui-même étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle,amino, alcoxy C_1-C_6; un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, plus particulièrement de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxyle, amino, alcoxy en C_1-C_6 linéaire, ramifié ou cyclique, , aryle éventuellement substitué, carboxyle, sulfo, un atome d'halogène,ce radical alkyle pouvant être interrompu par un hétéroatome, tel que l'azote, le soufre et l'oxygène ;

deux des substituants R''' et R'''' peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique ou non, en C_6-C_{30} ou hétérocyclique comportant au total de 5 à 30 chaînons et de 1 à 5 hétéroatomes ; ce cycle étant condensé ou non, insérant ou non un groupement carbonyle, et étant substitué ou non par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyl(C_1-C_4), amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, halogène, phényle, carboxy, trialkyl(C_1-C_4)ammonioalkyl(C_1-C_4).

On peut citer les composés dans la publication suivante : « Selective topochemicalphotoreaction of crystallized 2,3-(-phenyletheny)-4,5-dicyanopyrazine" de Kim, Jae Hong; Matsuoka Masaru, Chem. Lett. (1999), (2), 143-144.

On peut notamment citer :

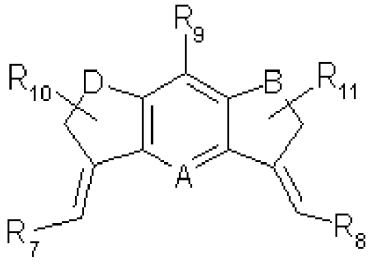




Parmi les méthines, les colorants fluorescents sont de préférence de formule (F1).

Les colorants fluorescents de l'invention peuvent également être choisis parmi les méthines ou cyanines rigidifiées, et notamment celles décrites dans les demandes de brevet EP 1 652 554, EP 1 634 575, EP 1 652 553, FR 2 875 130, FR 2 875 132 et FR 2 875 131.

On peut également utiliser les méthines ou cyanines rigidifiées correspondant à la formule suivante :



(F4)

$(X^-)_p$

dans laquelle :

R_7 et R_8 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement aryle ou un groupement hétérocyclique, saturé ou insaturé, comprenant 5 à 12 chaînons ; lesdits groupements étant éventuellement substitués et/ou condensés avec un ou plusieurs cycles ou hétérocycles éventuellement aromatiques ;

R_9 représente un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement hydroxyle ; un groupement carboxyalcoxy en C_1-C_6 ; un groupement alcoxy(C_1-C_6)carbonyle ; un radical alkyle en C_1-C_{24}, de préférence en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou un groupement carbonyle et/ou pouvant être substitué ; un radical benzyle ou aryle éventuellement substitué et/ou

condensé avec un ou plusieurs cycles éventuellement aromatiques ; un hétérocycle, saturé ou insaturé, comprenant 5 à 12 chaînons, éventuellement substitué et/ou condensé avec un ou plusieurs cycles éventuellement aromatiques ; un groupement alcoxy en C_1-C_{24}, de préférence en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou pouvant être substitué ; un groupe amino non substitué, mono- ou disubstitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_{24}, de préférence en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou pouvant être substitué ;

R_{10} et R_{11} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement hydroxyle ; un radical alkyle en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou un groupement carbonyle et/ou pouvant être substitué ; un groupe alcoxy en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou pouvant être substitué ; un groupe amino non substitué, mono- ou disubstitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou un groupement carbonyle et/ou pouvant être substitué ;

A désigne un atome d'azote ou un groupement N^+R_{12} ;

B et D désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkylène CH_2 ou $(CH_2)_2$;

R_{12} désigne un radical alkyle en C_1-C_{24}, de préférence en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou un groupement carbonyle et/ou pouvant être substitué ; un radical benzyle ou aryle éventuellement substitué ;

X^- désigne un anion assurant l'électroneutralité de la molécule ;

p désigne 0 ou 1.

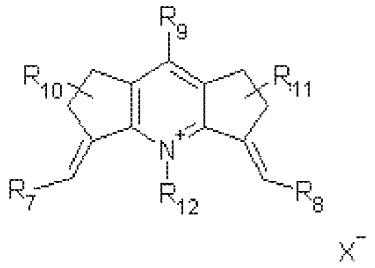
Selon une première variante, A désigne un atome d'azote ; B et D désignent un groupement alkylène CH_2 ou $(CH_2)_2$; R_7 et R_8 représentent un hétérocycle, saturé ou insaturé, comportant 5 chaînons, un radical aryle éventuellement substitué par au moins un groupement choisi parmi les groupements alcoxy en C_1-C_6 linéaire (de préférence méthoxy), un groupement nitro, un groupement acyl(C_2-C_6)oxy, un groupement hydroxyle ou R_7 et R_8 représentent un radical aryle condensé avec un radical hétérocyclique ; R_9 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alcoxy(C_1-C_6)carbonyle ou un groupement alkyle en C_1-C_6 éventuellement substitué par un groupement alcoxy en C_1-C_6 ; R_{10} et R_{11} représentent un atome d'hydrogène.

Selon une deuxième variante, A désigne un atome d'azote ; B et D désignent un groupement alkylène CH_2 ; R_7 et R_8 représentent un hétérocycle, saturé ou insaturé

comprenant 5 chaînons ; R_9 représente un hétérocycle saturé ou insaturé comprenant 5 chaînons ; R_{10} et R_{11} représentent un atome d'hydrogène.

Selon une troisième variante, A désigne un atome d'azote ; B et D désignent un groupement alkylène $(CH_2)_2$; R_7 et R_8 représentent un radical aryle éventuellement substitué par un groupement alcoxy en C_1-C_6 linéaire (de préférence méthoxy), un groupement dialkyl(C_1-C_6)amino, un groupement acyl(C_2-C_6)oxy, un atome d'halogène ou un groupement alkyle en C_1-C_6 ; R_9 représente un radical aryle éventuellement substitué par au moins un groupement alcoxy en C_1-C_6 linéaire, un groupement dialkyl(C_1-C_6)amino, un groupement acyl(C_2-C_6)oxy, un atome d'halogène ou un groupement alkyle en C_1-C_6 ; R_{10} et R_{11} représentent un atome d'hydrogène.

Selon une quatrième variante, les composés de formule (F4) sont choisis plus particulièrement parmi les composés de formule (F5) suivante :



(F5)

dans laquelle :

R_7, R_8, R_9, R_{10} R_{11}, R_{12} et X^- ont les mêmes significations que dans le cas de la formule (F4) et dans laquelle :

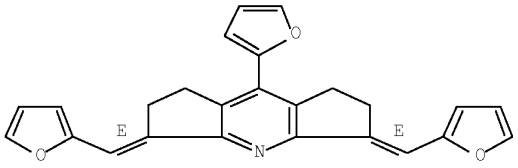
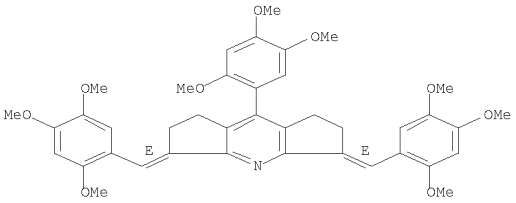
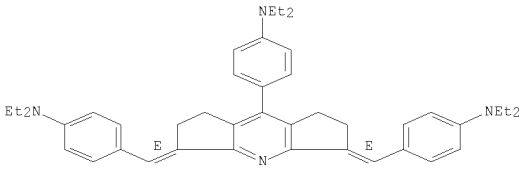
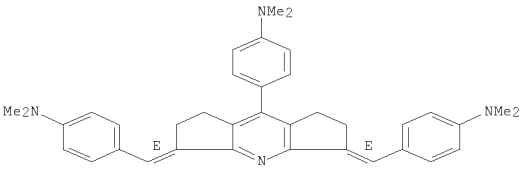
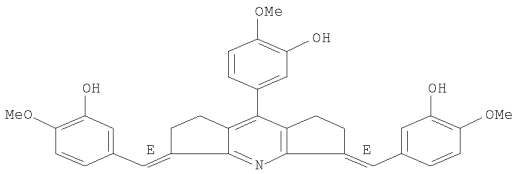
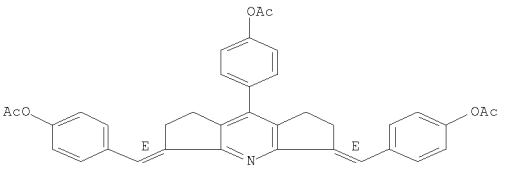
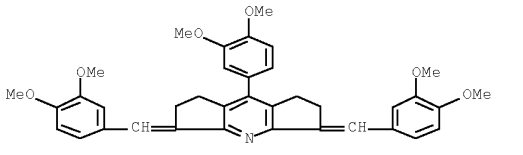
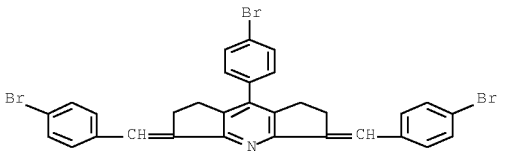
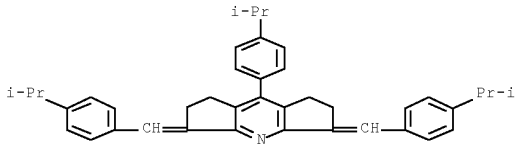
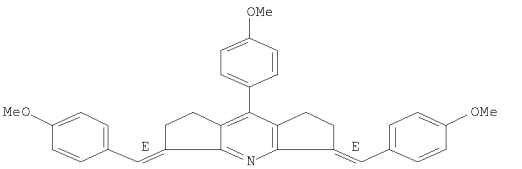
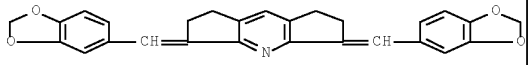
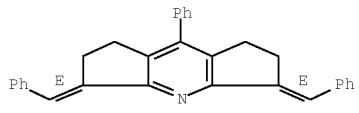
X^- peut être un anion d'origine minérale choisi notamment parmi les halogénures, les sulfates, les bisulfates, les nitrates, les phosphates, les hydrogénophosphates, les dihydrogénophosphates, les boronates, les carbonates, les bicarbonates.

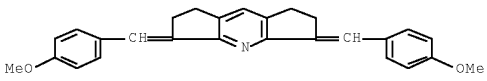
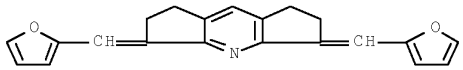
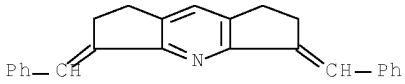
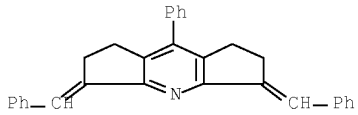
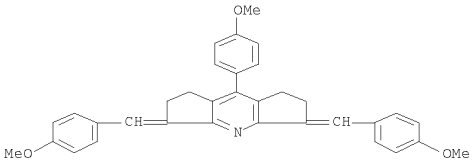
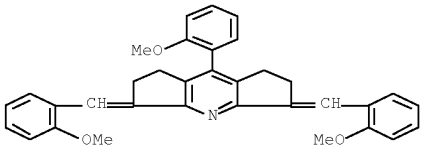
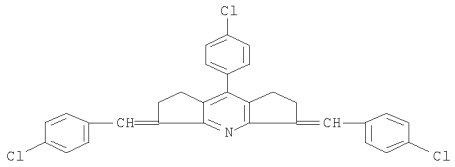
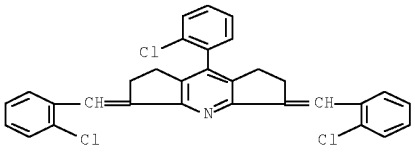
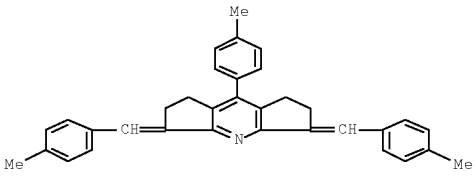
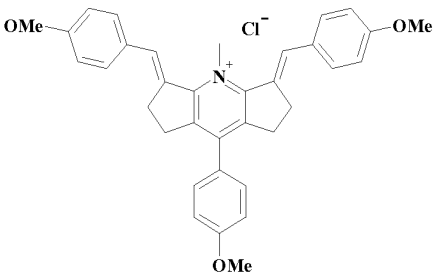
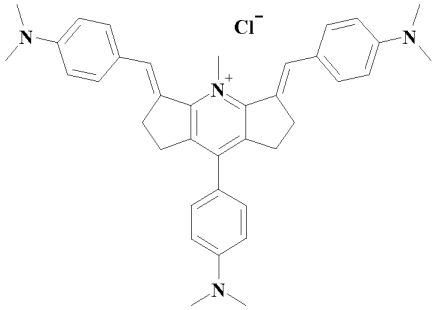
L'anion X^- peut aussi être d'origine organique, et dans ce cas, plus particulièrement choisi parmi ceux provenant de sels d'acides mono- ou polycarboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, saturés ou non, aromatiques ou non, éventuellement substitués par au moins un radical hydroxyle, amino, ou atomes d'halogène.

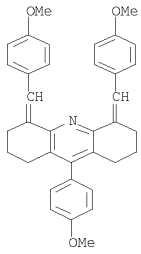
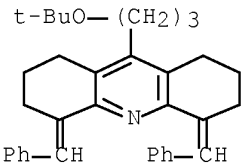
En particulier, X^- est choisi parmi le chlorure, l'iodure, le sulfate, le méthosulfate, l'éthosulfate ou le toluènesulfonate.

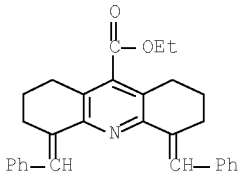
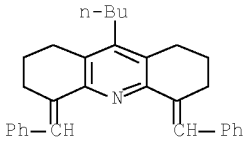
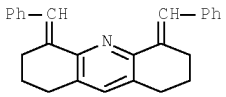
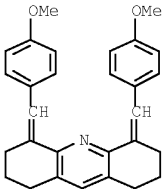
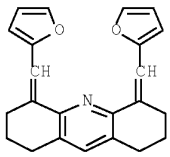
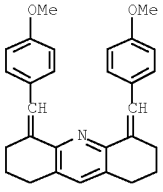
De préférence, dans la formule (F5), R_7, R_8 et R_9 représentent un radical aryle éventuellement substitué par un groupement choisi parmi les groupements alcoxy C_1-C_6 linéaire ou ramifié et les groupements dialkyl(C_1-C_6)amino ; R_{10} et R_{11} représentent un atome d'hydrogène ; R_{12} représente un radical alkyle en C_1-C_6, de préférence méthyle.

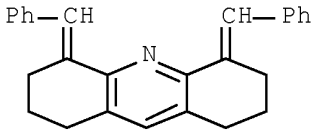
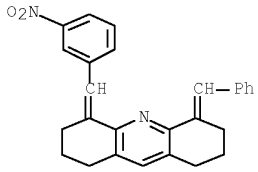
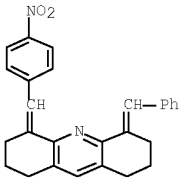
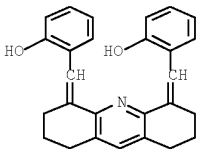
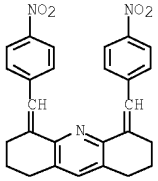
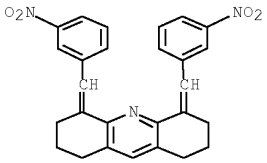
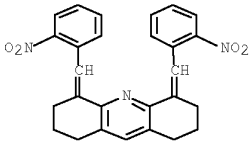
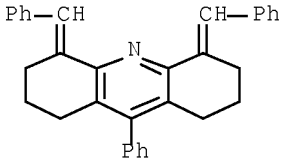
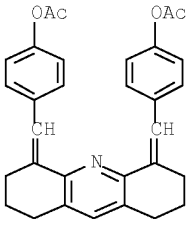
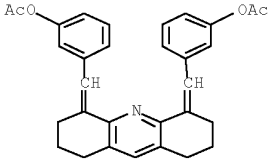
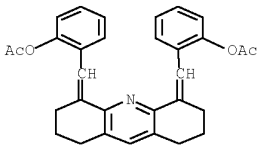
Le composé de formule (F4) correspond avantageusement à l'un des composés suivants :

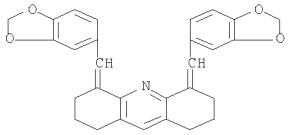
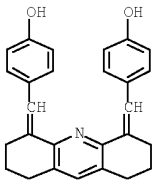
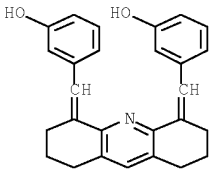
	
1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-[2-furanyl]-3,5-bis[(2-furanyl) méthylène] dicyclopenta[b,e]pyridine	1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-(2,4,5-triméthoxyphényl)-3,5-bis[(2,4,5-triméthoxyphenyl) méthylène] dicyclopenta[b,e]pyridine
	
1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-[4-Diéthylaminophenyl]-3,5-bis[(4-Diéthylaminophenyl) méthylène] dicyclopenta[b,e]pyridine	1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-[4-Diméthylaminophenyl]-3,5-bis[(4-Diméthylaminophenyl) méthylène] Dicyclopenta[b,e]pyridine
	
1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-(3-hydroxy-4-méthoxyphényl)-3,5-bis[(3-hydroxy-4-méthoxyphényl) méthylène] dicyclopenta[b,e]pyridine	1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-[4-Acétoxyphényl]-3,5-bis[(4-Acétoxyphényl) méthylène] dicyclopenta[b,e]pyridine
	
1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-(3,4-diméthoxyphényl)-3,5-bis[(3,4-diméthoxyphényl) méthylène] dicyclopenta[b,e]pyridine	1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-[4-Bromophényl]-3,5-bis[(4-Bromophenyl) méthylène] Dicyclopenta[b,e]pyridine
	
1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-[4-isopropylphenyl]-3,5-bis[(4-isopropylphenyl) méthylène] dicyclopenta[b,e]pyridine	1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-(4-méthoxyphényl)-3,5-bis[(4-methoxyphenyl)méthylène]-dicyclopenta[b,e]pyridine, (3E,5E)
	
3,5-bis(1,3-benzodioxol-5-ylméthylène)-1,2,3,5,6,7-hexahydro-dicyclopenta[b,e]pyridine	1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-phényl-3,5-bis(phénylméthylène)- dicyclopenta[b,e]pyridine, (E,E)

	
1,2,3,5,6,7-hexahydro-3,5-bis[(4-méthoxyphényl)méthylène] dicyclopenta[b,e]pyridine	3,5-bis(2-furanylméthylène)-1,2,3,5,6,7-hexahydro dicyclopenta[b,e]pyridine
	
1,2,3,5,6,7-hexahydro-3,5-bis(phénylméthylène) dicyclopenta[b,e]pyridine,	1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-phényl-3,5-bis(phényl méthylène)-dicyclopenta[b,e]pyridine
	
1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-(4-méthoxyphényl)-3,5-bis[(4-méthoxyphenyl) méthylène] dicyclopenta[b,e]pyridine	1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-(2-méthoxyphényl)-3,5-bis[(2-méthoxyphényl) méthylène]-dicyclopenta[b,e]pyridine
	
8-(4-chlorophényl)-3,5-bis[(4-chlorophényl) méthylène]-1,2,3,5,6,7-hexahydro-dicyclopenta[b,e]pyridine	8-(2-chlorophényl)-3,5-bis[(2-chlorophényl) méthylène]-1,2,3,5,6,7-hexahydro-dicyclopenta[b,e]pyridine
	
1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-(4-méthylphenyl)-3,5-bis[(4-méthylphenyl) méthylène]-Dicyclopenta[b,e]pyridine	
	
Chlorure de 1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-(4-méthoxyphényl)-3,5-bis[(4-méthoxyphenyl)méthylène]-dicyclopenta[b,e]pyridininum	Chlorure de 1,2,3,5,6,7-hexahydro-8-(4-diéthylaminophényl)-3,5bis[(4-diéthylaminophényl)méthylène]-dicyclopenta[b,e]pyridinium

	
1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-9-(4-méthoxyphenyl)-4,5-bis[(4-méthoxyphenyl)méthylène] Acridine	9-[3-(1,1-diméthyléthoxy)propyl]-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-bis(phénylméthylène)-Acridine

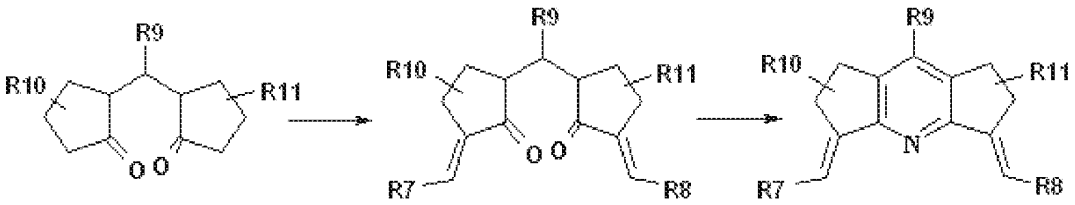
	
	Ethyl d'ester de l'acide carboxylique de 1 ,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-bis(phénylméthylène)-d'ester d'éthyl, 9-Acridine
	
9-butyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-bis(phénylméthylène) Acridine	
	 ClO_4^-
	Perchlorate de 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-bis(phenylmethylene)- Acridine
 ClO_4^-	
Perchlorate de, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-bis[(4-méthoxyphenyl)methylene]-Acridine	4,5-bis(2-furanylméthylène)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-acridine
	
1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-bis[(4-méthoxyphenyl)méthylène] Acridine	

	
	1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-bis(phénylméthylène)-Acridine
	
4-benzylidène-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-5-(m-nitrobenzylidène) Acridine	4-benzylidène-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-5-(p-nitrobenzylidene)- Acridine
	
α,α'-(2,3,7,8-tétrahydro-4,5(1H,6H)-acridinediylidène)di- o-Crésol	1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-bis(p-nitrobenzylidène)-Acridine
	
1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-bis(m-nitrobenzylidène)-Acridine	1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-bis(o-nitrobenzylidène)- Acridine
	
4,5-dibenzylidene-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-9-phényl-Acridine	Ester de diacétate du α,α'-(2,3,7,8-tetrahydro-4,5(1H,6H)- acridinediylidène)di-p-Crésol
	
Ester du diacétate du α,α'-(2,3,7,8-tetrahydro-4,5(1H,6H)- acridinediylidene)di-m-Crésol	Ester du diacétate du α,α'-(2,3,7,8-tétrahydro-4,5(1H,6H)- acridinediylidène)di-o-Crésol

	
1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-4,5-dipipéronylidène Acridine	α,α'-(2,3,7,8-tétrahydro-4,5(1H,6H)-acridinediylidène)di- p-Crésol
	
α,α'-(2,3,7,8-tetrahydro-4,5(1H,6H)-acridinediylidene)di- m-Crésol	

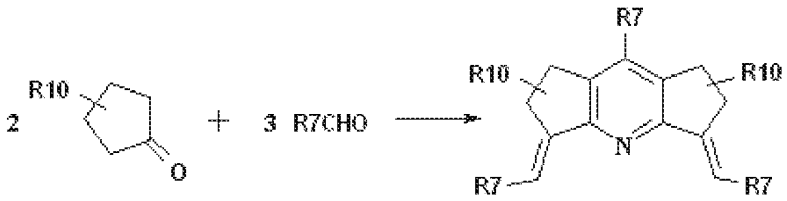
Les anions mentionnés dans le tableau ci-dessus ne sont donnés qu'à titre d'exemple.

La synthèse de ce type de composé se réalise en deux étapes, suivant la réaction de Chichibabin de formation de pyridine :



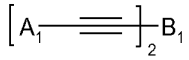
Le rendement de la réaction de cyclisation (réaction de Chichibabin) est supérieur à 90%.

Dans le cas ou R_7, R_8 et R_9 sont identiques, la réaction peut se faire en une seule étape :

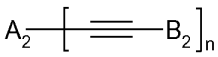


Les rendements décrits de cette réaction, varient entre 15 et 30% en produits purifiés.

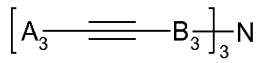
On peut également utiliser comme colorants fluorescents, les méthines ou cyanines acétyléniques de formules (F6), (F7) ou (F8) suivantes :



(F6)



(F7)



(F8)

Formules dans lesquelles :

- A_1, A_2, A_3, indépendamment les uns des autres, correspondent à un groupement hétérocyclique cationique de préférence choisi parmi les groupements pyridinium, (benz)imidazolium, (benzo)thiazolium, benzoxazolium, (iso)quinolinium, (benz)indolium, acridinium, thioxanthilium, quinolizinium, phénazinium, pyrrolopyridinium, rattaché à la fonction C≡C ou aux fonctions C≡C au moyen de l'un des atomes de carbone de l'hétérocycle ou du noyau aromatique avec lequel l'hétérocycle est éventuellement condensé ;

- A_1, A_2, A_3, étant éventuellement substitués, en dehors des radicaux portés par les atomes d'azote quaternisés, par un ou plusieurs radicaux, identiques ou non, choisis parmi les atomes d'halogène comme le fluor ou le chlore, les radicaux alkyle en C_1-C_{25}, les radicaux alcoxy (C_1-C_4), les radicaux alkyle(C_1-C_{20})carbonylamino, les radicaux phényle ;

- le ou les atomes d'azote quaternisés de l'hétérocycle, lorsqu'il sont présents, sont éventuellement porteur(s) d'un radical amino ; d'un radical acyle en C_2-C_{20} ; d'un radical alkyle en C_1-C_{25} éventuellement substitué par au moins un radical phényle, phénylcarbonyle, alcoxy(C_1-C_4)carbonyle, sulfo (-SO_3M avec M représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin), éthylényle (-CH=CH2), acétylényle (-C≡CH) ou phényle-acétylényle (-C≡C-C6H5) ;

- B_1, B_2, B_3, indépendamment les uns des autres, correspondent à un noyau aromatique choisi parmi les groupements phényle, anthracényle, naphtényle, rattaché à une ou deux fonctions C≡C ;

- B_1, B_2, B_3, étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements amino éventuellement porteurs d'un ou deux radicaux identiques ou non choisis parmi les radicaux alkyles en C_1-C_{18}, alkyl(C_1-C_{20})carbonyle, alkyl(C_1-C_{20})sulfonyle, phényle éventuellement substitué par un groupement alcoxy en C_1-C_4 ; hydroxyle ; alcoxy en C_1-C_4 ; alkyle en C_1-C_{10} éventuellement porteur d'un groupement amino ; phénoxy ; sulfo (-SO_3M avec M représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin) ; cyano ; trifluorométhyle ; halogène choisi parmi le chlore, le fluor et le brome ; acétylthio (CH_3-CO-S-) ;

- n est égal à 1 ou 2 ;

- l'électroneutralité des composés étant assurée, si nécessaire, au moyen d'un ou plusieurs anions, identiques ou différents, cosmétiquement acceptables.

Selon une première variante, le colorant est de formule (F6), et le groupement A_1 est un groupement phénazinium. Selon cette variante, le groupement B_1 est de préférence un groupement anthracényle.

Selon une deuxième variante, le colorant est de formule (F7).

Dans une première sous-variante, n vaut 1 et le groupement A_2 est de préférence choisi parmi les groupements pyridinium, benzimidazolium, (benzo)thiazolium, benzoxazolium, (iso)quinolinium, (benz)indolium, acridinium, thioxanthilium, quinolizinium, pyrrolopyridinium, éventuellement substitués.

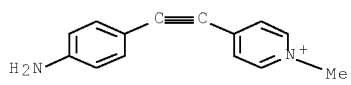
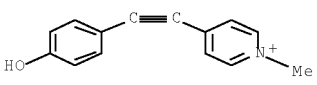
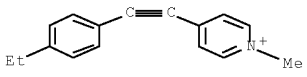
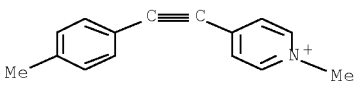
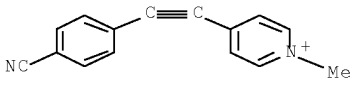
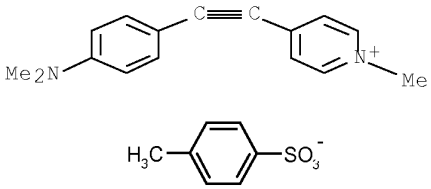
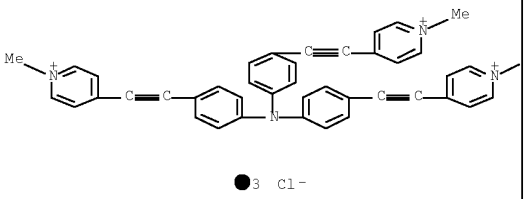
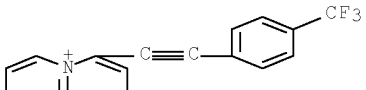
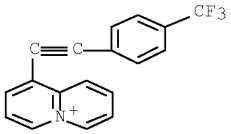
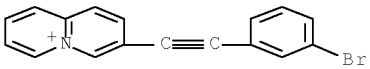
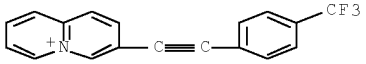
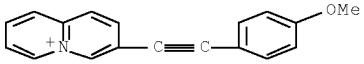
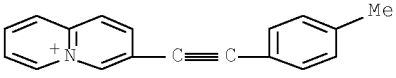
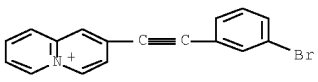
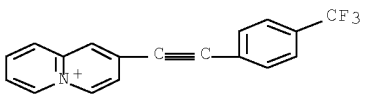
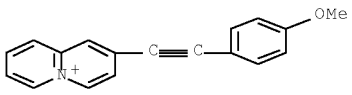
Dans une deuxième sous-variante, n vaut 2 et le groupement A_2 est de préférence un groupement pyridinium.

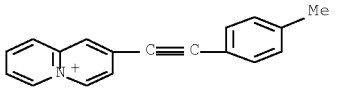
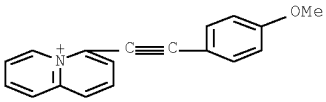
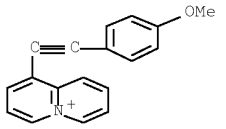
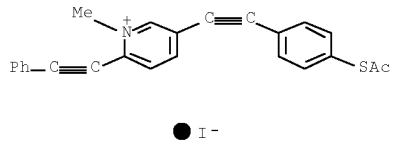
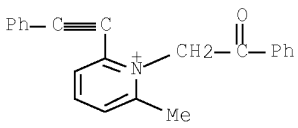
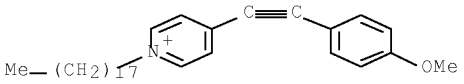
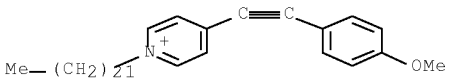
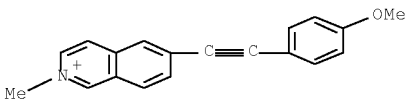
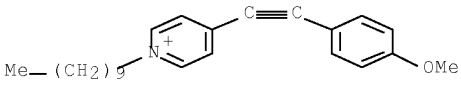
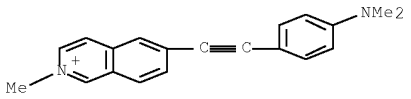
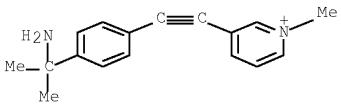
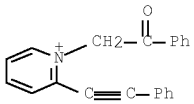
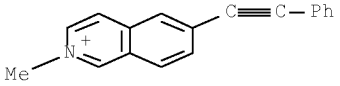
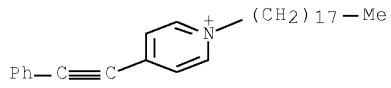
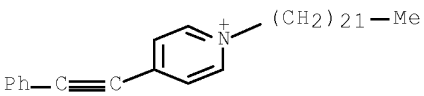
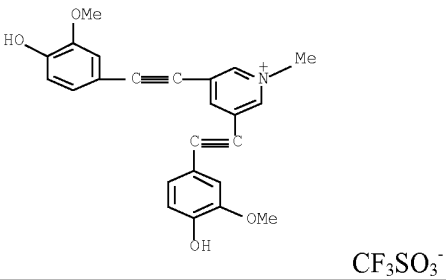
Quelle que soit la sous-variante retenue, les groupements B_2, indépendamment les uns des autres, correspondent à un groupement phényle, éventuellement substitué, naphtalényle. De préférence, les groupements B_2 sont identiques.

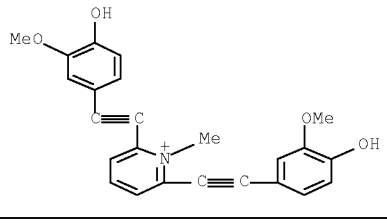
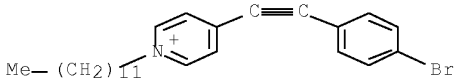
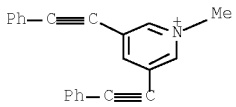
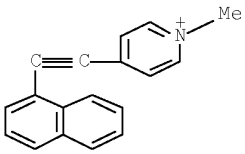
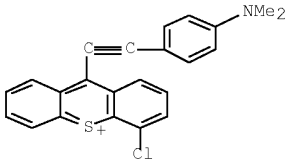
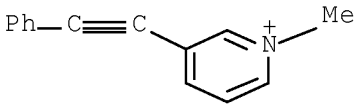
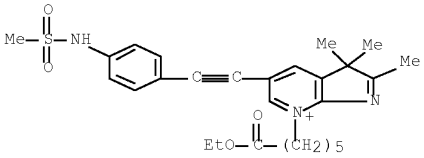
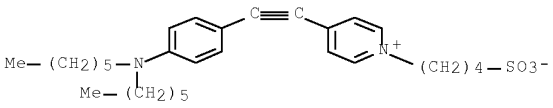
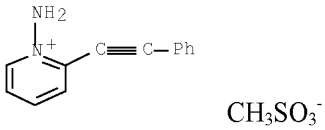
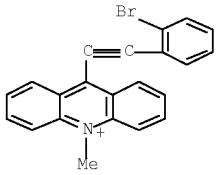
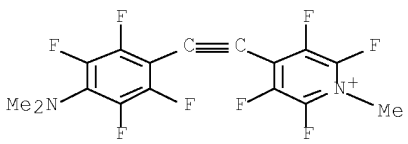
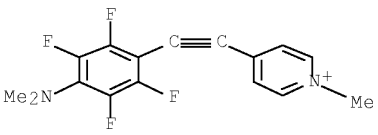
Selon une troisième variante, le colorant est de formule (F8) et les groupements A_3 sont des groupements pyridinium. Conformément à cette variante, les groupements B_3 sont de préférence des groupements phényle. De préférence, les groupements B_3 sont identiques.

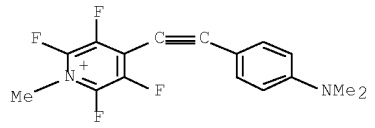
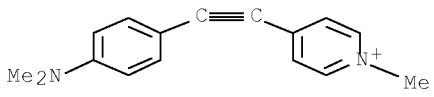
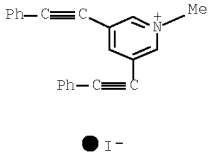
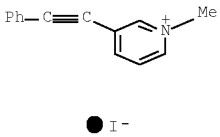
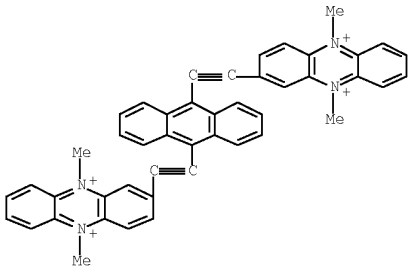
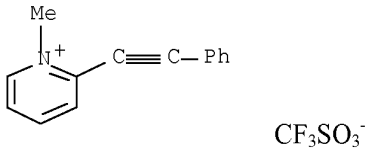
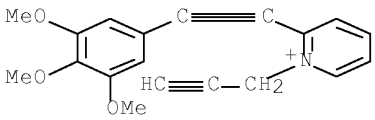
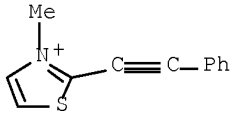
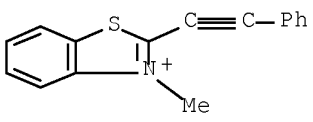
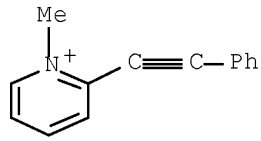
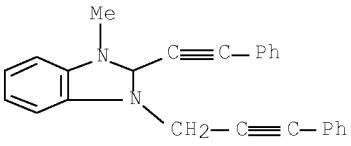
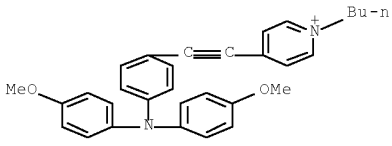
Dans les formules (F6), (F7) ou (F8), le ou les anions cosmétiquement acceptables sont plus particulièrement choisis parmi les halogénures, les sulfates, les bisulfates, les nitrates, les phosphates, les hydrogénophosphates, les dihydrogénophosphates, les carbonates, les bicarbonates, les perchlorates, les sels d'acides mono- ou polycarboxyliques, sulfoniques, saturés ou non, aromatiques ou non, éventuellement substitués par au moins un radical hydroxyle, amino, ou au moins un atome d'halogène ; les phénols.

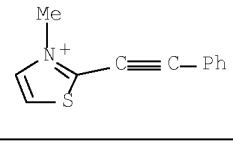
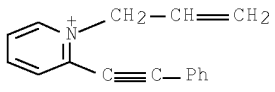
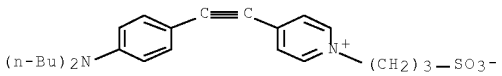
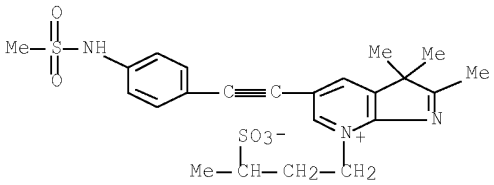
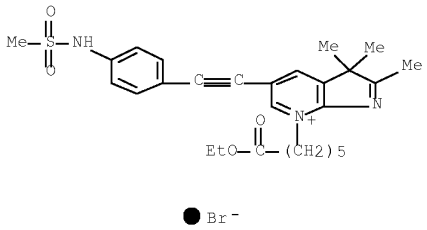
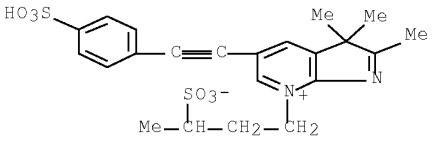
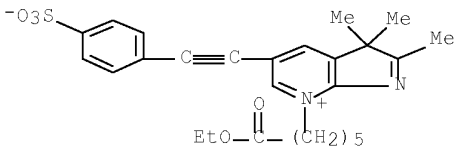
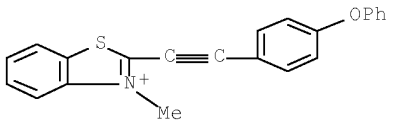
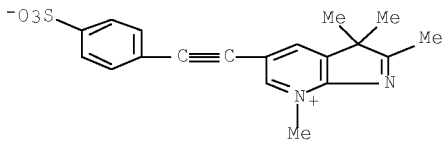
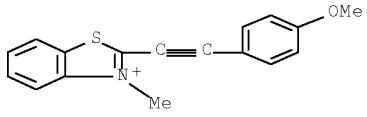
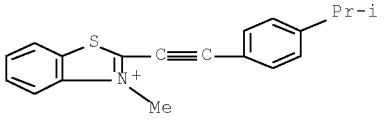
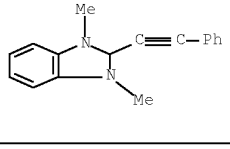
Le colorant de type méthine ou cyanine acétylénique correspond avantageusement à l'une des formules suivantes :

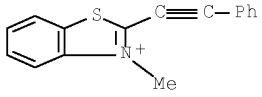
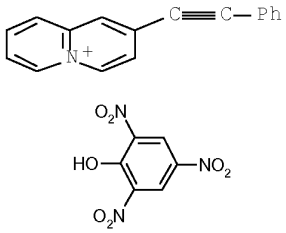
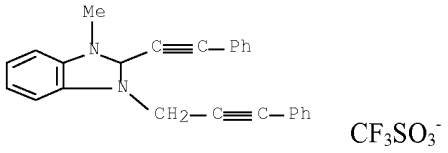
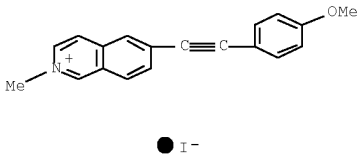
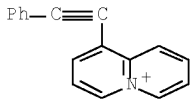
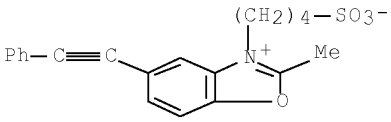
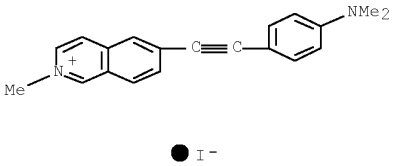
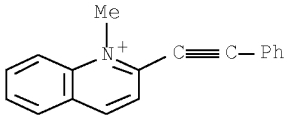
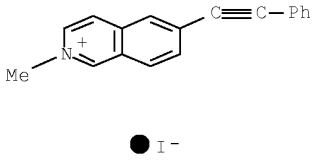
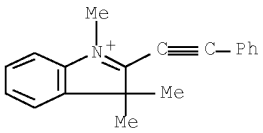
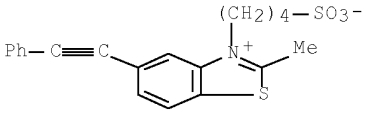
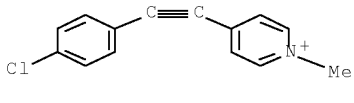
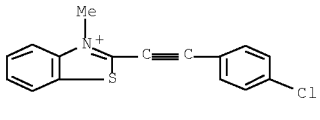
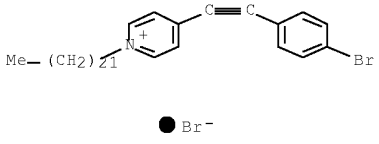
	
Sel de pyridinium, 4-[(4-aminophenyl)ethynyl]-1-methyl	Sel de pyridinium, 4-[(4-hydroxyphenyl)ethynyl]-1-methyl
	
Sel de pyridinium, 4-[(4-ethylphenyl)ethynyl]-1-methyl-	Sel de pyridinium, 1-methyl-4-[(4-methylphenyl)ethynyl]
	
Sel de pyridinium, 4-[(4-cyanophenyl)ethynyl]-1-methyl	Sel d'acide 4-méthylbenzènesulfonique (1:1) et de pyridinium, 4-[[4-(dimethylamino)phenyl]ethynyl]-1-methyl-, monohydraté
	
Trichlorure de pyridinium, 4,4',4"-[nitrilotris(4,1-phenylene-2,1-ethynediyl)]tris[1-methyl-, trichloride	Sel de quinolizinium, 4-[[4-(trifluoromethyl)phenyl]ethynyl]-
	
Sel de quinolizinium, 1-[[4-(trifluoromethyl)phenyl]ethynyl]-	Sel de quinolizinium, 3-[(3-bromophenyl)ethynyl]-
	
Sel de quinolizinium, 3-[[4-(trifluoromethyl)phenyl]ethynyl]-	Sel de quinolizinium, 3-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]-
	
Sel de quinolizinium, 3-[(4-methylphenyl)ethynyl]-	Sel de quinolizinium, 2-[(3-bromophenyl)ethynyl]-
	
Sel de quinolizinium, 2-[[4-	Sel de quinolizinium, 2-[(4-

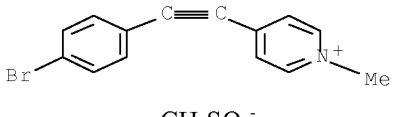
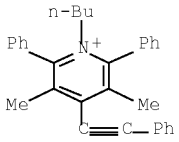
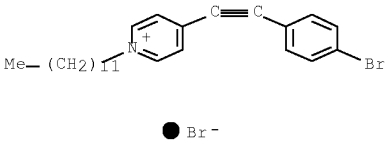
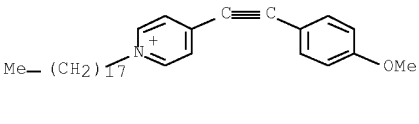
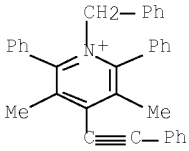
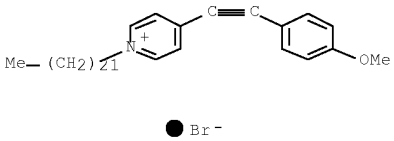
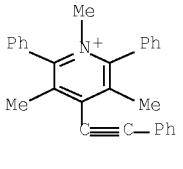
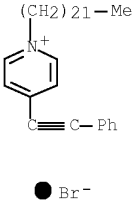
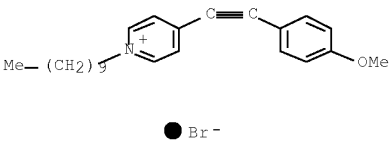
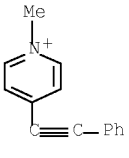
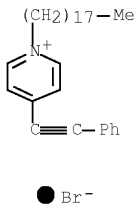
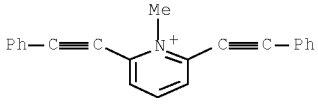
(trifluoromethyl)phenyl]ethynyl]	methoxyphenyl)ethynyl]
	
Sel de quinolizinium, 2-[(4-methylphenyl)ethynyl]-	Sel de quinolizinium, 4-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]-
	
Sel de quinolizinium, 1-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]-	Iodure de pyridinium, 5-[[4-(acetylthio)phenyl]ethynyl]-1-methyl-2-(phenylethynyl)
	
Sel de pyridinium, 2-methyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-6-(phenylethynyl)-	Sel de pyridinium, 4-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]-1-octadecyl-
	
Sel de pyridinium, 1-docosyl-4-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]-	Sel d'isoquinolinium, 6-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]-2-methyl
	
Sel de pyridinium, 1-decyl-4-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]-	Sel d'isoquinolinium, 6-[[4-(dimethylamino)phenyl]ethynyl]-2-methyl
	
Sel de pyridinium, 3-[[4-(1-amino-1-methylethyl)phenyl]ethynyl]-1-methyl	Sel de pyridinium, 1-(2-oxo-2-phenylethyl)-2-(phenylethynyl)-
	
Sel d'isoquinolinium, 2-methyl-6-(phenylethynyl)-	Sel de pyridinium, 1-octadecyl-4-(phenylethynyl)-
	 $CF_3SO_3^-$

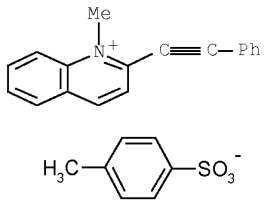
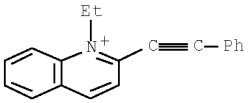
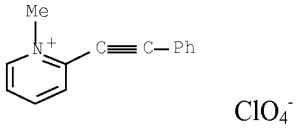
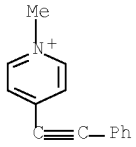
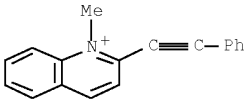
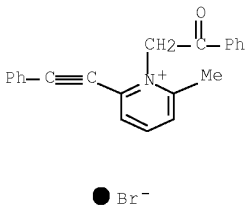
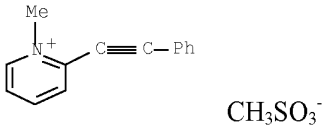
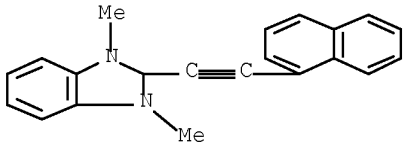
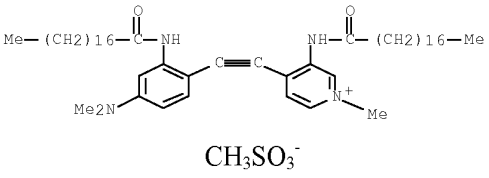
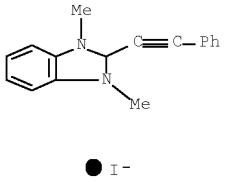
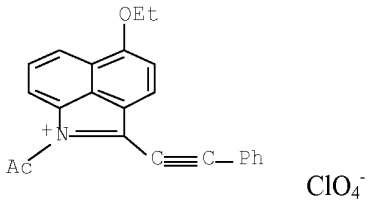
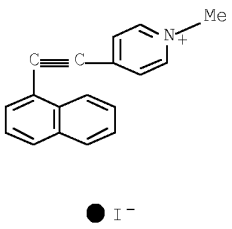
Sel de pyridinium, 1-docosyl-4-(phenylethynyl)-	Sel d'acide trifluorométhanesulfonique (1:1) et de pyridinium, 3,5-bis[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethynyl]-1-methyl
	
Sel d'acide trifluorométhanesulfonique (1:1) et de pyridinium, 2,6-bis[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethynyl]-1-methyl	Sel de pyridinium, 4-[(4-bromophenyl)ethynyl]-1-dodecyl
	
Sel de pyridinium, 1-methyl-3,5-bis(phenylethynyl)-	Sel de pyridinium, 1-methyl-4-(1-naphthalenylethynyl)
	
Perchlorate de thioxanthylium, 4-chloro-9-[[4-(dimethylamino)phenyl]ethynyl]	Sel de pyridinium, 1-methyl-3-(phenylethynyl)-
	
Sel de 3H-Pyrrolo[2,3-b]pyridinium, 7-(6-ethoxy-6-oxohexyl)-2,3,3-trimethyl-5-[[4-[(methylsulfonyl)amino]phenyl]ethynyl	Sel interne de pyridinium, 4-[[4-(dihexylamino)phenyl]ethynyl]-1-(4-sulfobutyl)
	
Méthanesulfonate de pyridinium, 1-amino-2-(phenylethynyl)	Sel d'acridinium, 9-[(2-bromophenyl)ethynyl]-10-methyl
	
Sel de pyridinium, 4-[[4-(dimethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]ethynyl]- 2,3,5,6-tetrafluoro-1-methyl	Sel de pyridinium, 4-[[4-(dimethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]ethynyl]-1-methyl-

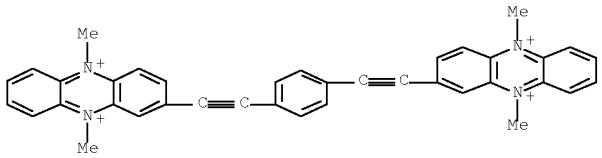
	
Sel de pyridinium, 4-[[4-(dimethylamino)phenyl]ethynyl]-2,3,5,6-tetrafluoro-1-methyl-	Sel de pyridinium, 4-[[4-(dimethylamino)phenyl]ethynyl]-1-methyl-
	
Iodure de pyridinium, 1-methyl-3,5-bis(phenylethynyl)	Iodure de pyridinium, 1-methyl-3-(phenylethynyl)
	
Sel de phenazinium, 2,2'-(9,10-anthracenediyldi-2,1-ethynediyl)bis[5,10-dimethyl	Sel d'acide trifluorométhanesulfonique et de pyridinium, 1-methyl-2-(phenylethynyl)
	
Sel d'acide trifluoromethanesulfonique (1 :1) et de pyridinium, 1-(2-propynyl)-2-[(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethynyl]	Sel d'acide trifluoromethanesulfonique (1:1) et de thiazolium, 3-methyl-2-(phenylethynyl)
	
Sel d'acide trifluorométhanesulfonique (1:1) et de benzothiazolium, 3-methyl-2-(phenylethynyl)	Sel d'acide trifluoroacétique(1:1) et de pyridinium, 1-methyl-2-(phenylethynyl)
	
sel d'acide trifluoroacétique (1:1) et de 1H-Benzimidazolium, 1-methyl-2-(phenylethynyl)-3-(3-phenyl-2-propynyl)	Sel de pyridinium, 4-[[4-[bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl]ethynyl]-1-butyl-

 $CF_3CO_2^-$	
Sel d'acide trifluoroacétique (:1) et de thiazolium, 3-methyl-2-(phenylethynyl)	Sel de pyridinium, 2-(phenylethynyl)-1-(2-propenyl)-
	
Sel interne de pyridinium, 4-[[4-(dibutylamino)phenyl]ethynyl]-1-(3-sulfopropyl)	Sel interne de 3H-Pyrrolo[2,3-b]pyridinium, 2,3,3-trimethyl-5-[[4-[(methylsulfonyl)amino]phenyl]ethynyl]-7-(3-sulfobutyl)
	
Bromure de 3H-Pyrrolo[2,3-b]pyridinium, 7-(6-ethoxy-6-oxohexyl)-2,3,3-trimethyl-5-[[4-[(methylsulfonyl)amino]phenyl]ethynyl]-,	Sel interne de 3H-Pyrrolo[2,3-b]pyridinium, 2,3,3-trimethyl-7-(3-sulfobutyl)-5-[(4-sulfophenyl)ethynyl]
	
Sel interne de 3H-Pyrrolo[2,3-b]pyridinium, 7-(6-ethoxy-6-oxohexyl)-2,3,3-trimethyl-5-[(4-sulfophenyl)ethynyl]	Sel de benzothiazolium, 3-methyl-2-[(4-phenoxyphenyl)ethynyl]-
	
Sel interne de 3H-Pyrrolo[2,3-b]pyridinium, 2,3,3,7-tetramethyl-5-[(4-sulfophenyl)ethynyl]	Sel de benzothiazolium, 2-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]-3-methyl
	 $CF_3SO_3^-$
Sel de benzothiazolium, 3-methyl-2-[[4-(1-methylethyl)phenyl]ethynyl]-	Sel d'acide trifluorométhanesulfonique acid (1:1) et de 1H-Benzimidazolium, 1,3-dimethyl-2-(phenylethynyl)

	
Sel de benzothiazolium, 3-methyl-2-(phenylethynyl)-	Sel de 2,4,6-trinitrophenol (1:1) et de quinolizinium, 2-(phenylethynyl)
	
Sel d'acide trifluoromethanesulfonique (1:1) 1H-Benzimidazolium, 1-methyl-2-(phenylethynyl)-3-(3-phenyl-2-propynyl)	Iodure d'Isoquinolinium, 6-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]-2-methyl
	
Sel de 2,4,6-trinitrophenol (1:1) et de quinolizinium, 1-(phenylethynyl)	Sel interne de benzoxazolium, 2-methyl-5-(phenylethynyl)-3-(4-sulfobutyl)
	
Iodure d'isoquinolinium, 6-[[4-(dimethylamino)phenyl]ethynyl]-2-methyl	Sel d'acide trifluorométhanesulfonique (1:1) et de quinolinium, 1-methyl-2-(phenylethynyl)
	
Iodure d'isoquinolinium, 2-methyl-6-(phenylethynyl)	Sel d'acide trifluoromethanesulfonique (1:1) et de 3H-Indolium, 1,3,3-trimethyl-2-(phenylethynyl)
	
Sel interne de benzothiazolium, 2-methyl-5-(phenylethynyl)-3-(4-sulfobutyl)	Méthylsulfate de pyridinium, 4-[(4-chlorophenyl)ethynyl]-1-methyl-, methyl sulfate
	
Sel d'acide trifluorométhanesulfonique (1:1) et de b	Bromure de pyridinium, 4-[(4-bromophenyl)ethynyl]-1-docosyl

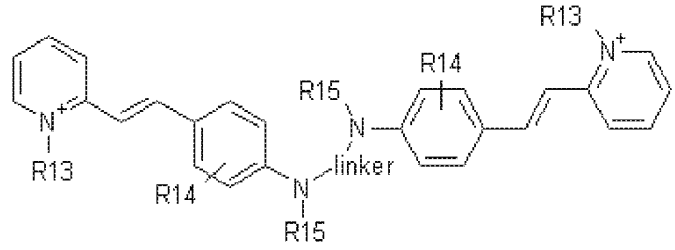
Benzothiazolium, 2-[(4-chlorophenyl)ethynyl]-3-methyl-,	
 $CH_3SO_3^-$	 ClO_4^-
Méthylsulfate de pyridinium, 4-[(4-bromophenyl)ethynyl]-1-methyl-	Perchlorate de pyridinium, 1-butyl-3,5-dimethyl-2,6-diphenyl-4-(phenylethynyl)
	
Bromure de pyridinium, 4-[(4-bromophenyl)ethynyl]-1-dodecyl	Bromure de pyridinium, 4-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]-1-octadecyl
 ClO_4^-	
Perchlorate de pyridinium, 3,5-dimethyl-2,6-diphenyl-4-(phenylethynyl)-1-(phenylmethyl)	Bromure de pyridinium, 1-docosyl-4-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]
 ClO_4^-	
Perchlorate de pyridinium, 1,3,5-trimethyl-2,6-diphenyl-4-(phenylethynyl)	Bromure de pyridinium, 1-docosyl-4-(phenylethynyl)
	 ClO_4^-
Bromure de pyridinium, 1-decyl-4-[(4-methoxyphenyl)ethynyl]	Perchlorate de 1-Methyl-4-phenylethynylpyridinium
	 ClO_4^-
Bromure de pyridinium, 1-octadecyl-4-(phenylethynyl)	Perchlorate de 1-Methyl-2,6-bis(phenylethynyl)pyridinium

	
Paratoluènesulfonate de 1-Methyl-2-phenylethynylquinolinium	Perchlorate de 1-Ethyl-2-phenylethynylquinolinium
	
Perchlorate de 1-Methyl-2-phenylethynylpyridinium	Sel de 1-Methyl-4-phenylethynylpyridinium methyl
	
Perchlorate de 1-Methyl-2-phenylethynylquinolinium	Bromure de pyridinium, 2-methyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-6-(phenylethynyl)
	
Méthylsulfate de -Methyl-2-phenylethynylpyridinium	Méthylsulfate de 1H-Benzimidazolium, 1,3-dimethyl-2-(1-naphthalenylethynyl)
	
Methyl sulfate de pyridinium, 4-[[4-(dimethylamino)-2-[(1-oxooctadecyl)amino]phenyl]ethynyl]- 1-methyl-3-[(1-oxooctadecyl)amino]	Iodure de benzimidazolium, 1,3-dimethyl-2-(phenylethynyl)-,
	
Perchlorate de benz[cd]indolium, 1-acetyl-5-	Iodure de pyridinium, 1-methyl-4-(1-

ethoxy-2-(phenylethynyl)	naphthalenylethynyl)-,
	
Sel de phenazinium, 2,2'-(1,4-phenylenedi-2,1-ethynediyl)bis[5,10-dimethyl-	

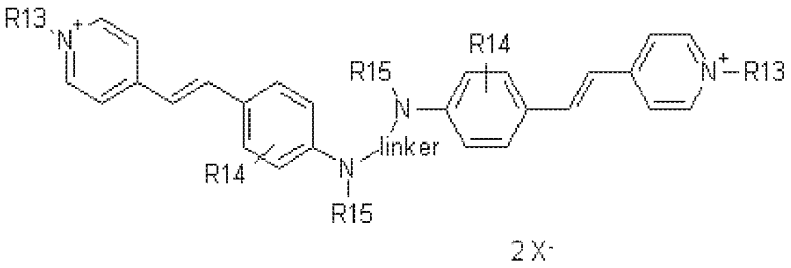
Les anions mentionnés dans le tableau ci-dessus ne sont donnés qu'à titre d'exemples.

On peut également utiliser comme colorants fluorescents, les colorants de type méthines ou cyanines choisis parmi les composés de formules (F9) ou (F10) suivantes et leurs sels d'addition avec un acide ou une base :



(F9)

2 X-



(F10)

2 X-

dans lesquelles :

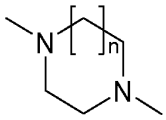
● Linker représente une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_{12}, de préférence en C_2-C_8, aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupements NR avec R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement diazo, nitro, nitroso ou peroxyde, et la chaîne hydrocarbonée ne pouvant pas être terminée à l'une ou l'autre de ses extrémités par un hétéroatome ;

- R_{13} représente un radical alkyle en C_1-C_8, de préférence en C_1-C_4, linéaire, éventuellement substitué en position terminale par un radical hydroxyle ou un radical alcoxy ;

- R_{14} représente un atome d'hydrogène ; un radical halogéno ; un radical alkyle ; un radical alcoxy ; un radical amino éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 eux-même éventuellement substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ;

- R_{15} représente un radical alkyle en C_1-C_8, de préférence en C_1-C_4, linéaire, éventuellement substitué en position terminale par un radical hydroxyle ou un radical alcoxy ;

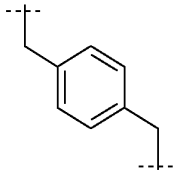
les deux radicaux R_{15} pouvant former avec le linker et les atomes d'azote auxquels ils sont reliés un hétérocycle saturé à 6 ou 7 chaînons de formule suivante :



avec n égal à 1 ou 2 ;

- X^- représente un contre-ion.

Le linker peut être choisi parmi un radical alkylène ; un radical alkylène aralkylène. De préférence, le linker est choisi parmi un radical éthylène ; un radical propylène ; un radical butylène ; un radical hexylène ; un groupement de formule suivante :



.

Encore plus préférentiellement, le linker peut être choisi parmi un radical éthylène ; un radical butylène ; un radical hexylène.

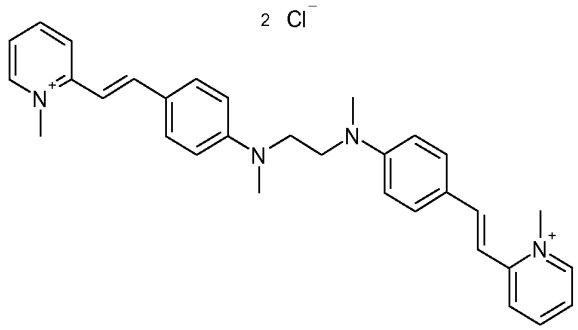
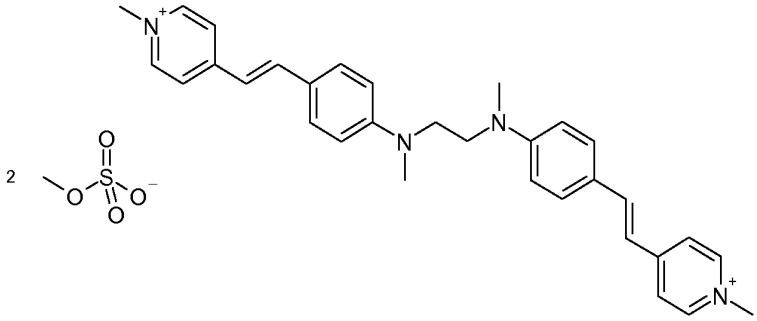
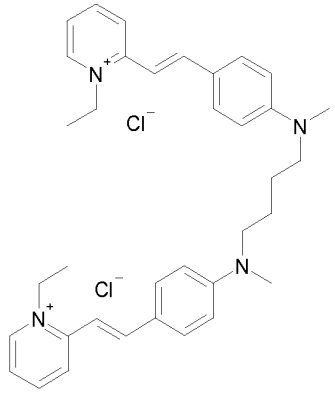
Selon une variante, R_{13} représente un radical alkyle. De préférence, R_{13} est choisi parmi un radical méthyle ; un radical éthyle.

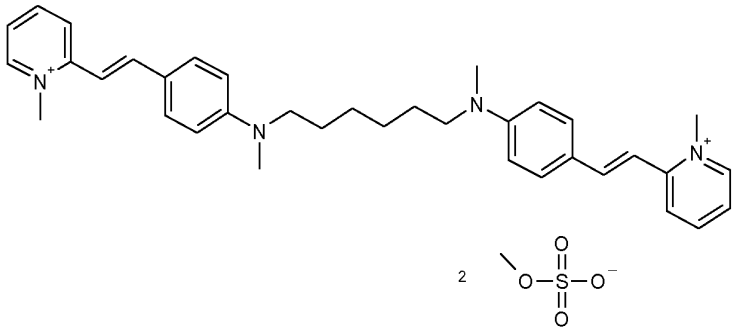
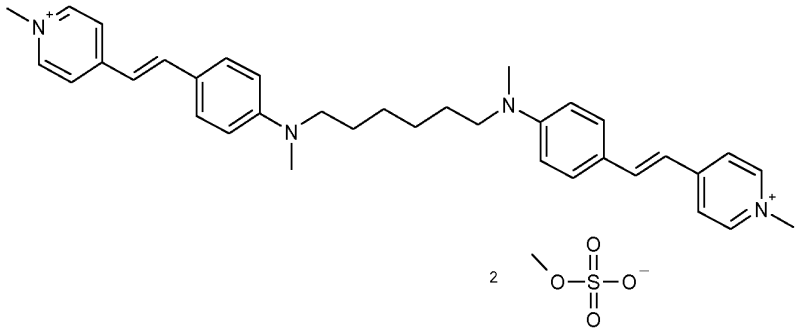
Selon une autre variante, R_{14} est choisi parmi un atome d'hydrogène ; un radical alkyle ; un radical alcoxy ; un radical halogéno. De préférence, R_{14} est un atome d'hydrogène.

Selon une autre variante, R_{15} représente un radical alkyle. De préférence, R_{15} représente un radical méthyle.

A titre d'exemples de contre-ions X^-, on peut citer les ions halogénure tels que l'ion chlorure, bromure, fluorure ou iodure, l'ion hydroxyde, l'ion hydrogènesulfate, les ions alkylsulfate en C_1-C_6 tels que le méthylesulfate ou l'éthylsulfate.

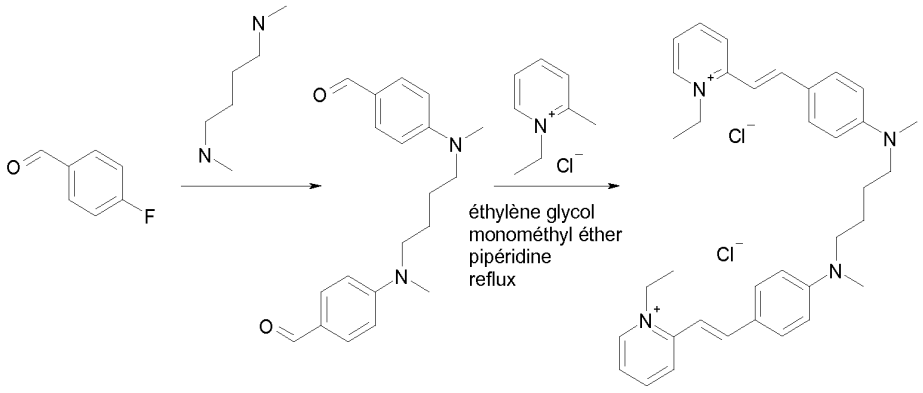
A titre d'exemples de composés de formules (F9) ou (F10), on peut citer les composés présentés dans le tableau ci-dessous :


dichlorure de 1-méthyl-2-[(E)-2-(4-{méthyl[2-(méthyl{4-[(E)-2-(1-méthylpyridinium-2-yl)vinyl]phényl}amino)éthyl]amino} phényl)vinyl]pyridinium

bis(méthylsulfate) de 1-méthyl-4-[(E)-2-(4-{méthyl[2-(méthyl{4-[(E)-2-(1-méthylpyridinium-4-yl)vinyl]phényl}amino)éthyl]amino} phényl)vinyl]pyridinium

dichlorure de 1-éthyl-2-((E)-2-{4-[{4-[{4-[(E)-2-(1-éthylpyridinium-2-

yl)vinyl]phényl}(méthyl)amino]butyl}(méthyl)amino]phényl} vinyl)pyridinium

bis(méthylsulfate) de 1-méthyl-2-[(E)-2-(4-{méthyl[2-(méthyl{4-[(E)-2-(1-méthylpyridinium-2-yl)vinyl]phényl}amino)hexyl]amino} phényl)vinyl]pyridinium

bis(méthylsulfate) de 1-méthyl-4-[(E)-2-(4-{méthyl[2-(méthyl{4-[(E)-2-(1-méthylpyridinium-4-yl)vinyl]phényl}amino)hexyl]amino} phényl)vinyl]pyridinium

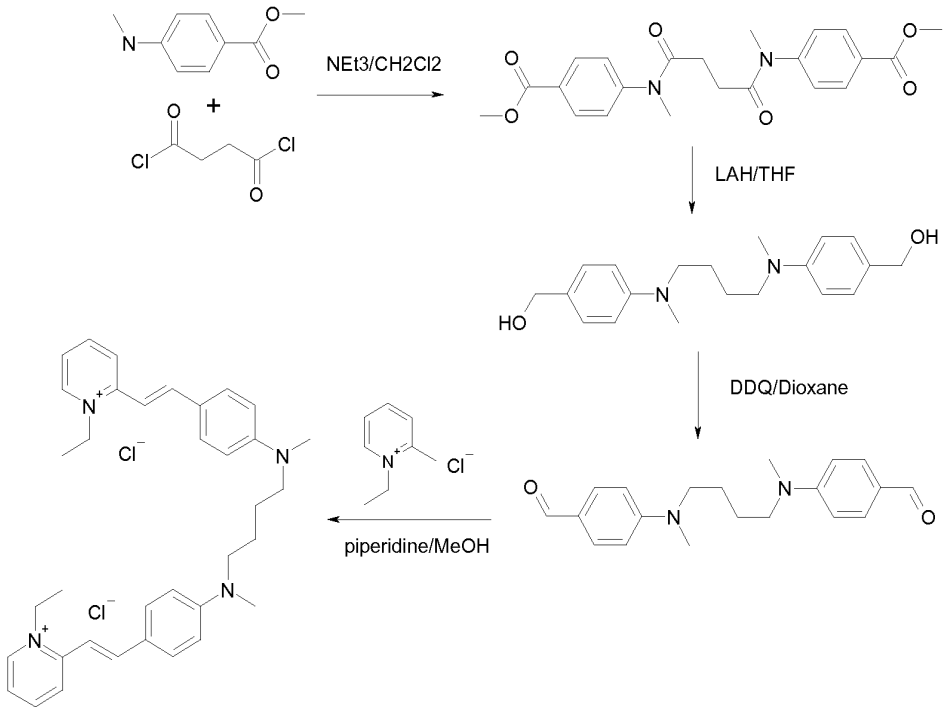
Les composés de formules (F9) ou (F10) peuvent par exemple être préparés selon les modes de synthèse tels que décrits dans le brevet US 4 323 362. Ils peuvent en particulier être synthétisés selon l'un des modes opératoires suivants :

Voie 1 :



La substitution nucléophile d'un radical fluoro sur un système aromatique, et en particulier sur le 4-fluorobenzaldéhyde, est décrite dans la littérature. On peut notamment citer les références suivantes : Synthesis (8), 606-8, 1981 et Helvetica Chimica Acta 68(3), 584-91, 1985. Des alternatives existent pour cette première étape, par exemple celle qui est décrite dans la référence JOC Section C - Organic, 7, 1966, 666-8. L'étape de condensation est décrite dans la référence suivante : J. Heterocyclic Chemistry 16(8), 1583-7, 1979.

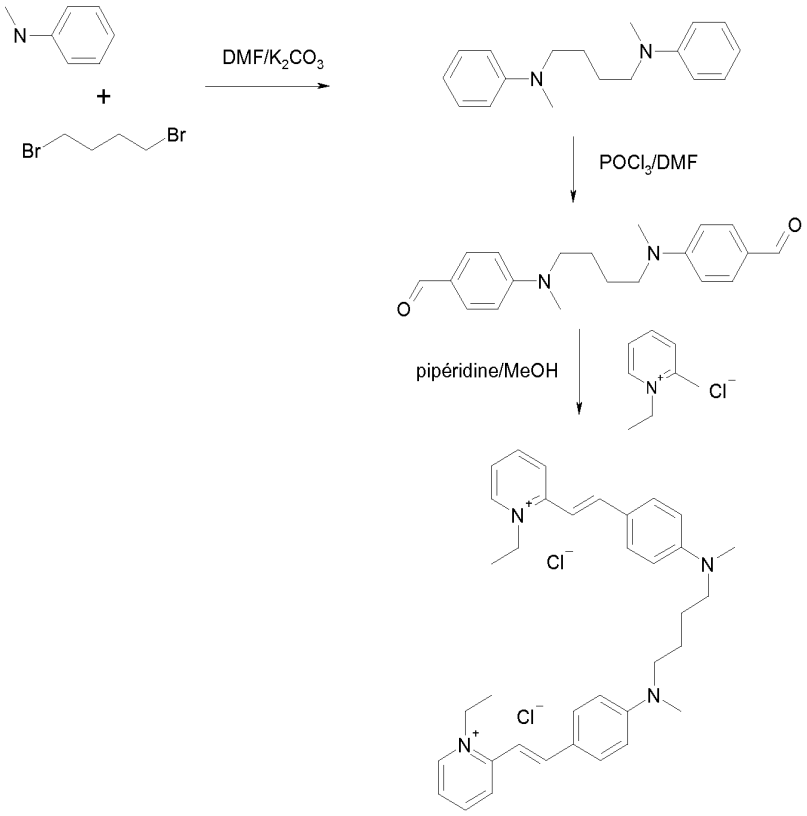
Voie 2 :



Les deux premières étapes de synthèse s'inspirent des conditions décrites dans la référence suivante : Farmaco 1989,1167. La troisième étape de synthèse s'inspire des conditions décrites dans la référence suivante : J.Chem.Soc. Perkin Trans I, 2000, 3559. L'étape de condensation est décrite dans la référence suivante : J. Heterocyclic Chemistry 16(8), 1583-7, 1979.

Voie 3 :

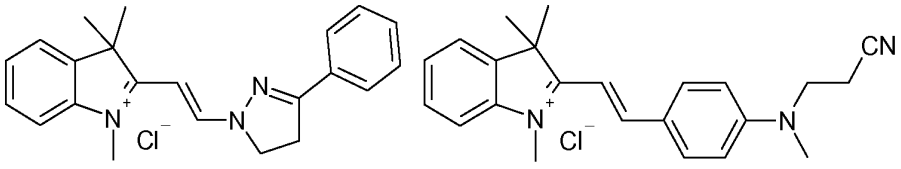
Une voie de synthèse particulièrement intéressante est la suivante :



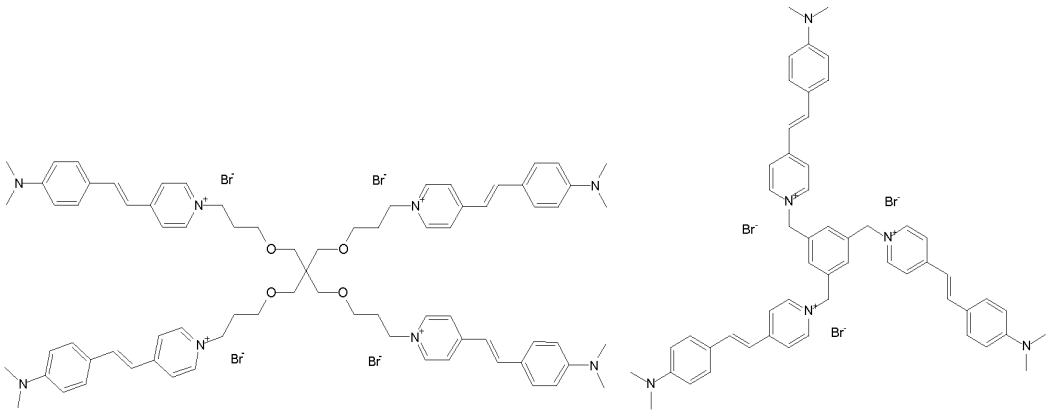
La réaction de N-alkylation d'une N-alkyl aniline et la réaction de formylation d'une N,N-dialkyle aniline sont respectivement décrites dans les références suivantes : Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, 77, 559-568, 1958 et Organic preparations and procedures international, 36(4), 337-340, 2004. L'étape de condensation est décrite dans la référence suivante : J. Heterocyclic Chemistry 16(8), 1583-7, 1979.

Parmi les dérivés méthiniques, on peut aussi citer :

- les composés tels que :

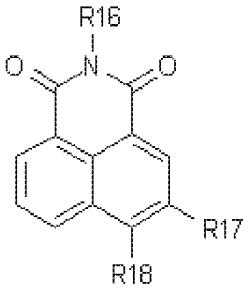


- et les trimères et tétramères de stilbazolium suivants :



A titre de colorants fluorescents, on peut aussi citer :

- les naphthalimides :



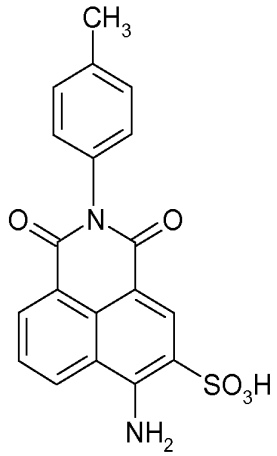
R_{16}, R_{17}, R_{18}, indépendamment les uns des autres représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement aryle en C_6-C_{30} ; un groupement hydroxy ; un groupement cyano ; un groupement nitro ; un groupement sulfo ; un groupement amino ; un groupement acylamino ; un groupement dialkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement dihydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement alkyl(C_1-C_6)hydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement alcoxy(C_1-C_6) ; un groupement alcoxy(C_1-C_6)carbonyle ; un groupement carboxyalcoxy en C_1-C_6 ; un groupement pipéridinosulfonyle ; un groupement pyrrolidino ; un groupement alkyle(C_1-C_6)halogénoalkyle(C_1-C_6)amino ; un groupement benzoylalkyle(C_1-C_6) ; un groupement vinyle ; un groupement formyle ; un radical aryle en C_6-C_{30} éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxyle, alcoxy en C_1-C_6 linéaire, ramifié ou cyclique, alkyle linéaire, ramifié ou cyclique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone lui-même étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle,amino, alcoxy C_1-C_6 ; un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, plus particulièrement de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxyle, amino, alcoxy en C_1-C_6 linéaire, ramifié ou cyclique, , aryle éventuellement substitué, carboxyle, sulfo, un atome

d'halogène,ce radical alkyle pouvant être interrompu par un hétéroatome, tel que N, S ou O ;

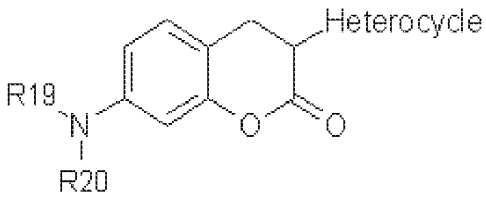
les substituants R_{16}, R_{17}, R_{18} peuvent former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique ou non, en C_6-C_{30} ou hétérocyclique comportant au total de 5 à 30 chaînons et de 1 à 5 hétéroatomes ; ces cycles étant condensés ou non, insérant ou non un groupement carbonyle, et étant substitués ou non par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyl(C_1-C_4), amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, halogène, phényle, carboxy, trialkyl(C_1-C_4)ammonioalkyl(C_1-C_4) ;

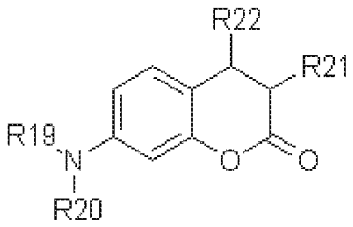
l'un au moins des substituants R_{16}, R_{17}, R_{18} comprenant au moins un groupement amino.

On peut ainsi citer le Brillant sulfoflavin FF, C.I. 56205 :



- les dérivés de coumarines de formules :





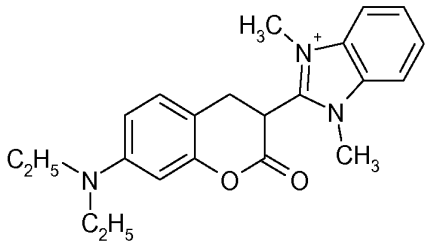
dans lesquelles l'hétérocycle est choisi parmi les furane, tiophène, 2H-pyrrole, 2-pyrroline, pyrrolidine, 1,3-dioxolane, oxazole, thiazole, Imidazole, 2-imidazoline, imidazoline,

pyrazole, 2-pyrazoline, pyrazolidine, isoxazole, isothiazole, 1,2,3-oxadiazole, 1,2,3-triazole, 1,3,4-thiadiazole, 2H-pyran, 4H-pyran, pyridine, piperidine, 1,4-dioxane, morpholine, 1,4-dithiane, thiomorpholine, pyradizine, pyrimidine, pyrazine, piperazine, 1,3,5-Triazine, 1,3,5-trithiane, indolizine, indole, isoindole, 3H-indole, indoline, benzo[b]furan, benzo[b]thiophene, 1H-indazole, benzimidazole, benzothiazole, purine, 4H-quinolizine, quinoline, isoquinoline, cinnoline, phtalazine, quinazoline, quinoxaline, 1,8-naphtyridine, pteridine, quinuclidine, carbazole, acridine, phenazine, phenothiazine, phenoxazine, indene, naphtalene, azulene, fluorene, anthracene, norbornane, adamantane, et

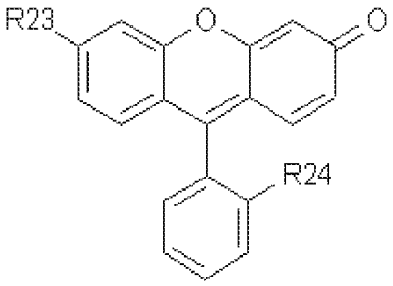
R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22} indépendamment les uns des autres représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement aryle en C_6-C_{30} ; un groupement hydroxy ; un groupement cyano ; un groupement nitro ; un groupement sulfo ; un groupement amino ; un groupement acylamino ; un groupement dialkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement dihydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement alkyl(C_1-C_6)hydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement alcoxy(C_1-C_6) ; un groupement alcoxy(C_1-C_6)carbonyle ; un groupement carboxyalcoxy en C_1-C_6 ; un groupement pipéridinosulfonyle ; un groupement pyrrolidino ; un groupement alkyle(C_1-C_6)halogénoalkyle(C_1-C_6)amino ; un groupement benzoylalkyle(C_1-C_6) ; un groupement vinyle ; un groupement formyle ; un radical aryle en C_6-C_{30} éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxyle, alcoxy en C_1-C_6 linéaire, ramifié ou cyclique, alkyle linéaire, ramifié ou cyclique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone lui-même étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle,amino, alcoxy C_1-C_6 ; un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, plus particulièrement de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxyle, amino, alcoxy en C_1-C_6 linéaire, ramifié ou cyclique, , aryle éventuellement substitué, carboxyle, sulfo, un atome d'halogène, ce radical alkyle pouvant être interrompu par un hétéroatome, tel qu'un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène ;

l'un au moins des substituants R_{21}, R_{22} comprenant un hétérocycle ou les deux substituants R_{21}, R_{22} formant avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés un hétérocyclique comportant au total de 5 à 30 chaînons et de 1 à 5 hétéroatomes ; ce cycle étant condensé ou non, insérant ou non un groupement carbonyle, et étant substitué ou non par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyl(C_1-C_4), amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, halogène, phényle, carboxy, trialkyl(C_1-C_4)ammonioalkyl(C_1-C_4).

A titre d'exemple, on peut citer le C.I. Basic Yellow 40 ou Jaune Brilliant B6GL commercialisé par la société SANDOZ de structure suivante :

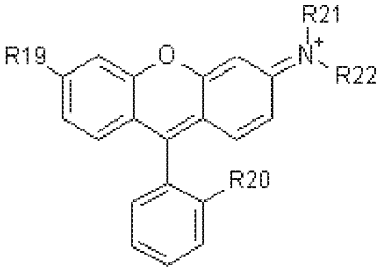


- les dérivés de xanthènes de formule :

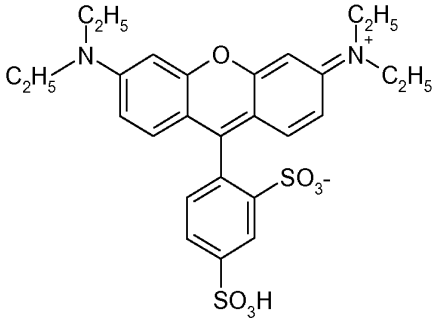


avec R_{23} et R_{24} indépendamment l' un de l'autre représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement aryle en C_6-C_{30} ; un groupement hydroxy ; un groupement cyano ; un groupement nitro ; un groupement sulfo ; un groupement amino ; un groupement acylamino ; un groupement dialkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement dihydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement alkyl(C_1-C_6)hydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement alcoxy(C_1-C_6) ; un groupement alcoxy(C_1-C_6)carbonyle ; un groupement carboxyalcoxy en C_1-C_6 ; un groupement pipéridinosulfonyle ; un groupement pyrrolidino ; un groupement alkyle(C_1-C_6)halogénoalkyle(C_1-C_6)amino ; un groupement benzoylalkyle(C_1-C_6) ; un groupement vinyle ; un groupement formyle ; un radical aryle en C_6-C_{30} éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxyle, alcoxy en C_1-C_6 linéaire, ramifié ou cyclique, alkyle linéaire, ramifié ou cyclique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone lui-même étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle,amino, alcoxy C_1-C_6 ; un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, plus particulièrement de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxyle, amino, alcoxy en C_1-C_6 linéaire, ramifié ou cyclique, , aryle éventuellement substitué, carboxyle, sulfo, un atome d'halogène,ce radical alkyle pouvant être interrompu par un hétéroatome, tel que l'azote, le soufre et l'oxygène.

- les rhodamines de formule :

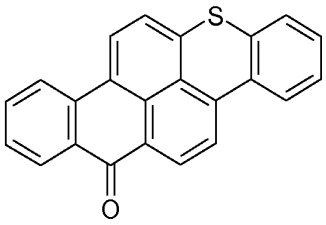


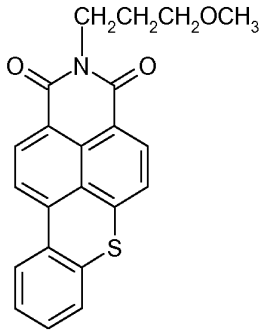
dans laquelle R_{19}, R_{20}, R_{21} et R_{22} sont tels que définis ci-dessus. A titre d'exemple, on peut citer :



Sulforhodamine B C.I. 45100 Acid Red 52

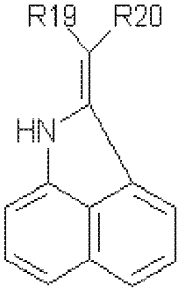
- les dérivés de thioxanthènes tels que :





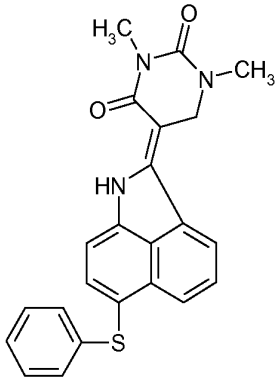
Samaron, Brilliant yellow H6GL, C.I. 56235 Disperse yellow 105

- les dérivés de naphtolactames de formule :



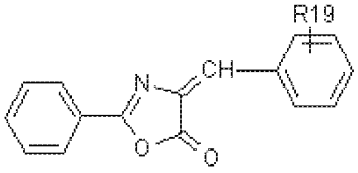
avec R_{19} et R_{20} définis comme précédemment.

On peut citer par exemple le composé suivant :



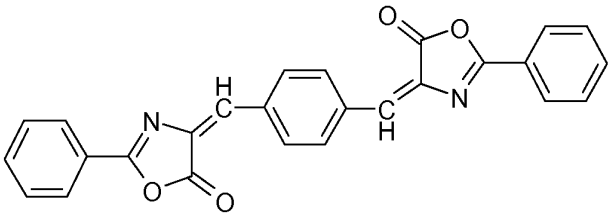
Disperse dye 28.

- les dérivés d' azalactones de formule :

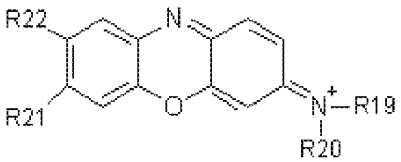


R_{19} ayant la définition que précédemment.

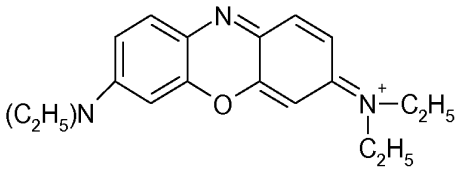
On peut citer par exemple le composé suivant :



- les dérivés oxazines et thiazines de formule :

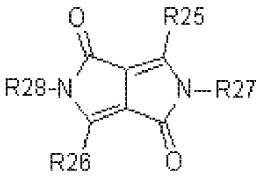


dans laquelle R_{19}, R_{20}, R_{21} et R_{22} sont tels que définis ci-dessus. A titre d'exemple, on peut citer :



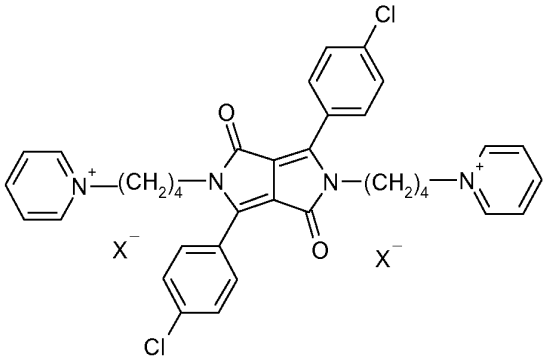
Basic Blue 3, C.I. 51004

- les dicétopyrrolopyrroles de formule :



dans laquelle R_{25}, R_{26}, R_{27} et R_{28} indépendamment les uns des autres représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement aryle en C_6-C_{30} ; un groupement hydroxy ; un groupement cyano ; un groupement nitro ; un groupement sulfo ; un groupement amino ; un groupement acylamino ; un groupement dialkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement dihydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement alkyl(C_1-C_6)hydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un groupement alcoxy(C_1-C_6) ; un groupement alcoxy(C_1-C_6)carbonyle ; un groupement carboxyalcoxy en C_1-C_6 ; un groupement pipéridinosulfonyle ; un groupement pyrrolidino ; un groupement alkyle(C_1-C_6)halogénoalkyle(C_1-C_6)amino ; un groupement benzoylalkyle(C_1-C_6) ; un groupement vinyle ; un groupement formyle ; un radical aryle en C_6-C_{30} éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxyle, alcoxy en C_1-C_6 linéaire, ramifié ou cyclique, alkyle linéaire, ramifié ou cyclique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone lui-même étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, amino, alcoxy C_1-C_6 ; un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, plus particulièrement de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements hydroxyle, amino, alcoxy en C_1-C_6 linéaire, ramifié ou cyclique, , aryle éventuellement substitué, carboxyle, sulfo, un atome d'halogène,ce radical alkyle pouvant être interrompu par un hétéroatome, tel que l'azote, le soufre et l'oxygène.

On peut citer par exemple le composé suivant :



dans lequel X^- est un anion défini comme précédemment.

La teneur en colorant(s) fluorescent(s) selon la présente invention est notamment comprise entre 0,001 à 10% en poids, de préférence comprise entre 0,005 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde minéral ou organique en quantité telle que le pH de la composition est compris entre 10 et 14, de préférence entre 12 et 14.

Plus particulièrement, l'agent alcalin de type hydroxyde est choisi parmi les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de métaux de transition, en particulier des groupes IIIB, IVB, VB et VIB, de lanthanides ou d'actinides, les hydroxydes d'ammonium, l'hydroxyde de guanidine, ou leurs mélanges.

A titre d'exemples de tels composés, on peut citer l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de rubidium, l'hydroxyde de césium, l'hydroxyde de francium, l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de strontium, l'hydroxyde de baryum, l'hydroxyde de manganèse, l'hydroxyde de zinc, l'hydroxyde de cérium, l'hydroxyde de lanthane, l'hydroxyde d'actinium, l'hydroxyde de thorium, l'hydroxyde d'aluminium, l'hydroxyde de guanidine et les hydroxydes d'ammonium quaternaires.

Il est à noter que certains hydroxydes, et plus particulièrement l'hydroxyde de guanidine, peuvent se trouver sous la forme de précurseurs, c'est-à-dire d'au moins deux composés qui mis en présence, conduisent par une réaction chimique, à l'hydroxyde de guanidine. A titre d'exemple, on peut donc citer l'association d'un hydroxyde de métal alcalino-terreux, comme par exemple le calcium, avec le carbonate de guanidine.

De préférence, on met en œuvre, comme agent alcalin, l'hydroxyde de guanidine ou l'hydroxyde de sodium.

Comme indiqué précédemment, la quantité d'agent alcalin de type hydroxyde dans la composition est telle que le pH de la composition est d'au moins 10, plus particulièrement compris entre 12 et 14.

Avantageusement, la quantité d'agent alcalin de type hydroxyde est comprise entre 0,5 et 10 % en poids, et de préférence entre 1 et 8 % en poids par rapport au poids de la composition.

Le milieu cosmétiquement acceptable est de préférence un milieu comprenant de l'eau et éventuellement un ou plusieurs solvants organiques. Il est à noter que ces solvants peuvent être utilisés pour solubiliser des ingrédients qui ne le seraient pas suffisamment dans l'eau.

Parmi les solvants convenables, on peut citer les alcanols inférieurs en C_1-C_4, les polyols et éthers de polyols, les alcools aromatiques et leurs mélanges.

On peut citer plus particulièrement, les alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou les polyols ou éthers de polyols tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, ou encore d'autres polyols comme le glycérol. On peut également utiliser comme solvants les polyéthylèneglycols et les polypropylèneglycols, et les mélanges de tous ces composés. On peut aussi utiliser le carbonate de propylène.

Le ou les solvants s'ils sont présents, représentent de préférence 1 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition, et de préférence 5 à 30 % en poids.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition peut, comprendre, en plus du ou des colorants fluorescents, un ou plusieurs colorants directs additionnels non fluorescents de nature non ionique, cationique ou anionique.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition peut également comprendre un ou plusieurs tensioactifs non-ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères. Les tensioactifs utilisés comprennent

de préférence une chaîne alkyle ou acyle en C_{10}-C_{24}, plus particulièrement en C_{12}-C_{24}, et de préférence en C_{12}-C_{22}, éventuellement mono- ou poly- oxyalkylénée ou mono- ou poly-glycérolée.

En ce qui concerne les tensioactifs anioniques, on utilise habituellement les sels, en particulier les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux, par exemple, de magnésium, des composés suivants, seuls ou en mélange :

- les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates ;
- les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkyl-arylsulfonates ;
- les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates ;
- les alkylsulfoacétates ;
- les acylsarconisates ; et les acylglutamates :
- les esters d'alkyle et d'acides polyglycoside-carboxyliques tels que les glucoside-citrates d'alkyle, les polyglycoside-tartrates d'alkyle, et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle ;
- les alkylsulfosuccinamates ;
- les acyliséthionates, les N-acyltaurates ; les acyllactylates ;
- les acides d'alkyl-D-galactoside uroniques ;
- les acides alkyléther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkylaryléther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkylamidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés ;

le groupe alkyle ou acyle (RCO-) de ces composés comportant de 10 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle ; le nombre de groupements oxyalkylénés, et de préférence oxyéthylénés, est compris entre 2 et 50.

Pour ce qui concerne les tensioactifs non ioniques, ces derniers peuvent être avantageusement choisis parmi les composés suivants, seuls ou en mélange :

- les alcools gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés,
- les alpha-diols polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés,

le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène allant de 2 à 50 ; le nombre de groupements glycérol allant de 2 à 30 ;

- les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène,
- les condensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sur des alcools gras ;
- les alcanolamides gras polyéthoxylés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ;
- les amides gras polyglycérolés comportant de 1 à 5 groupements glycérol ;

- les esters éthoxylés d'acides gras du sorbitane ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acide gras du polyéthylèneglycol ;
- les alkylpolyglucosides, les dérivés de N-alkylglucamine ;

ces composés comprenant une chaîne alkyle ou acyle comprenant 10 à 24 atomes de carbone.

Les tensioactifs cationiques entrant dans la composition selon l'invention, peuvent notamment être choisis parmi les composés suivants, seuls ou en mélange :

- les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées,
- les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzyl-ammonium, de trialkylhydroxyalkylammonium, d'alkylpyridinium,
- les dérivés d'alkyl-imidazoline ;

ces composés comprenant au moins une chaîne alkyle comprenant 10 à 24 atomes de carbone.

Enfin, les tensioactifs amphotères peuvent être choisis parmi les composés suivants, seuls ou en mélange :

- les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 10 à 24 atomes de carbone et comprenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate,
- les alkylbétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkylamidoalkyl(C_6-C_8)bétaïnes, les alkylamidoalkyl(C_6-C_8)sulfobétaïnes ;

ces composés comprenant une chaîne alkyle comprenant de 10 à 24 atomes de carbone.

Parmi les tensioactifs, on préfère utiliser les alkylsulfates, les alkylbenzènesulfates, les alkyléthersulfates, les alkylsulfonates, les sels d'ammonium quaternaire, les alkylbétaïnes, les alcanolamides d'acides gras, les esters d'acides gras oxyéthylénés seuls ou en mélanges.

Lorsque les compositions selon l'invention contiennent un ou plusieurs agents tensioactifs, le ou les tensioactifs sont généralement présents à une concentration de 0,5 à 30 % en poids, et de préférence, comprise entre 0,5 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans le but d'améliorer les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques traitées ou encore d'en atténuer ou d'en éviter la dégradation, la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs agents traitants de nature cationique, anionique, non ionique ou amphotère.

On peut notamment utiliser comme agents traitants des silicones volatiles ou non, linéaires ou cycliques et leurs mélanges, les polydiméthylsiloxanes, les polyorganosiloxanes quaternisés tels que ceux décrits dans la demande de brevet français n° 2.535.730, les polyorganosiloxanes à groupements aminoalkyles modifiés par des groupements alcoxycarbonyalkyles tels que ceux décrits dans le brevet US n° 4.749.732, des polyorganosiloxanes tels que le copolymère polydiméthylsiloxane-polyoxyalkyle du type Diméthicone Copolyol, un polydiméthylsiloxane à groupements terminaux stéaroxy (stéaroxydiméthicone), un copolymère polydiméthylsiloxane-dialkylammonium acétate ou un copolymère polydiméthyl-siloxane polyalkylbétaïne décrits dans le brevet britannique n° 2.197.352, des polysiloxanes organo modifiés par des groupements mercapto ou mercaptoalkyles tels que ceux décrits dans le brevet français n° 1.530.369 et dans la demande de brevet européen n° 295.780, ainsi que des silanes tels que le stéaroxytriméthylsilane.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres ingrédients traitants tels que des polymères cationiques tels que ceux utilisés dans les compositions des brevets français n° 79.32078 (2.472.382) et 80.26421 (2.495.931), ou encore des polymères cationiques du type ionène tels que ceux utilisés dans les compositions du brevet luxembourgeois n°83703, des aminoacides basiques (tels que la lysine, l'arginine) ou acides (tels que l'acide glutamique, l'acide aspartique), des peptides et leurs dérivés, des hydrolysats de protéines, des cires dont les céramides, des alcools gras, des dérivés de la lanoline.

Les compositions selon l'invention se présentent essentiellement sous forme d'une crème épaissie de façon à maintenir les cheveux aussi raides que possible. On réalise ces crèmes, sous forme d'émulsions "lourdes", par exemple à base d'une phase liquide inerte.

A titre d'exemple de phase liquide inerte, on peut citer les polydécènes de formule $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$ dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7, les esters et en particulier les esters d'alcools gras ou d'acides gras, les esters ou di-esters de sucres d'acides gras en C_{12}-C_{24}, les éthers cycliques ou les esters cycliques, les huiles de silicone, les huiles minérales ou les huiles végétales, ou leurs mélanges.

Les composés de formule $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$ avec n variant de 3 à 9 répondent à l'appellation "polydécène" du Dictionnaire CTFA 7ème édition 1997 de la Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, USA, ainsi qu'à la même appellation I.N.C.I. aux USA et en Europe. Ce sont des produits d'hydrogénation des poly-1-décènes.

Parmi ces composés, on préfère selon l'invention ceux pour lesquels dans la formule, n varie de 3 à 7.

On peut citer à titre d'exemple le produit vendu sous la dénomination Silkflo® 366 NF Polydecene par la société Amoco Chemical, ceux vendus sous la dénomination Nexbase® 2002 FG, 2004 FG, 2006 FG et 2008 FG par la société Fortum.

En ce qui concerne les esters, on peut citer à titre d'exemple :

- les esters de monoalcools inférieurs saturés linéaires ou ramifiés en C_3-C_6, avec des acides gras monofonctionnels en C_{12}-C_{24}, ces derniers pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et choisis notamment parmi les oléates, laurates, palmitates, myristates, béhénates, cocoates, stéarates, linoléates, linolénates, caprates, arachidonates, ou leurs mélanges comme notamment les oléo-palmitates, oléo-stéarates, palmito-stéarates. Parmi ces esters, on préfère plus particulièrement utiliser le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle et le stéarate d'octyl dodécyle.

- les esters de monoalcools linéaires ou ramifiés en C_3-C_8, avec des acides gras bifonctionnels en C_8-C_{24}, ces derniers pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comme par exemple le di-ester isopropylique de l'acide sébacique, appelé aussi sébaçate de di-isopropyle,

- les esters de monoalcools linéaires ou ramifiés en C_3-C_8, avec des acides gras bifonctionnels en C_2-C_8, ces derniers pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comme par exemple l'adipate de di-octyle et le maléate de di-caprylyle,

- l'ester d'un acide trifonctionnnel comme le citrate de tri-éthyle.

En ce qui concerne les esters et di-esters de sucres d'acides gras en C_{12}-C_{24}, on entend par "sucre" des composés qui possèdent plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonction aldéhyde ou cétone, et qui comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

Comme sucres utilisables selon l'invention, on peut citer par exemple le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fuctose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose, et leurs dérivés notamment alkylés, tels que les dérivés méthylés comme le méthylglucose.

Les esters de sucres et d'acides gras utilisables selon l'invention peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits ci-avant et d'acides gras en C_{12}-C_{24}, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Les esters peuvent être choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges.

Ces esters peuvent être par exemple choisis parmi les oléates, laurates, palmitates, myristates, béhénates, cocoates, stéarates, linoléates, linolénates, caprates,

arachidonates, ou leurs mélanges comme notamment les esters mixtes oléo-palmitates, oléo-stéarates, palmito-stéarates.

Plus particulièrement, on préfère utiliser les mono- et di- esters et notamment les mono- ou di- oléates, stéarates, béhénates, oléopalmitates, linoléates, linolénates, oléostéarates, de saccharose, de glucose ou de méthylglucose.

On peut citer à titre d'exemple le produit vendu sous la dénomination Glucate® DO par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.

On peut aussi citer à titre d'exemples d'esters ou de mélanges d'esters de sucre d'acide gras :

-les produits vendus sous les dénominations F160, F140, F110, F90, F70, SL40 par la société Crodesta, désignant respectivement les palmito-stéarates de sucrose formés de 73 % de monoester et 27 % de di- et tri-ester, de 61 % de monoester et 39 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 52 % de monoester et 48 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 45 % de monoester et 55 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 39 % de monoester et 61 % de di-, tri-, et tétra-ester, et le mono-laurate de sucrose;

-les produits vendus sous la dénomination Ryoto Sugar Esters par exemple référencés B370 et correspondant au béhénate de saccharose formé de 20 % de monoester et 80 % de di-triester-polyester;

-le mono-di-palmito-stéarate de sucrose commercialisé par la société Goldschmidt sous la dénomination Tegosoft® PSE.

En ce qui concerne les ethers cycliques et esters cycliques, conviennent notamment la γ-butyrolactone, le diméthyl isosorbide, ou le diisopropyl isosorbide.

Les huiles de silicone peuvent aussi être employées comme phase liquide organique inerte.

Plus particulièrement, les huiles de silicone convenables sont des fluides de silicones liquides et non volatiles de viscosité inférieure ou égale à 10 000 mPa.s à 25 °C, la viscosité des silicones étant mesurée selon la norme ASTM 445 Appendice C.

Les huiles de silicone sont définies plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) – Academic Press.

Parmi les huiles de silicone utilisables selon l'invention, on peut citer notamment les huiles de silicones vendues sous les dénominations DC-200 fluid - 5 mPa.s, DC-200 fluid - 20 mPa.s, DC-200 fluid - 350 mPa.s, DC-200 fluid - 1000 mPa.s, DC-200 fluid - 10 000 mPa.s par la société Dow Corning.

Les huiles minérales peuvent aussi être utilisées comme phase liquide inerte organique, comme par exemple l'huile de paraffine.

Les huiles végétales peuvent aussi convenir, et notamment l'huile d'avocat, l'huile d'olive ou la cire liquide de jojoba.

De préférence, la ou les phases liquides inertes organiques sont choisies parmi les polydécènes de formule $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$ dans laquelle n varie de 3 à 9 et de préférence de 3 à 7, les esters d'alcools gras ou d'acides gras, et leurs mélanges.

La concentration en phase liquide inerte organique représente de 5 à 60% en poids total de la composition.

On peut également utiliser des liquides ou des gels contenant des agents épaississants tels que des polymères ou des copolymères carboxyvinyliques qui "collent" les cheveux et les maintiennent dans la position lisse pendant le temps de pose.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir, en outre, un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les filtres solaires hydrosolubles et liposolubles, siliconés ou non siliconés, les agents nacrants et opacifiants, les agents séquestrants, les agents plastifiants, les agents filmogènes, les céramides, les agents stabilisants, les agents de conditionnement, les agents épaississants minéraux et organiques différents des (co)polymères carboxyvinyliques, les agents antioxydants, les agents de pénétration, les parfums et les agents conservateurs.

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.

L'invention concerne également un dispositif comprenant au moins deux compartiments, l'un des compartiments (i) comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde minéral ou organique, un autre compartiment (ii) comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs colorants fluorescents, la quantité d'agent alcalin de type hydroxyde étant telle que le pH après mélange du contenu des différents compartiments soit compris entre 10 et 14.

Il est à noter que dans le cas particulier d'un agent alcalin de type hydroxyde mis en œuvre sous forme d'un précurseur, les composants précurseurs ne sont pas stockés dans le même compartiment. Ainsi, plus particulièrement dans le cas de la guanidine, le carbonate de guanidine est avantageusement stocké avec le colorant fluorescent et l'hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux dans un deuxième compartiment. On peut aussi avoir trois compartiments, le premier contenant le carbonate de guanidine, le second l'hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux et le troisième le colorant fluorescent.

Selon une première variante, le dispositif selon l'invention, comprend, en outre, une composition supplémentaire (iii) comprenant un ou plusieurs agents traitants et/ou un ou plusieurs adjuvants, tels que décrits précédemment.

Selon une deuxième variante, le ou les agents traitant et/ou le ou les adjuvants précités sont présents dans l'un et/ou l'autre des compartiments (i) ou (ii) et de préférence dans le compartiment (ii).

Les compositions de mise en forme, de coloration et/ou d'éclaircissement peuvent se présenter sous différentes formes, telles qu'une lotion, une crème, un gel ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques.

Les compositions du dispositif selon l'invention sont conditionnées dans des compartiments ou récipients ou dispositifs distincts, accompagnés, éventuellement, de moyens d'application appropriés, identiques ou différents, tels que les pinceaux, les brosses, les éponges. Elles peuvent également être conditionnées sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de mise en forme telle que le défrisage (ou lissage ou décrêpage) des fibres kératiniques mettant en œuvre une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs colorants fluorescents précités et un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde organique ou minéral tel que défini précédemment, lesdits agents étant présents dans la composition en quantité telle que le pH de la composition est compris entre 10 et 14, avantageusement entre 12 et 14.

Selon le procédé de mise en forme, de coloration et/ou d'éclaircissement simultanés des fibres kératiniques, on applique la composition tinctoriale sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la mise en forme, la coloration et/ou l'éclaircissement souhaités. On rince ensuite éventuellement les fibres kératiniques et on les lave au shampooing.

Avantageusement, dans le procédé selon l'invention, la durée d'application est inférieure à 40 minutes, et plus avantageusement inférieure à 30 minutes

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on applique sur lesdites fibres la composition selon l'invention, puis l'on soumet les cheveux à une déformation mécanique permettant de leur conférer une nouvelle forme, notamment par une opération de lissage des cheveux avec un peigne à larges dents, avec le dos d'un peigne ou à la main. Après un temps de pose, plus particulièrement de 5 à 60 minutes, de préférence, de 5 à 40 minutes, on procède alors éventuellement à un nouveau lissage, puis on rince les cheveux.

La composition est avantageusement appliquée sur des cheveux présentant une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.

La température d'application est généralement comprise entre la température ambiante (15 à 25°C) et 80°C et plus particulièrement entre 15 et 40°C. Ainsi, on peut, avantageusement, après application de la composition selon l'invention, soumettre la chevelure à un traitement thermique par chauffage à une température comprise entre 30 et 60°C. Dans la pratique, cette opération peut être conduite au moyen d'un casque de coiffure, d'un sèche-cheveux, d'un dispensateur de rayons infrarouges et d'autres appareils chauffants classiques.

On peut utiliser, à la fois comme moyen de chauffage et de lissage de la chevelure, un fer chauffant à une température comprise entre 60 et 220°C et de préférence entre 120 et 200°C.

Lorsque la composition selon l'invention est utilisée pour traiter des fibres kératiniques foncées, telles que des cheveux châtains par exemple, la réflectance mesurée avant et après application permet d'évaluer l'éclaircissement obtenu. Si l'on mesure la 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, et que l'on compare 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, on constate que la courbe de réflectance correspondant aux cheveux traités, dans une gamme de longueurs d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, est supérieure à celle correspondant aux cheveux non traités.

Cela signifie que, dans la gamme de longueurs d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, et de préférence de 540 à 700 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%.

Il est précisé toutefois qu'il peut exister dans la gamme de longueurs d'onde allant de 500 à 700 nanomètres, et de préférence de 540 à 700 nanomètres, une ou plusieurs plages où la courbe de réflectance correspondant aux fibres traitées est soit superposable, soit inférieure à la courbe de réflectance correspondant aux fibres non traitées.

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 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.

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

EXEMPLES DE MISE EN ŒUVRE :

EXEMPLE 1

On a préparé les compositions suivantes (teneurs exprimées en grammes de matière active) :

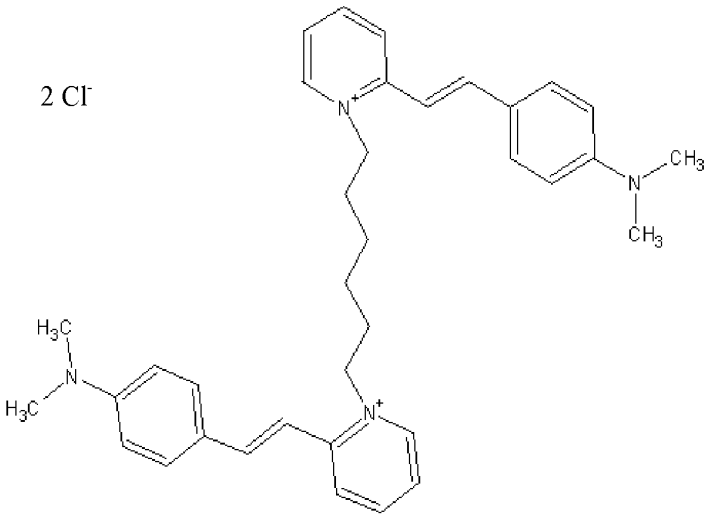
Composition (i)

Propylène glycol	50,5g
Silice	3g
Hydroxyde de calcium	45g
Dioxyde de titane	1,5g

Composition (ii)

Colorant fluorescent (*)	0,8g
Guanidine carbonate	7g
Huile minérale	13,5g
Huile de paraffine	16,5g
Alcool cétéarylique, PEG-75 lanoline, béhétrimonium méthosulfate	10g
Agent alcalin	qsp pH=11
Eau déminéralisée	qsp 100g

(*) Colorant fluorescent :



Au moment de l'emploi, on mélange 30g de composition (i) et 235g de composition (ii), puis on applique le mélange obtenu sur cheveux frisés brun (hauteur de ton 2) pendant 20 minutes à température ambiante.

Après rinçage, lavage au shampooing, rinçage et séchage, les cheveux sont lissés au peigne et teints dans une nuance châtain foncé (hauteur de ton 3) à reflet cuivré mat.

EXEMPLE 2

On a préparé les compositions suivantes (teneurs exprimées en grammes de matière active) :

Composition (i)

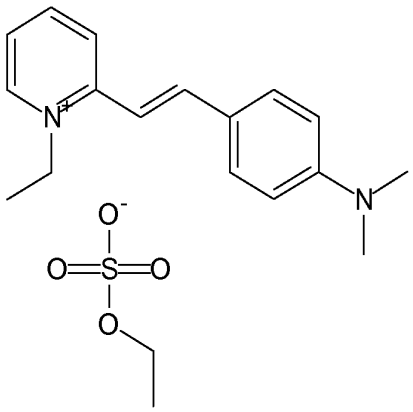
Propylène glycol	50,5g
Silice	3g
Hydroxyde de calcium	45g
Dioxyde de titane	1,5g

Composition (ii)

Colorant fluorescent (**)	10g
Eau déminéralisée	qsp 100g

(**) Colorant fluorescent :

2-(2-(4-diméthylamino-phényl)- vinyl)-1-éthyl-pyridinium éthyl sulfate:



Composition (iii)

Guanidine carbonate	7g
Huile minérale	13,5g
Huile de paraffine	16,5g
Alcool cétéarylique, PEG-75 lanoline, béhétrimonium méthosulfate	10g
Agent alcalin	qsp pH=11
Eau déminéralisée	qsp 100g

Au moment de l'emploi, on mélange 30g de la composition (i), 12g de la composition (ii) et 235g de la composition (iii), puis on applique le mélange obtenu sur cheveux frisés brun (hauteur de ton 2) pendant 20 minutes à température ambiante.

Après rinçage, lavage au shampooing, rinçage et séchage, les cheveux sont lissés au peigne et teints dans une nuance avec une hauteur de ton 4 (châtain) et un reflet cuivré mat.

EXEMPLE 3

On a préparé les compositions suivantes (teneurs exprimées en grammes de matière active) :

Composition (i)

Mélange d'alcool cétylstéarylique, monostéarate de sorbitan oxyéthylène (20 OE) (60/40)	8g
Huile de vaseline	16g

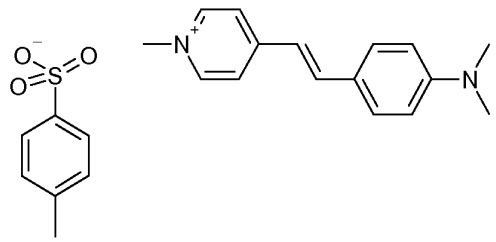
Vaseline	20g
Lanoline Oxyéthylénée (75 OE)	0,75g
Chlorure de poly di-méthyl di-allylammonium dans l'eau à 40% non stabilisé	1,25g
Méthosulfate de béhényl triméthyl ammonium à 25% dans l'alcool cétylstéarylique	4g
Beurre de cacao	0,01g
Beurre de karité protégé	0,01g
Miel quaternisé (hydroxypropyl trimethyl ammonium) en solution aqueuse	0,01g
Hydroxyde de sodium pur	2g
Propylène glycol	3g
Parfum	0,2g
Eau déminéralisée	qsp 100g

Composition (ii)

Colorant fluorescent (***)	10g
Alcool benzylique	qsp 100g

(***) Colorant fluorescent :

4-(4'-(N,N'-diméthylamino)phényl)- vinyl)-1-méthylpyridinium paratoluène sulfonate :



Au moment de l'emploi, on mélange 100g de la composition (i) et 6g de la composition (ii), puis on applique le mélange obtenu sur cheveux blonds frisés pendant 20 minutes à température ambiante.

Après rinçage, lavage au shampooing, rinçage et séchage, les cheveux sont lissés au peigne et teints dans une nuance acajou très intense.

REVENDICATIONS

1. Composition de traitement des fibres kératiniques, comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable,
   * un ou plusieurs colorants fluorescents solubles dans ledit milieu, et
   * un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde minéral ou organique en quantité telle que le pH de la composition est compris entre 10 et 14.

2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la composition comprend un ou plusieurs colorants fluorescents présentant un maximum de réflectance se situant dans la gamme de longueurs d'onde allant de 500 à 650 nanomètres, et de préférence dans la gamme de longueurs d'onde allant de 550 à 620 nanomètres.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend un ou plusieurs colorants fluorescents choisis parmi ceux des familles suivantes : les naphtalimides, les coumarines cationiques ou non, les xanthènes, les xanthénodiquinolizines, les azaxanthènes, les thioxanthènes, les naphtolactames, les azalactones, les oxazines, les thiazines, les dioxazines, les stilbazoliums, les stilbènes, les benzoxazoles, les dicétopyrrolopyrroles, les pyrazines, les colorants fluorescents monocationiques ou polycationiques de type méthinique, seuls ou en mélange.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le pH de la composition est compris entre 12 et 14.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent alcalin de type hydroxyde minéral ou organique est choisi parmi les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de métaux de transition, en particulier des groupes IIIB, IVB, VB et VIB, de lanthanides ou d'actinides, les hydroxydes d'ammonium, de guanidine ou leurs mélanges.

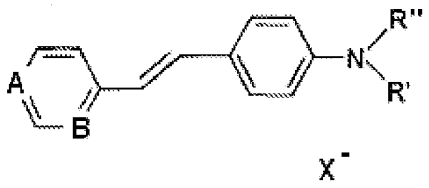
6. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent alcalin est l'hydroxyde de guanidine.

7. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent alcalin est l'hydroxyde de sodium.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité d'agent(s) alcalin(s) de type hydroxyde(s) minéral(aux) ou organique(s) est comprise entre 0,5 et 10 % en poids, et de préférence entre 1 et 8 % en poids par rapport au poids de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs colorants fluorescents choisis parmi les colorants de type pyrazine et méthinique.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs colorants fluorescents choisis parmi les composés suivants :



(F1)

formule dans laquelle A et B désignent un groupement CH ou un groupement N^+R, un seul de A ou B désignant un groupement CH ; R représente un radical alkyle linéaire, ramifié, ou cyclique comprenant 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un groupement hydroxyle, par au moins un groupement alcoxy en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, ou cycloalcoxy en C_1-C_6 et/ou par au moins un groupement cyano ;

R', R" indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ;

X représente un anion organique ou minéral.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en colorant(s) fluorescent(s) est comprise entre 0,001 à 10% en poids, de préférence comprise entre 0,005 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu cosmétiquement acceptable est un milieu comprenant de l'eau et éventuellement un ou plusieurs solvants organiques.

13. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le solvant organique est choisi parmi les alcanols inférieurs en C_1-C_4 ; les polyols et éthers de polyols ; les alcools aromatiques ; et leurs mélanges.

14. Composition selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que le ou les solvants organiques représentent de préférence 1 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition, et de préférence 5 à 30 % en poids.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase liquide inerte organique.

16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la ou les phases liquides inertes organiques sont choisies parmi par les polydécènes de formule $C_{10n}H_{[(20n)+2]}$ dans laquelle n varie de 3 à 9, les esters tels que les esters d'alcools gras ou d'acides gras, les esters ou di-esters de sucres d'acides gras en C_{12}-C_{24}, ou les esters cycliques, les éthers cycliques, les huiles de silicone, les huiles minérales, les huiles végétales, et leurs mélanges.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en phase liquide inerte organique représente de 5 à 60 % en poids du poids total de la composition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs tensioactifs non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères.

19. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs représentent de 0,5 à 30 % en poids, et de préférence, comprise entre 0,5 et 10 % en poids par rapport au poids de la composition.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs colorants directs additionnels non fluorescents de nature non ioniques, cationiques ou anioniques, ou leurs combinaisons.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend une teneur en colorants directs additionnels comprise entre 0,0005 et 12 % en poids, de préférence entre 0,005 et 6 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

22. Procédé de mise en forme, de coloration et/ou d'éclaircissement simultanés des fibres kératiniques, caractérisé en ce que l'on applique la composition tinctoriale selon l'une des revendications 1 à 21 sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la mise en forme, la coloration et/ou l'éclaircissement souhaités, puis on rince éventuellement les fibres kératiniques et on les lave au shampooing.

23. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :
    a) on applique la composition sur les fibres puis on les soumet à une déformation mécanique permettant de leur conférer une nouvelle forme,
    b) on laisse poser pendant un temps compris entre 5 et 60 minutes,
    c) on procède éventuellement à un nouveau lissage,
    d) on rince les cheveux.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 23, caractérisé en ce que la composition est appliquée sur des cheveux présentant une hauteur de ton inférieure ou égale à 6 et de préférence inférieure ou égale à 4.

25. Procédé selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que les fibres kératiniques sont pigmentées ou colorées artificiellement.

26. Dispositif à plusieurs compartiments, caractérisé par le fait qu'il comprend un premier compartiment (i) comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde minéral ou organique selon l'une des revendications 5 à 7, et un deuxième compartiment (ii) comprenant un ou

plusieurs colorants fluorescents selon l'une des revendications 1 à 3, 9 et 10, le pH du mélange du contenu des différents compartiments étant compris entre 10 et 14.

27. Dispositif à plusieurs compartiments, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment (i) comprenant du carbonate de guanidine et un ou plusieurs colorants fluorescents selon l'une des revendications 1 à 3, 9 et 10, et un deuxième compartiment (ii) comprenant un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, le pH du mélange du contenu des différents compartiments étant compris entre 10 et 14.

28. Dispositif à plusieurs compartiments, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment (i) comprenant du carbonate de guanidine, un deuxième compartiment (ii) comprenant un ou plusieurs agents alcalins de type hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, et un troisième compartiment (iii) comprenant un ou plusieurs colorants fluorescents l'une des revendications 1 à 3, 9 et 10, le pH du mélange du contenu des différents compartiments étant compris entre 10 et 14.

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 698196
FR 0756705

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		
D,X	EP 1 464 318 A (OREAL [FR]) 6 octobre 2004 (2004-10-06)	1-28	A61K8/43 A61K8/49
Y	* le document en entier *	6,27,28	A61Q5/10

X	EP 0 226 860 A (WELLA AG [DE]) 1 juillet 1987 (1987-07-01)	1-28	
Y	* le document en entier *	6,27,28	

X	GB 759 385 A (GILLETTE CO) 17 octobre 1956 (1956-10-17)	1-28	
Y	* le document en entier *	6,27,28	

X	EP 1 464 326 A (OREAL [FR]) 6 octobre 2004 (2004-10-06)	1-28	
Y	* alinéas [0008], [0111], [0112], [0114], [0116], [0117] *	6,27,28	

X	US 5 094 662 A (SHISEIDO CO. LTD.) 10 mars 1992 (1992-03-10)	1-28	
Y	* le document en entier *	6,27,28	
	-----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	CH 497 799 A (EASTMAN KODAK CO [US]) 15 octobre 1970 (1970-10-15)	1-3,5,7, 8,11,12	A61K
Y	* colonne 4, ligne 64 - colonne 7, ligne 48 * * revendication 1; exemples 1-5 *	6	A61Q

Y	FR 2 393 572 A (CARSON PRODUCTS COMPANY) 5 janvier 1979 (1979-01-05) * page 1, ligne 1 - ligne 17 * * page 3, ligne 29 - ligne 39 *	6,27,28	

	-/--		

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
25 mars 2008	Nopper-Jaunky, A

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 698196
FR 0756705

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		
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1990-128328 XP002472487 "Hiar-treating agent compsn. for e.g. permannet colouring and waving-contains e.g. mercapto reductant alkali, viscosity adjuster e.g. water soluble polymer, alcohol and anionic agent, and colourants." & JP 02 076807 A (SAN-EI CHEM IND LTD) 16 mars 1990 (1990-03-16) * abrégé * -----	1-28	
A	GB 876 663 A (BRASKAMP W H NV) 6 septembre 1961 (1961-09-06) * le document en entier * -----	1-28	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
25 mars 2008	Nopper-Jaunky, A

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0756705 FA 698196

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 25-03-2008
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1464318	A	06-10-2004	AT	342042 T	15-11-2006
			BR	0401191 A	18-01-2005
			DE	602004002710 T2	16-08-2007
			ES	2273179 T3	01-05-2007
			FR	2853237 A1	08-10-2004
			JP	2004307498 A	04-11-2004
			JP	2006249103 A	21-09-2006
			MX	PA04003096 A	31-03-2005
EP 0226860	A	01-07-1987	AU	586727 B2	20-07-1989
			AU	6737487 A	30-06-1987
			DE	3543453 A1	11-06-1987
			WO	8703474 A1	18-06-1987
			GR	3000391 T3	07-06-1991
			JP	63501873 T	28-07-1988
			US	4781724 A	01-11-1988
GB 759385	A	17-10-1956	AUCUN		
EP 1464326	A	06-10-2004	BR	0401183 A	18-01-2005
			FR	2853240 A1	08-10-2004
			JP	2004323514 A	18-11-2004
			JP	2006249104 A	21-09-2006
			MX	PA04003100 A	31-03-2005
US 5094662	A	10-03-1992	AUCUN		
CH 497799	A	15-10-1970	DE	1764982 A1	27-01-1972
			FR	1580685 A	05-09-1969
			GB	1183999 A	11-03-1970
			US	3521187 A	21-07-1970
FR 2393572	A	05-01-1979	GB	1600807 A	21-10-1981
			KE	3452 A	05-10-1984
			WO	8001038 A1	29-05-1980
			US	4304244 A	08-12-1981
			ZA	7803133 A	30-05-1979
JP 2076807	A	16-03-1990	JP	2842621 B2	06-01-1999
GB 876663	A	06-09-1961	DE	1129261 B	10-05-1962
			NL	132717 C	
			NL	250392 A	

EPO FORM P0465