

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ UTILISATION DE COLORANTS ANTHRAQUINONES ET DE COLORANTS FLUORESCENTS
POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES, PROCEDE DE COLORATION ET COM-
POSITION.

②② Date de dépôt : 22.12.16.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

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

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 02.08.19 Bulletin 19/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : EUDELIN -LY ANNABELLE, DAVID
HERVE, BLAISE CHRISTIAN et MESSAVUSSU
ABEL.

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

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



Utilisation de colorants anthraquinones et de colorants fluorescents pour la teinture des fibres kératiniques, procédé de coloration et composition

5 La présente invention concerne un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre a) un ou plusieurs colorants anthraquinones particuliers et b) un ou plusieurs colorants directs fluorescents ; une composition comprenant a) et b). La présente invention porte également sur un dispositif à plusieurs compartiments renfermant les composés définis ci-dessus.

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

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

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

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

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

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

 Contrairement aux colorations oxydantes, ces procédés de coloration directe ont
35 tendance à mieux protéger l'intégrité des fibres. Les colorations en résultant sont

généralement chromatiques mais ne sont cependant que semi-temporaires. La nature des interactions qui lient les colorants directs aux fibres kératiniques, ainsi que leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale.

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

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

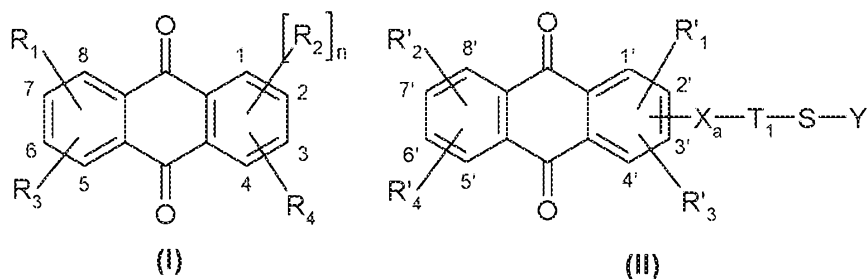
Ces colorations ne sont pas non plus suffisamment tenaces face à des agents extérieurs tels que la lumière ou la transpiration.

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

La Demanderesse a découvert, de manière surprenante, qu'un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en œuvre a) un ou plusieurs colorants anthraquinones choisis parmi ceux de formules (I) et (II) et b) un ou plusieurs colorants directs fluorescents, permettait d'atteindre les objectifs exposés ci-avant ; notamment de conduire à des colorations naturelles, châtain, châtain foncée à reflet voire noire, qui soient non seulement puissantes et brillantes, mais également résistantes aux shampoings.

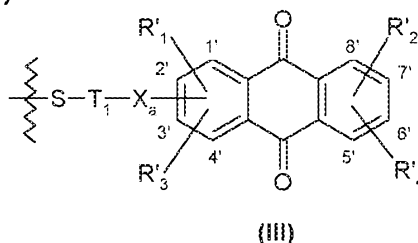
La présente invention a notamment pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques des ingrédients (a) et (b) suivants :

(a) un ou plusieurs colorants anthraquinones choisis parmi les composés de formule (I) et/ou (II) suivantes, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges :



Formules (I) ou (II) dans lesquelles,

- X_a , identique ou différent, représente une liaison, un hétéroatome ou groupe choisi parmi l'atome d'oxygène, de soufre, $N(R_a)$, CO, SO, SO_2 , ou leur associations telles que $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-NH-CO-$, $-CO-NH-$, avec R_a représentant un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, de préférence X_a représentent $N(R_a)$ et particulièrement NH ;
- Y représente : i) un atome d'hydrogène ; ii) un métal alcalin ; iii) un métal alcalino-terreux ; iv) un groupement ammonium : $N^+R^aR^bR^gR^d$ ou un groupement phosphonium : $P^+R^aR^bR^gR^d$ avec R^a , R^b , R^g et R^d , identiques ou différents, représentant un groupe (C_1-C_4) alkyle ; ou v) un groupement protecteur de fonction thiol ; ou vi) le groupe (III) suivant :



- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 , identiques ou différents, représentent un atome ou groupe choisi parmi :
 - hydrogène ;
 - halogène tel que le brome et le chlore,
 - hydroxy,
 - alkoxy en C_1-C_4 ,
 - hydroxysulfonyl ($-SO_3H$) ou sulfonate ($-SO_3^-$, M^+), avec M^+ représentant un contre ion cationique en particulier un métal alcalin, alcalino terreux, ou ammonium tel que Na^+ ou K^+ ;
 - alkyle en C_1-C_6 , éventuellement substitué,
 - $-NR_5R_6$ dans lequel R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome ou radical choisi parmi : i) hydrogène, ii) (C_1-C_4) alkylcarbonyl tel que methylcarbonyl ($-COCH_3$), iii) arylsulfonyl tel que phenylsulfonyl ($-SO_2Ph$), iv) Hét-ALK-C(O)- avec Hét représentant un groupe hétérocycloalkyl éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4) alkyl et ALK représente un groupe (C_1-C_6) alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe hydroxy ou (di)(hydroxy) (C_1-C_4) (alkyl)amino ; Hét-ALK-C(O)- est tel que (piperidin-1-yl)acétyl,, 2-méthyl-2-(piperidin-1-yl)propanoyl, 2-(morpholin-4-yl)ethyl- β -alaninoyl, v) aryl

éventuellement substitué, en particulier phényle éventuellement substitué par au moins un radical choisi parmi a) alkyl en C₁-C₆, b) hydroxy, c) hydroxysulfonyl, d) alkoxy en C₁-C₄, e) carboxy (-COOH), f) (C₁-C₄)alkoxycarbonyl, g) amino, h) (di)(C₁-C₄)alkylamino, l'un des radicaux alkyle pouvant être substitué par un radical hydroxy ou hydroxysulfonyl -SO₃H, ou -OSO₃H. vi) aryl(C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué en particulier benzyle éventuellement substitué par un groupement (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino., viii) alkyle en C₁-C₂₀ éventuellement substitué, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, CO, SO, SO₂ ou leurs combinaisons. ; lorsque ledit radical alkyl est substitué, celui-ci l'est par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi a) halogènes, de préférence par un ou plusieurs atomes de chlore, b) hydroxy, c) (C₁-C₆)alkylcarbonylamino en particulier acylamino, d) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons tels que tetrahydro-2H-pyran-4-amine, morpholino, pipéridino, ou pipérazino, e) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, f) hydroxysulfonyl(C₁-C₄)alkylamino, ou hydroxysulfonyloxy(C₁-C₄)alkylamino, g) (di)(hydroxy)(C₁-C₄)(alkyl)amino, h) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons tel que imidazole, et i) formylamino (-NHCOH) ;

- groupe de formule (a) suivante : -N(R₇)-X₁-W₁ (a)

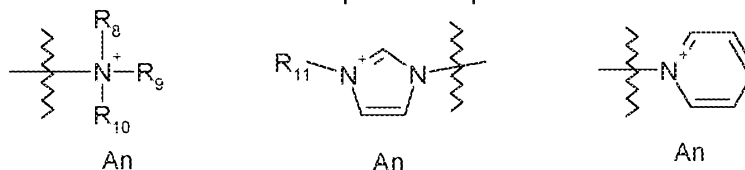
Formule (a) dans laquelle :

R₇ représente un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

X₁ représente un radical divalent choisi parmi alkylène en C₁-C₂₀ éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, CO, SO, SO₂, arylène tel que phénylène, ou leurs combinaisons. ; de préférence X₁ représente :

- (C₁-C₁₀)alkylène,
- -(C₁-C₁₀)alkylcarbonyl-,
- -carbonyl(C₁-C₁₀)alkyl-,
- -(C₁-C₁₀)alkylaminocarbonyl(C₁-C₁₀)alkyl-,
- -(C₁-C₁₀)alkylcarbonylamino(C₁-C₁₀)alkyl-,
- -phenyl(C₁-C₁₀)alkyl-,
- -(C₁-C₁₀)alkylphenyl-, ou
- phénylène,

W₁ représente un radical cationique choisi parmi :



Avec R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₆, un radical benzyle, un radical alkyl en C₁-C₆ sulfonate ; les radicaux R₈ et R₉ peuvent éventuellement former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés,

un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent de l'azote et de préférence, un atome d'oxygène. ;

- * n est un nombre entier valant de 1 à 3, de préférence n vaut 1 ou 2,

5 T₁ représente une chaîne hydrocarbonée divalente, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 20 atomes, de carbone éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, ou leur combinaisons choisis parmi oxygène, soufre, N(R_b), C(O), -N⁺(R₈)(R₉)- An, hétéroaryle éventuellement cationique et éventuellement substitué, tel que imidazolium, An avec R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent

10 un radical alkyle en C₁-C₆; R_b représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (hydroxy)(C₁-C₄)alkyle, de préférence ladite chaîne hydrocarbonée est interrompue par un ou plusieurs groupes choisis parmi N(R_b), C(O), et leur combinaison tel que -C(O)- N(R_b)- ou -N(R_b)-C(O)-, et -N⁺(R₈)(R₉)- An, An est un contre-ion anionique, organique ou inorganique, assurant l'électroneutralité des colorants de formule (I) et

15 (II) ;

- *  étant la partie de la liaison qui est reliée au reste de la molécule ; et

(b) un ou plusieurs colorants fluorescents ;

20 étant entendu que :

- le ou les colorants anthraquinones de formule (I) comportent au moins un radical R₁, R₃, ou R₄, différent d'un atome d'hydrogène et le ou les colorants anthraquinones de formule (II) comportent au moins un radical R'₁, R'₂, R'₃ ou R'₄ différent d'un atome d'hydrogène ;

25 - (a) le ou les colorants anthraquinones de formule (I) ou (II) et (b) le ou les colorants fluorescents sont appliqués sur lesdites fibres kératiniques de manière conjointe ou séquentielle ; et

- lorsque les composés de formule (I) ou (II) sont cationiques et comprennent un groupe sulfonate, alors M⁺ et An peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité

30 de ladite molécule.

Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique comprenant :

- (a) un ou plusieurs colorants anthraquinones choisis parmi les composés de formule (I) et (II) tels que définis précédemment ; et
- (b) un ou plusieurs colorants fluorescents.

35

L'association de colorant(s) anthraquinone(s) de formule (I) ou (II) et de colorant(s) fluorescent(s) permet notamment d'obtenir des colorations naturelles présentant de bonnes propriétés de coloration, notamment en termes de chromaticité, de puissance, d'intensité, de brillance et de sélectivité.

De plus le procédé et la composition selon l'invention permettent de pouvoir colorer les matières kératiniques claires de manière efficace en châtain, châtain foncé à reflet voire noir, en mélangeant les colorants directs, et en particulier uniquement avec les ingrédients a) et b) tel que définis précédemment comme colorants sans avoir à employer d'autre(s) colorant(s) supplémentaire(s) (ou complémentaire) que a) et b).

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

La présente invention a également pour objet un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant une composition comprenant (a) un ou plusieurs colorants de formule (I) ou (II) tels que définis précédemment, et un deuxième compartiment renfermant une composition comprenant (b) un ou plusieurs colorants fluorescents tels que définis précédemment.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de a) colorant(s) fluorescent(s) tel(s) que défini(s) précédemment, associé b) à ou aux colorant(s) de formule (I) ou (II) tels que définis précédemment, pour la coloration des fibres kératiniques claires, notamment humaines, telles que les cheveux en châtain, châtain foncé voire noir, sans avoir à utiliser d'autre(s) colorant(s) supplémentaire(s) que a) ou b).

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

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

- les « *colorants* » selon l'invention absorbent la lumière dans le visible, i.e. à une longueur d'onde λ_{abs} particulièrement comprise inclusivement entre 400 et 700 nm ;
- un « *groupe protecteur de la fonction thiol* » est un groupe connu par l'homme du métier comme par exemple ceux décrits dans les ouvrages « *Protective Groups in Organic Synthesis* », T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pp.193-217 ; « *Protecting Groups* », P. Kocienski, Thieme, 3ème ed., 2005, chap. 5 ; et *Ullmann's Encyclopedia*, « *Peptide Synthesis* », p. 4-5, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a19 157 ; de préférence la fonction thiol protégé est telle que Y représente un atome d'hydrogène ; ii) un métal alcalin ; iii) un métal alcalino-terreux ; iv) un groupement ammonium : $N^+R^aR^bR^cR^d$ ou un groupement phosphonium : $P^+R^aR^bR^cR^d$ avec R^a , R^b , R^c et R^d , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1 - C_4) ;
- Par « *colorant direct* », on entend, au sens de la présente invention, des colorants naturels et/ou de synthèse, solubles dans le milieu cosmétique, différents des

colorants d'oxydation ; il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur les fibres kératiniques;

- 5 Par « *colorant fluorescent* », on entend au sens de la présente invention, un colorant qui est une molécule colorée (qui absorbe la lumière visible) et qui colore par elle-même, et qui contrairement au colorant classique, transforme l'énergie absorbée en lumière de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre ; particulièrement les colorants « *fluorescents* » de l'invention sont capables d'absorber la lumière dans le visible à une longueur d'onde λ_{abs} comprise entre 350 et 800 nm et de réémettre dans le visible à une plus grande longueur d'onde $\lambda_{ém}$ que celle absorbée comprise entre 400 et 800 nm ; la différence de la longueur d'onde d'absorption et d'émission également appelée déplacement de Stoke ou Stoke's shift est comprise entre 1 nm et 100 nm. Plus préférentiellement les colorants fluorescents de l'invention sont des colorants capables d'absorber à une longueur d'onde λ_{abs} comprise entre 420 nm et 550 nm et de réémettre dans le visible à une longueur d'onde $\lambda_{ém}$ comprise entre 470 et 600 nm ;
- 10 les « *colorants fluorescents* », selon la présente invention, sont à différencier des agents éclaircissants optiques. Les agents éclaircissants optiques appelés généralement « *azurants optiques* », ou « *brighteners* », ou « *fluorescent brighteners* » ou « *fluorescent brightening agents* », ou « *fluorescent whitening agents* ou *FWA* », ou « *whiteners* » ou encore « *fluorescent whiteners* » en terminologie anglaise, sont des composés incolores, qui ne colorent pas et ne sont par conséquent pas des colorants puisqu'ils n'absorbent pas dans la lumière visible, mais uniquement absorbent dans les Ultra-Violets (longueur d'onde allant de 200 à 400 nanomètres) et transforment l'énergie absorbée en lumière fluorescente de plus grande longueur d'onde émise dans la partie visible du spectre dans le bleu. L'impression de couleur est alors uniquement engendrée par la lumière purement fluorescente à prédominante bleue (longueur d'onde allant de 400 à 500 nanomètres).
- 20 les colorants « *bleus-violet* » selon l'invention sont des colorants qui absorbent la lumière dans le spectre du visible et qui apparaissent bleu visuellement, i.e. qui absorbent la lumière à une longueur d'absorption λ_{max} supérieure à 550 nm et inférieure ou égale à 700 nm, en particulier λ_{max} comprise entre 560 nm et 700 nm, de préférence dans le bleu i.e. λ_{max} comprise entre 580 et 650 nm;
- 30 par « *(hétéro)aryle* » on entend les groupes aryle et hétéroaryle ;
- 35 les radicaux « *aryle* » ou « *hétéroaryle* » ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un radical peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :

 - 40 - un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₂, (poly)-hydroxyalcoxy en C₂-C₄, acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄ , éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy ou, les deux radicaux pouvant former

avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;

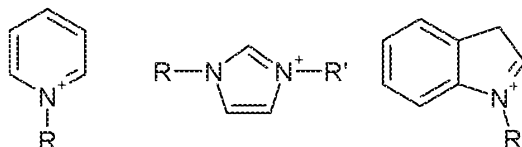
- 5
 - un atome d'halogène;
 - un groupement hydroxy ou thiol;
 - un radical alcoxy en C₁-C₆ ou alkylthio en C₁-C₆ ;
 - un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C₂-C₆ ;
 - un radical amino ;
- 10
 - un radical hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons, préférentiellement morpholino, pipérazino, pipéridino, ou pyrrolidino éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ;
 - un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons préférentiellement imidazolyle, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ;
- 15
 - un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆ éventuellement porteurs d'au moins :
 - i) un groupe hydroxy,
 - ii) un groupe amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₃ éventuellement substitués, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote,
- 20
 - iii) un groupe ammonium quaternaire -N⁺R'R''R''', An⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un groupement alkyle en C₁-C₄; et An⁻ représente un contre-ion anionique,
 - iv) ou un radical hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons éventuellement cationique, préférentiellement imidazolium, et éventuellement substitué par un radical (C₁-C₄) alkyle, préférentiellement méthyle ;
- 25
 - un radical acylamino (-N(R)-C(O)-R') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂ ;
 - un radical carbamoyle ((R)₂N-C(O)-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy ;
- 30
 - un radical alkylsulfonylamino (R'-S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ;
- 35
 - un radical alkylsulfonylamino (R'-S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ;
- 40
 - un radical alkylsulfonylamino (R'-S(O)₂-N(R)-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ;

- un radical aminosulfonyle $((R)_2N-S(O)_2-)$ dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxy,
- un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un groupe cyano ;
- un groupe nitro ou nitroso ;
- un groupe polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ;

la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être substituée par au moins un substituant choisi parmi les groupements :

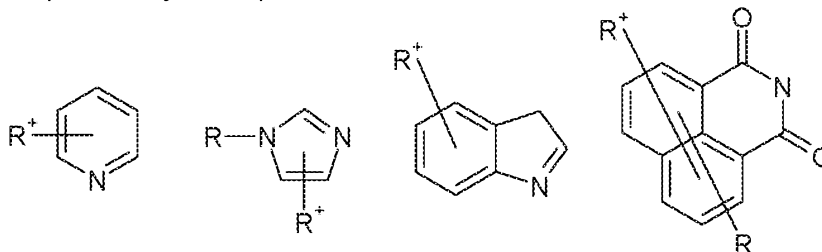
- hydroxy ;
- alcoxy en C₁-C₄, (poly)hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
- alkyle en C₁-C₄ ;
- alkylcarbonylamino (R-C(O)-N(R')-) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxy et le radical R est un radical alkyle en C₁-C₂, amino éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ eux-mêmes éventuellement porteurs d'au moins un groupe hydroxy, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- alkylcarbonyloxy (R-C(O)-O-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C₁-C₄, groupement amino éventuellement substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ eux-mêmes éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy, lesdits radicaux alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- alcoxycarbonyle (R-X-C(O)-) dans lequel le radical R est un radical alcoxy en C₁-C₄, X est un atome d'oxygène, ou un groupe amino éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₄ lui-même éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy, ledit radical alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- un radical cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un radical aryle ou hétéroaryle, peut également être substitué par un ou plusieurs groupements oxo ;

- un radical « *aryle* » représente un groupement carboné mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 6 à 22 atomes de carbones, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement le radical aryle est un phényle, biphényle, naphthyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydronaphtyle ;
- 5 ▪ un « *radical hétéroaryle cationique* » est un groupement hétéroaryle tel que défini précédemment qui comporte un groupement cationique endocyclique ou exocyclique ;
 - lorsque la charge est endocyclique, elle est prise dans la délocalisation électronique par effet mésomère, par exemple il s'agit de groupement pyridinium, imidazolium ou indolinium :



10 avec R et R' étant un substituant d'hétéroaryle tel que défini précédemment et particulièrement un groupe (hydroxy)(C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;

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



- avec R un substituant d'hétéroaryle tel que défini ci-après et R⁺ un groupement ammonium R_aR_bR_cN⁺-, phosphonium R_aR_bR_cP⁺- ou ammonium R_aR_bR_cN⁺-(C₁-C₆)alkylamino, R_aR_bR_cN⁺-(C₁-C₆)alkyl ou R_aR_bR_cN⁺-(C₁-C₆)alkoxy avec R_a, R_b et R_c identiques ou différents représentent un groupement (C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;
- un « *radical hétéroaryle* » représente un groupement mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, et de soufre, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryle est choisis parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tetrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle, pyrazoyltriazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle,

thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrilyle, triazolyle, xanthyle et son sel d'ammonium ;

- un « *radical hétérocyclique* » est un radical pouvant contenir une ou deux insaturations mais non aromatique, mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 22 chaînons, comportant de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, et de soufre;
- un « *radical hétérocycloalkyle* » est un radical hétérocyclique comprenant au moins un cycle saturé ;
- par chaîne hydrocarbonée divalente on entend une chaîne saturée ou insaturée, qui peut donc comprendre une ou plusieurs insaturations, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, en particulier entre 2 et 14 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 6 atomes de carbones ;
- un « *radical alkyle* » est un radical hydrocarboné en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, en particulier en C₁-C₈, plus particulièrement en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ ;
- l'expression « *éventuellement substitué* » attribué au radical alkyle sous-entend que ledit radical alkyle peut être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C₁-C₄, iii) R-Z-C(X)-Y- avec X, Y et Z représentant un atome d'oxygène, de soufre ou N(R'), ou alors X et/ou Z représente(nt) une liaison, R et R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, de préférence X représente un atome d'oxygène, iv) amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ; v) ou un groupement ammonium quaternaire N⁺R'R''R''', An⁻ pour lequel R', R'', R''', identiques ou différents représentent un groupement alkyle en C₁-C₄, ou alors -N⁺R'R''R''' forme un hétéroaryle tel que imidazolium éventuellement substitué par un groupement C₁-C₄ alkyle, et An⁻ représente le contre-ion anionique et, vi) carboxy C(O)OH, vii) carboxylate C(O)O⁻, M⁺ avec M⁺ représentant un contre ion cationique tel métal alcalin ou alcalino-terreux, viii) sulfonique -SO₃H, ix) sulfonate -SO₃⁻, M⁺ avec M⁺ tel que défini précédemment, et x) cyano ;
- un « *radical alcoxy* » est un radical alkyle-oxy pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C₁-C₈ préférentiellement en C₁-C₆ ;
- lorsque le groupement alcoxy est éventuellement substitué, cela sous-entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra ;
- par « *sel d'acide organique ou minéral* » on entend plus particulièrement les sels choisis parmi un sel dérivé i) d'acide chlorhydrique HCl, ii) d'acide bromhydrique HBr, iii) d'acide sulfurique H₂SO₄, iv) d'acides alkylsulfoniques : Alk-S(O)₂OH tels que d'acide méthylsulfonique et d'acide éthylsulfonique ; v) d'acides arylsulfoniques : Ar-S(O)₂OH tel que d'acide benzène sulfonique et d'acide toluène sulfonique ; vi) d'acide citrique ; vii) d'acide succinique ; viii) d'acide tartrique ; ix) d'acide lactique, x) d'acides

alcoxysulfoniques : Alk-O-S(O)-OH tels que d'acide méthoxysulfonique et d'acide éthoxysulfonique ; xi) d'acides aryloxysulfoniques tels que d'acide toluénoxysulfonique et d'acide phénoxysulfonique ; xii) d'acide phosphorique H_3PO_4 ; xiii) d'acide acétique $\text{CH}_3\text{C(O)-OH}$; xiv) d'acide triflique $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ et xv) d'acide tétrafluoroborique HBF_4 ;

- 5 * par « *contre-ion anionique* » on entend un anion ou un groupement anionique issu d'un acide organique ou minéral contrebalançant la charge cationique du colorant ; plus particulièrement le contre-ion anionique est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les sulfonates parmi lesquels les $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylsulfonates : $\text{Alk-S(O)}_2\text{O}^-$ tels que le méthylsulfonate ou mésylate et
- 10 l'éthylsulfonate ; iv) les arylsulfonates : $\text{Ar-S(O)}_2\text{O}^-$ tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; v) les carboxylates Alk-C(O)-OH avec Alk représentant un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou carboxylate tel que le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates : Alk-O-S(O)O^- tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; x)
- 15 les arylsulfates : Ar-O-S(O)O^- tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alcoxysulfates : $\text{Alk-O-S(O)}_2\text{O}^-$ tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxysulfate ; xii) les aryloxysulfates : $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$, xiii) les phosphates $\text{O=P(OH)}_2\text{O}^-$, $\text{O=P(O}^-)_2\text{-OH}$, $\text{O=P(O}^-)_3$, $\text{HO-[P(O)(O}^-)]_w\text{-P(O)(O}^-)_2$ avec w étant un entier ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate, et xvii) le disulfate $(\text{O=})_2\text{S(O}^-)_2$ ou SO_4^{2-} et le monosulfate HSO_4^- ;
- 20 ou SO_4^{2-} et le monosulfate HSO_4^- ;

le contre ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, assure l'électroneutralité de la molécule : ainsi il est entendu que lorsque l'anion comprend plusieurs charges anioniques alors le même anion peut servir à l'électroneutralité de plusieurs groupes cationiques dans la même molécule ou alors peut servir à l'électroneutralité de plusieurs

25 molécules ; par exemple un colorant qui contient deux groupes cationiques peut contenir soit deux contre ions anioniques « *monochargés* » ou soit contient un contre ion anionique « *bichargé* » tel que $(\text{O=})_2\text{S(O}^-)_2$ ou $\text{O=P(O}^-)_2\text{-OH}$;

En particulier, les contre-ions anioniques tels que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkylsulfate en $\text{C}_1\text{-C}_6$ linéaire ou ramifié,,

30 comme l'ion méthylsulfate ou éthylsulfate ; les carbonates et hydrogénocarbonates ; des sels d'acides carboxyliques tels que le formiate, l'acétate, le citrate, le tartrate, l'oxalate ; les alkylsulfonates en $\text{C}_1\text{-C}_6$ linéaire ou ramifié comme l'ion méthylsulfonate ; les arylsulfonates pour lesquels la partie aryle, de préférence phényle, est éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ tel que, par exemple, le 4-toluylsulfonate ; les

35 alkylsulfonyles tel que le mésylate ;

* Par « *agent oxydant chimique* » on entend tout agent oxydant autre que l'oxygène de l'air utilisé de façon classique dans le domaine. Ainsi, on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates, ainsi que les enzymes parmi lesquelles on peut

40 citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et

les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. De préférence, l'agent oxydant chimique est le peroxyde d'hydrogène.

- Par ailleurs, les sels d'addition utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec une base cosmétiquement acceptable tels que les agents alcalinisants tels que définis ci-après comme les hydroxydes de métal alcalin comme la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alkanolamines.
- l'expression « *au moins un* » est équivalente à « *un ou plusieurs* » ;
- les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « *compris entre* » et « *allant de ... à ...* » ; et
- l'expression « *inclusivement* » pour signifie que les bornes de la gamme font partie de l'intervalle défini.

(a) Les colorants anthraquinones

Le procédé de coloration des fibres kératiniques selon la présente invention comprend l'application sur lesdites fibres kératiniques (a) d'un ou plusieurs colorants anthraquinones choisis parmi les composés de formule (I) et (II) telle que définie précédemment, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges.

Particulièrement les colorants de formule (I) et (II) sont violets, bleus, ou vert.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention a) le ou les colorants anthraquinones de l'invention sont choisis parmi les colorants de formule (I) tels que définis précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention a) le ou les colorants anthraquinones de l'invention sont choisis parmi un ou plusieurs colorants de formule (I) et n vaut 0. Selon un autre mode de réalisation n vaut 1. De préférence les substituants R_1 , R_2 , R_3 , et R_4 , se trouvent en positions 1, 4, 5 et 8.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les colorant sont de formule (I), avec R_1 et R_3 représentant un atome ou groupe choisi parmi i) hydroxy, ii) arylamino ou aryl(C_1-C_6)alkylamino avec le groupe aryle représentant un groupe aryle éventuellement substitué, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisi parmi hydroxy, (C_1-C_4)alkyle, carboxy, (C_1-C_4)alkoxycarbonyl, (di)(hydroxy)(C_1-C_4)(alkyl)amino, tri(C_1-C_4)alkylammonium, (C_1-C_4)alkoxy, (di)hydroxysulfonyloxy(C_1-C_4)alkylamino, hydroxysulfonyl, iii) (di)(hydroxy)(C_1-C_6)(alkyl)amino, iv) (di)(C_1-C_4)(alkyl)amino(C_1-C_6)alkylamino, v) (C_1-C_4)alkylcarbonylamino(C_1-C_6)alkylamino, vi) arylsulfonylamino avec le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué, de préférence aryle représente un groupe phényle, vii) (di)halogéno(C_1-C_4)alkylamino, viii) (di)(hydroxy)(C_1-C_4)alkoxy(C_1-C_4)alkylamino, ix) (di)tri(C_1-

C₄)alkylammonium(C₁-C₆)alkylamino, x) hétérocycloalkyl(C₁-C₆)alkylamino, hétérocycloalkyl-
 (C₁-C₄)alkylcarbonylamino, hétérocycloalkyl(C₁-C₄)alkylamino(C₁-C₄)alkylcarbonylamino ou
 hétérocycloalkyl(C₁-C₄)alkylcarbonylamino(C₁-C₆)alkylamino ledit hétérocycloalkyle pouvant
 être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C₁-
 5 C₄)alkyle ou benzyle, xi) halogéno(C₁-C₄)alkylcarbonylamino(C₁-C₆)alkylamino, xii)
 hydroxysulfonyl, xiii) halogéno tel que chlore, xiv) hétéroaryl(C₁-C₆)alkylamino ledit
 hétéroaryle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou
 plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, xv) hétéroaryl(C₁-C₄)alkylcarbonylamino(C₁-C₆)alkylamino
 ledit hétéroaryle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un
 10 ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, xvi) R'R''N- avec R' et R'', identiques ou différents,
 représentant un hydrogène, un groupe (halogéno)(C₁-C₄)alkylcarbonylamino(C₁-C₆)alkyl, un
 groupe (halogéno)(C₁-C₄)alkylaminocarbonyl (C₁-C₆)alkyl, (halogéno)(C₁-C₄)alkylcarbonyl,
 carboxy(C₁-C₆)alkyl le groupe alkyl pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes amino
 ou hydroxy, (poly)hydroxy(C₁-C₆)alkyl, xvii) (C₁-C₁₆)alkylaminocarbonylamino(C₁-
 15 C₆)alkylamino, xviii) formylamino(C₁-C₆)alkylamino, xix) (hydroxy)(C₁-C₆)alkylamino(C₁-
 C₆)alkylamino, xix) (poly)hydroxysulfonyl(C₁-C₆)alkylamino(C₁-C₆)alkylamino, xx)
 sulfonate(C₁-C₆)alkyl(di(C₁-C₄)alkyl)amomium(C₁-C₆)alkylamino, xxi) hydroxysulfonyl(C₁-
 C₆)alkoxy(C₁-C₆)alkylamino, xxi) hétéroaryl(C₁-C₄)alkylcarbonylamino ledit hétéroaryle
 pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs
 20 groupes (C₁-C₄)alkyle, xxii) hétérocycloalkyl(C₁-C₄)alkylcarbonylamino ledit hétérocycloalkyle
 pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs
 groupes (C₁-C₄)alkyle ou benzyle, xxiii) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino(C₁-C₆)alkylamino le groupe
 (C₁-C₆)alkyl pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, xxiv)
 hétérocycloalkylamino(C₁-C₆)alkylamino ou hétérocycloalkylamino ledit hétérocycloalkyle
 25 pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs
 groupes (C₁-C₄)alkyle ou benzyle, xxv) hétéroarylalkylamino(C₁-C₆)alkylamino ou
 hétéroarylalkylamino ledit hétéroaryle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué
 notamment par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, xxvi) tri(C₁-C₆)alkylamomium(C₁-
 C₆)alkylamino, xxvii) (C₁-C₄)alkoxycarbonyl(C₁-C₆)alkyl(di(C₁-C₄)alkyl)amomium(C₁-
 30 C₆)alkylamino, xxviii) carboxylate(C₁-C₆)alkyl(di(C₁-C₄)alkyl)amomium(C₁-C₆)alkylamino, xxix)
 carboxy(C₁-C₆)alkylamino(C₁-C₆)alkylamino, xxx) aryl(C₁-C₄)alkyl(di(C₁-
 C₄)alkyl)ammonium(C₁-C₆)alkylamino, xxxi) sulfonique SO₃H ou sulfonate SO₃⁻, M⁺ avec M⁺
 représentant un contre ion cationique, xxxii) (C₁-C₆)alkyle, xxxiii) hydroxysulfonyl(C₁-
 C₄)amino, xxxiv) phenylsulfonylamino.

35 De préférence les colorants de formule (I) sont tels que n vaut 1, et les groupes R₂ et
 R₄, se trouvent en position 1 et 4.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les colorants sont de formule (II),
 avec R₂ et R₄ représentant un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les colorants sont de formule (I), avec R_2 et R_4 identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe tel que définis précédemment pour R_1 et R_3 i) à xxxii), de préférence choisi parmi :

- Hydroxy,
- 5 - (di)(C_1-C_4)(alkyl)amino,
- (C_1-C_4)alkoxy, hétérocycloalkyl(C_1-C_6)alkylamino ledit hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4)alkyle ou benzyle,
- arylamino ou aryl(C_1-C_6)alkylamino avec le groupe aryle représentant un groupe aryle
- 10 - éventuellement substitué, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisi parmi (C_1-C_4)alkyle, (di)(hydroxy)(C_1-C_4)(alkyl)amino, (C_1-C_4)alkoxy, tri(C_1-C_4)alkylammonium,
- aryl(C_1-C_4)alkyl(di(C_1-C_4)alkyl)ammonium(C_1-C_6)alkylamino,
- (di)(C_1-C_4)(alkyl)amino(C_1-C_6)alkylamino, et
- 15 - hydroxy(C_1-C_4)(alkyl)amino(C_1-C_6)alkylamino.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention les colorants sont de formule (I), avec R_2 et R_3 représentant un atome d'hydrogène, et R_1 et R_4 , se trouvent de préférence en position 8 et 4 respectivement, et R_1 et R_4 , sont tels que définis

- 20 précédemment, en particulier représentent un atome groupe tel que définis précédemment pour R_1 et R_3 i) à xxxii), de préférence R_1 et R_4 sont choisis parmi :
- halogène tel que chlore,
 - (di)(C_1-C_4)(alkyl)amino,
 - (C_1-C_4)alkylcarbonylamino,
 - 25 - hétérocycloalkyl(C_1-C_6)alkylamino, hétérocycloalkyl(C_1-C_4)alkylcarbonylamino ou hétérocycloalkyl(C_1-C_4)alkylamino(C_1-C_4)alkylcarbonylamino, ledit hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4)alkyle ou benzyle,
 - tri(C_1-C_4)alkylammonium(C_1-C_6)alkylamino,
 - 30 - arylamino ou aryl(C_1-C_6)alkylamino avec le groupe aryle représentant un groupe aryle éventuellement substitué, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisi parmi (C_1-C_4)alkyle, (di)(hydroxy)(C_1-C_4)(alkyl)amino, (C_1-C_4)alkoxy, tri(C_1-C_4)alkylammonium,
 - (di)(C_1-C_4)(alkyl)amino(C_1-C_6)alkylamino, et
 - 35 - (C_1-C_4)alkylcarbonylamino(C_1-C_6)alkylamino.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention les colorants sont de formule (I), avec R_3 et R_4 représentant un atome d'hydrogène, et R_1 et R_2 , se trouvent de préférence en position 8 et 1 respectivement, et R_1 et R_2 , sont tels que définis

- 40 précédemment, en particulier représentent un atome groupe tel que définis précédemment pour R_1 et R_3 i) à xxxii), de préférence R_1 et R_2 sont choisis parmi :

- (di)(hydroxy)(C₁-C₄)(alkyl)amino,
- (di)(hydroxy)(C₁-C₄)(alkyl)amino(C₁-C₆)alkylamino,
- tri(C₁-C₆)alkylammonium(C₁-C₆)alkylammonium;
- tri(C₁-C₆)alkylammonium(C₁-C₆)alkylamino
- 5 - hétérocycloalkyl(C₁-C₆)alkylamino, le dit heterocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄) alkyle ou benzyle et
- arylamino ou aryl(C₁-C₆)alkylamino avec le groupe aryle représentant un groupe aryle éventuellement substitué, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par
- 10 un ou plusieurs groupes choisis parmi (C₁-C₄)alkyle, (di)(hydroxy)(C₁-C₄)(alkyl)amino, (C₁-C₄)alkoxy, tri(C₁-C₄)alkylammonium.

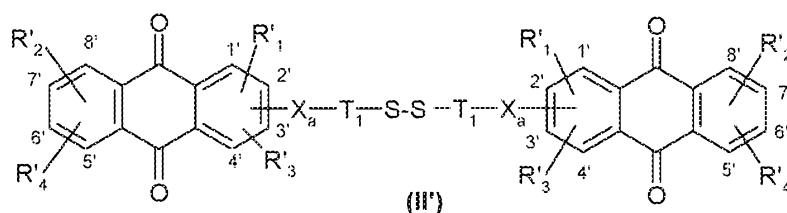
Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention les colorants sont de formule (I), avec R₁ et R₃ représentant un atome d'hydrogène, et n vaut 2, R₂ et R₄, se trouvent de préférence en position 1, 2 et 4 respectivement, et R₂ et R₄, sont tels que définis précédemment, en particulier représentent un atome groupe tel que définis précédemment pour R₁ et R₃ i) à xxxii), de préférence R₂ et R₄ sont choisis parmi :

- hydroxy
- (C₁-C₆)alkyle,
- 20 - (di)(hydroxy)(C₁-C₄)(alkyl)amino, le dit radical (C₁-C₄)alkyl pouvant éventuellement être substitué par un hydroxy,
- SO₃H, ou SO₃⁻M⁺,
- (di)(hydroxy)(C₁-C₄)(alkyl)amino(C₁-C₆)alkylamino,
- tri(C₁-C₄)alkylammonium(C₁-C₆)alkylamino,
- 25 - halogéno(C₁-C₄)alkylcarbonylamino(C₁-C₄)alkylamino,
- hétérocycloalkyl(C₁-C₆)alkylamino, ledit hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle ou benzyle, et
- arylamino ou aryl(C₁-C₆)alkylamino avec le groupe aryle représentant un groupe aryle éventuellement substitué, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par
- 30 un ou plusieurs groupes choisis parmi (C₁-C₄)alkyle, (di)(hydroxy)(C₁-C₄)(alkyl)amino, (C₁-C₄)alkoxy, tri(C₁-C₄)alkylammonium.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention les colorants sont de formule (I), n vaut 0, R₁, R₃ et R₄, se trouvent de préférence en position 8, 5 et 4 respectivement, et sont tels que définis précédemment, en particulier représentent un atome groupe tel que définis précédemment pour R₁ et R₃ i) à xxxii), de préférence R₁ et R₃ représentant un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation n vaut 0, R₃ et R₄ représentent un atome hydrogène, et R₁ est tel que défini précédemment et se trouve en position 7 ou 8.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention a) le ou les colorants anthraquinones sont choisis parmi les colorants symétriques à groupe disulfure de formule (II') :



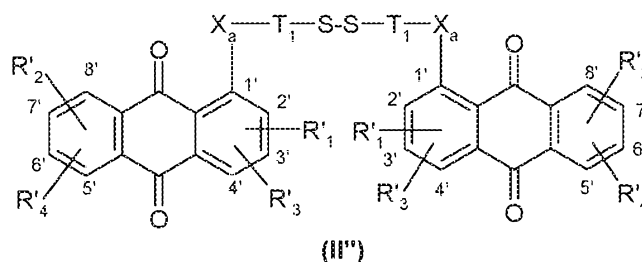
5 Avec R'_1 , R'_2 , R'_3 , et R'_4 , T_1 et X_a tels que définis précédemment, X_a représente de préférence un $N(R_a)$ et particulièrement NH . Plus particulièrement R'_2 et R'_4 représentent un atome d'hydrogène et R'_1 et R'_3 sont en particulier tels que définis précédemment pour R_1 et R_3 i) à xxxii), de préférence R'_3 , et R'_4 , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi (C_1-C_6) alkyle, et (di)(hydroxy)(C_1-C_4)(alkyl)amino.

10 De préférence T_1 représente une chaîne hydrocarbonée divalente, linéaire, saturée comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 10 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupes, choisis parmi $N(R_b)$, $C(O)$, $-N^+(R_8)(R_9)-An$, hétéroaryle cationique tel que imidazolium, An ou leur combinaisons, avec R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentant un radical alkyle en C_1-C_6 ; R_b représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, de préférence ladite chaîne hydrocarbonée est interrompue par un ou plusieurs groupes choisis parmi $-N^+(R_8)(R_9)-An$, $N(R_b)$, $C(O)$, et leur combinaison tel que $-C(O)-N(R_b)-$ ou $-N(R_b)-C(O)-$, $N^+(R_8)(R_9)-An$.

15 De préférence T_1 représente un groupe divalent $-(CH_2)_n-T_a-(CH_2)_m-T_b-(CH_2)_p-$ avec T_a , et T_b , identiques ou différents, représentent une liaison, ou un groupe choisi parmi $N(R_b)$, $C(O)$, $-N^+(R_8)(R_9)-An$, hétéroaryle cationique tel que imidazolium, An ou leur combinaisons, avec R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentant un radical alkyle en C_1-C_6 ; R_b représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, de préférence $-N^+(R_8)(R_9)-An$, $-C(O)-N(R_b)-$ ou $-N(R_b)-C(O)-$, n , m et p , identiques ou différents, représentent un nombre entier compris inclusivement entre 1 et 10, avec la somme $n+m+p$ compris
25 inclusivement entre 1 et 20, de préférence entre 2 et 10.

Préférentiellement les groupes R'_1 , et R'_3 se trouvent en position 2' et 4', et R'_2 et R'_4 se trouvent en position 5' et 8'.

Plus particulièrement a) le ou les colorants anthraquinones de l'invention sont choisis parmi les colorants symétriques à groupe disulfure de formule (II'') :



Formule (II'') dans laquelle R'_1 , R'_2 , R'_3 , et R'_4 , T_1 et X_a tels que définis précédemment pour (II').

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention a) le ou les colorants anthraquinones de l'invention sont choisis parmi les colorants de formule (II) tels que définis précédemment dans lequel Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe protecteur de la fonction thiol.

Les colorants anthraquinones de l'invention qui contiennent une fonction SY de formule (II) peut se trouver sous la forme covalente -S-Y ou ionique -S⁻ Y⁺ selon la nature de Y et du pH du milieu.

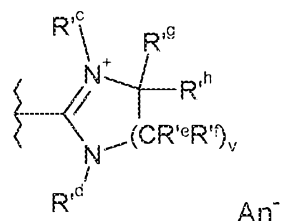
Un mode particulier concerne les colorants anthraquinones thiols de formule (II) à fonction SY où Y représente un atome d'hydrogène, ou un métal alcalin. Avantageusement Y représente un atome d'hydrogène.

Conformément à un autre mode de réalisation particulier de l'invention, dans la formule (II) précitée, Y est un groupement protecteur connu par l'homme du métier comme par exemple ceux décrits dans les ouvrages « *Protective Groups in Organic Synthesis* », T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pp.193-217 ; « *Protecting Groups* », P. Kocienski, Thieme, 3^{ème} ed., 2005, chap. 5.

Particulièrement lorsque Y représente un groupement protecteur de la fonction thiol, Y est choisi parmi les radicaux suivants :

- (C₁-C₄)alkylcarbonyle,
- (C₁-C₄)alkylthiocarbonyle,
- (C₁-C₄)alcoxycarbonyle,
- (C₁-C₄)alcoxythiocarbonyle,
- (C₁-C₄)alkylthio-thiocarbonyle,
- (di) (C₁-C₄) (alkyl)aminocarbonyle,
- (di) (C₁-C₄) (alkyl)aminothiocarbonyle,
- arylcarbonyle comme phénylcarbonyle ;
- aryloxycarbonyle ;
- aryl(C₁-C₄)alcoxycarbonyle ;
- (di) (C₁-C₄) (alkyl)aminocarbonyle comme diméthylaminocarbonyle,
- (C₁-C₄)(alkyl)arylaminocarbonyle
- carboxy;
- SO₃⁻ ; M⁺ avec M⁺ représentant un métal alcalin tel que le sodium ou le potassium ou alors M⁺ et M' de la formule (II) sont absents ;
- aryle éventuellement substitué tel que le phényle, dibenzosubéryle, ou 1,3,5-cycloheptatriényle,
- hétéroaryle éventuellement substitué ;
- hétérocycloalkyle éventuellement substitué, éventuellement cationique, le groupe hétérocycloalkyle représente notamment un groupe monocyclique saturé ou partiellement saturé à 5, 6 ou 7 chaînons comprenant de 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre et l'azote, tel que di/tétrahydrofuranyle,

di/tétrahydrothiophényle, di/tétrahydropyrrolyle, di/tétrahydropyranyle,
 di/tétra/hexahydrothiopyranyle, dihydropyridyle, pipérazinyle, pipéridinyle,
 tétraméthylpipéridinyle, morpholinyle, di/tétra/hexahydroazépinyne,
 di/tétrahydropyrimidinyle ces groupes étant éventuellement substitués par un ou
 plusieurs groupes comme (C₁-C₄) alkyle, oxo ou thioxo ; ou l'hétérocycle représente le
 groupement suivant :



dans lequel R'^c, R'^d, R'^e, R'^f, R'^g et R'^h, identiques ou différents représentent un atome
 d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄) alkyle, ou alors deux groupement R'^g avec
 R'^h, et/ou R'^e avec R'^f forment un groupement oxo ou thioxo, ou alors R'^g avec R'^e
 forment ensemble un cycloalkyle ; et v représente un entier compris inclusivement
 entre 1 et 3 ; préférentiellement R'^c à R'^h représentent un atome d'hydrogène ; et An⁻
 représente un contre-ion ;

- isothiouronium -C(NR'^cR'^d)=N⁺R'^eR'^f; An⁻ avec R'^c, R'^d, R'^e et R'^f, identiques ou
 différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle ;
 préférentiellement R'^c à R'^f représentent un atome d'hydrogène ; et An⁻ représente un
 contre-ion ;

- isothiourée -C(NR'^cR'^d)=NR'^e; avec R'^c, R'^d, R'^e, tels que définis précédemment ;

- (di)aryl(C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué tel que le
 anthracényméthyle, phénylméthyle ou diphénylméthyle éventuellement substitué par
 un plusieurs groupements notamment choisis parmi (C₁-C₄) alkyle, (C₁-C₄) alcoxy
 comme le méthoxy, hydroxy, (C₁-C₄) alkylcarbonyle, (di) (C₁-C₄) (alkyl)amino comme
 le diméthylamino ;

- (di)hétéroaryl(C₁-C₄)akyle éventuellement substitué, le groupe hétéroaryle est
 notamment, cationique ou non, monocyclique, comprenant 5 ou 6 chaînons et de 1 à
 4 hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, tels que les groupes
 pyrrolyle, furanyle, thiophényle, pyridyle, pyridyle N-oxyde tels que le 4-pyridyle ou 2-
 pyridyl-N-oxyde, pyrylium, pyridinium, triazinyle, éventuellement substitué par un ou
 plusieurs groupement tel que alkyle particulièrement méthyle, avantageusement le
 (di)hétéroaryl(C₁-C₄)akyle est (di)hétéroarylméthyle ou (di)hétéroaryléthyle ;

- CR¹R²R³ avec R¹, R² et R³ identiques ou différents, représentant un atome
 d'halogène ou un groupe choisi parmi :

- (C₁-C₄) alkyle ;

- (C₁-C₄) alcoxy ;

- aryle éventuellement substitué tel que phényle éventuellement substitué par un
 ou plusieurs groupements comme (C₁-C₄)alkyle, (C₁-C₄)alcoxy, hydroxy ;

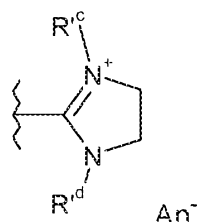
- hétéroaryle éventuellement substitué tel que thiophényle, furanyle, pyrrolyle,

pyranyle, pyridyle, éventuellement substitué par un groupement (C₁-C₄)alkyle ;

- P(Z¹)R¹R²R³ avec R¹, et R² identiques ou différents représentent un groupement hydroxy, (C₁-C₄)alkoxy ou alkyle, R³ représente un groupement hydroxy ou (C₁-C₄)alkoxy, et Z¹ représente un atome d'oxygène ou de soufre ;

- 5 ▪ cyclique stériquement encombré tel que le groupe adamantyle ; et
alkoxy(C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué tels que le méthoxyméthyle (MOM),
éthoxyméthyle (EOM) et l'isobutoxyméthyle.

Selon un mode de réalisation particulier les colorants anthraquinones thiols protégés de formule (II) comportent un groupement Y i) hétéroaryle monocyclique à 5 ou 6 chaînons
10 aromatiques, cationiques comprenant de 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre et l'azote, tels que oxazolium, , isoxazolium, thiazolium, isothiazolium, 1,2,4-triazolium, 1,2,3-triazolium, 1,2,4-oxazolium, 1,2,4-thiadiazolium, pyrylium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinyle, pyrazinium, pyridazinium, triazinium, tétrazinium, oxazépinium, thiépinyle, thiépinium, imidazolium ; ii) hétéroaryle bicyclique à 8 à 11 chaînons cationique
15 tels que indolinium, benzoimidazolium, benzoxazolium, benzothiazolium, ces groupes hétéroaryle mono ou bicycliques étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements tels que alkyle comme méthyle, ou polyhalogéno(C₁-C₄)alkyle comme trifluorométhyle ; iii) ou hétérocyclique suivant :

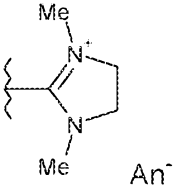


- 20 dans lequel R^c et R^d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle ; préférentiellement R^c à R^d représentent un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ; et An⁻ représente un contre-ion.

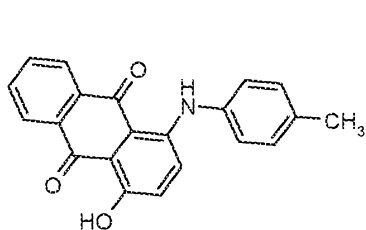
Particulièrement Y représente un groupement choisi parmi oxazolium, isoxazolium, thiazolium, isothiazolium, 1,2,4-triazolium, 1,2,3-triazolium, 1,2,4-oxazolium, 1,2,4-
25 thiadiazolium, pyrylium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, pyridazinium, triazinium et imidazolium, benzoimidazolium, benzoxazolium, benzothiazolium, ces groupements étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄) alkyle notamment méthyle.

En particulier Y représente un métal alcalin ou un groupement protecteur tel que:

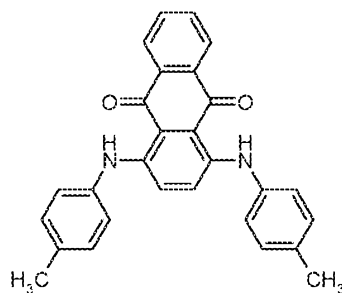
- (C₁-C₄)alkylcarbonyle comme méthylcarbonyle ou éthylcarbonyle ;
- 30 ➤ arylcarbonyle comme phénylcarbonyle ;
- (C₁-C₄)alcoxycarbonyle ;
- aryloxy carbonyle ;
- aryl(C₁-C₄)alcoxycarbonyle ;
- (di) (C₁-C₄) (alkyl)aminocarbonyle comme diméthylaminocarbonyle ;
- 35 ➤ (C₁-C₄)(alkyl)arylaminocarbonyle ;
- aryle éventuellement substitué tel que le phényle ;
- hétéroaryle monocyclique à 5 ou 6 chaînons tels que imidazolyle ou pyridyle

- hétéroaryle monocyclique cationique à 5, 6 chaînons tels que pyrylium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, pyridazinium, triazinium, imidazolium ; ces groupements étant éventuellement substitué par un ou plusieurs, identiques ou différents, groupes (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle;
 - 5 ➤ hétéroaryle bicyclique cationique à 8 à 11 chaînons tels que benzoimidazolium, ou le benzoxazolium ; ces groupements étant éventuellement substitué par un ou plusieurs, identiques ou différents, groupes (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;
 - hétérocycle cationique de formule suivante :
- 
- 10 ➤ isothiouronium -C(NH₂)=N⁺H₂; An⁻;
 - isothiourée -C(NH₂)=NH ;
 - SO₃⁻, M⁺ avec M⁺ représentant un métal alcalin tel que le sodium ou le potassium ou alors M⁺ et M' de la formule (II) sont absents.

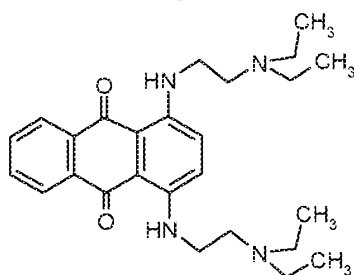
- 15 De préférence, le ou les colorants anthraquinones sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges :



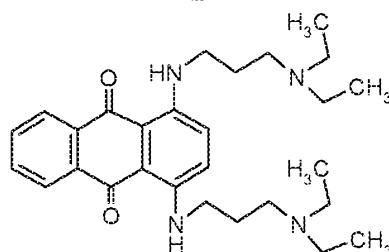
1



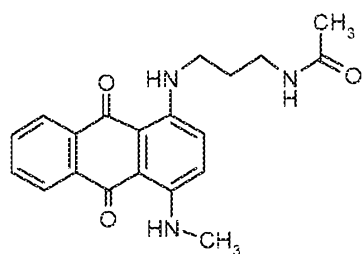
2



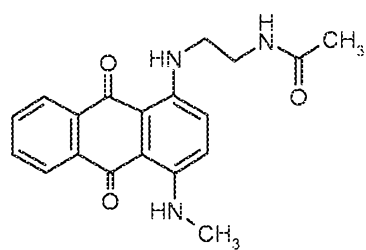
3



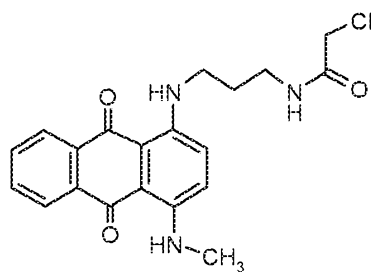
4



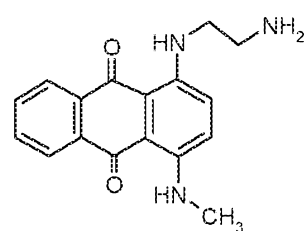
5



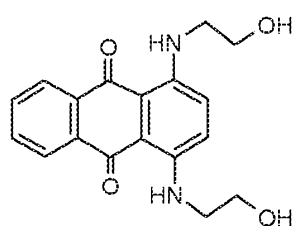
6



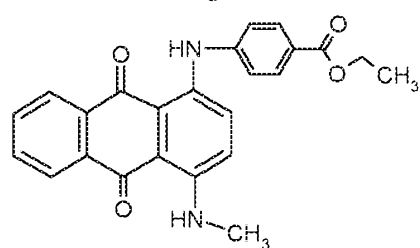
7



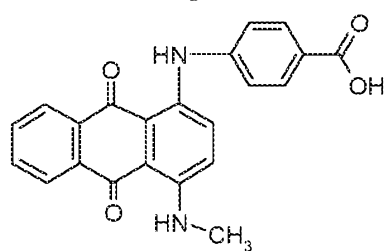
8



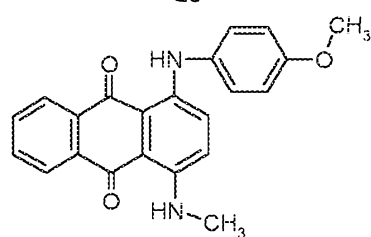
9



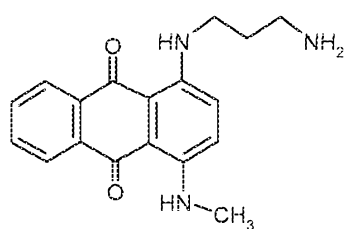
10



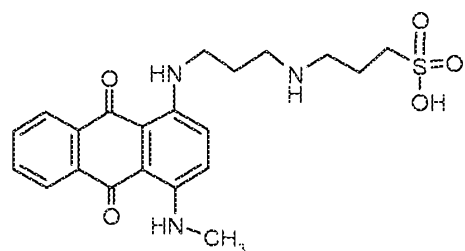
11



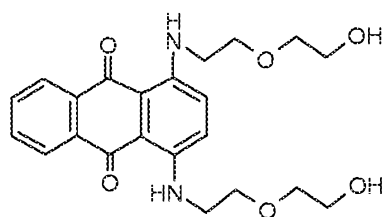
12



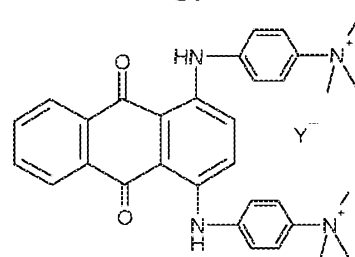
13



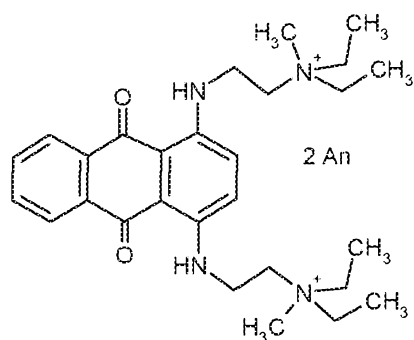
14



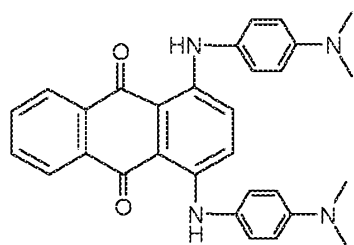
15



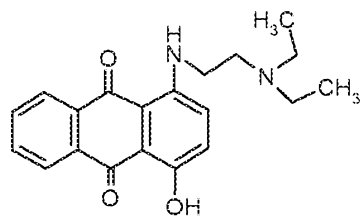
16



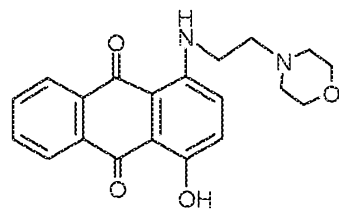
17



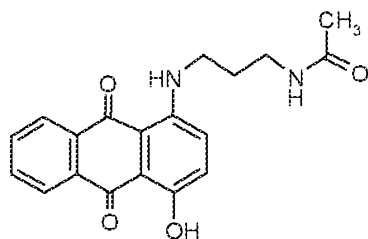
19



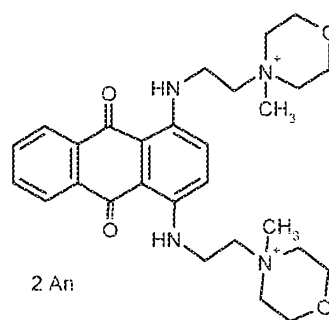
21



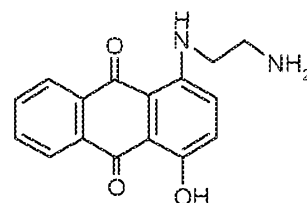
23



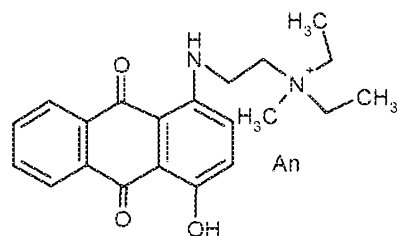
25



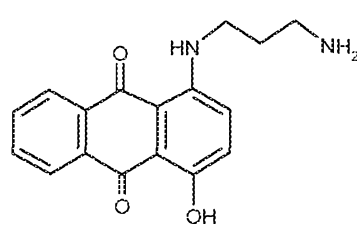
18



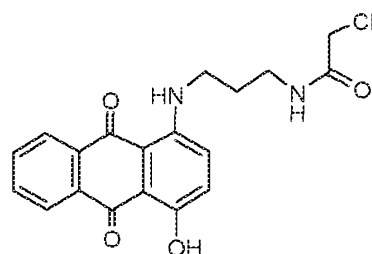
20



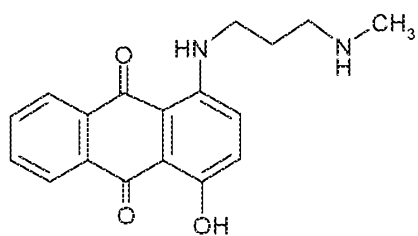
22



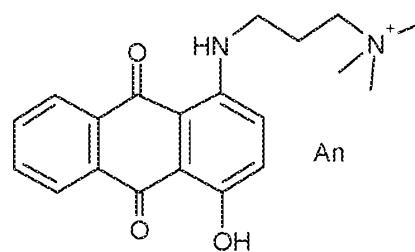
24



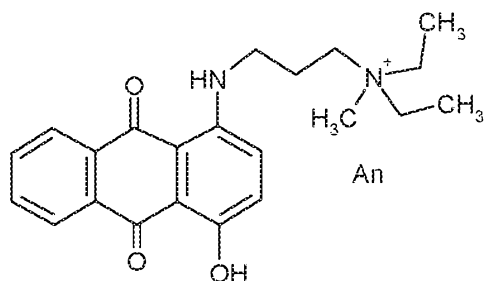
26



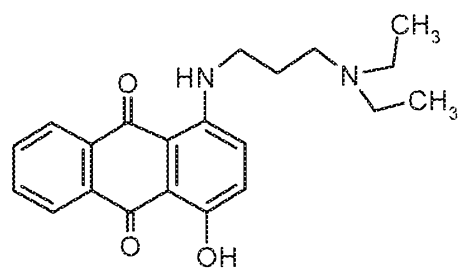
27



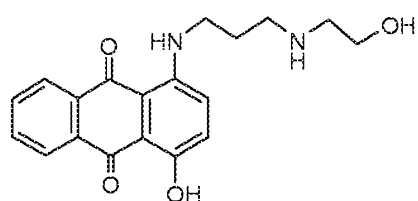
28



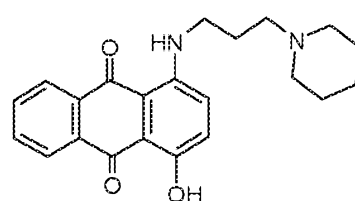
29



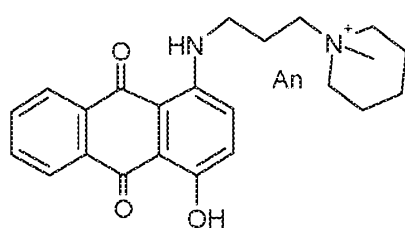
30



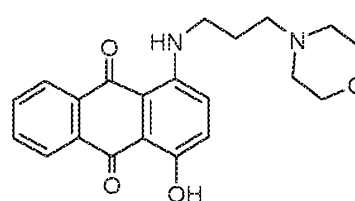
31



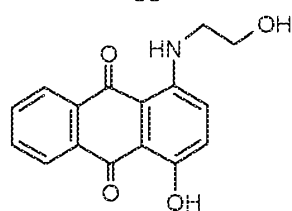
32



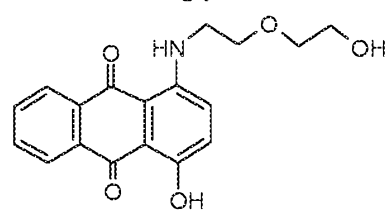
33



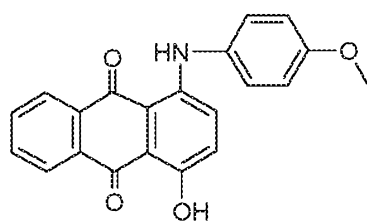
34



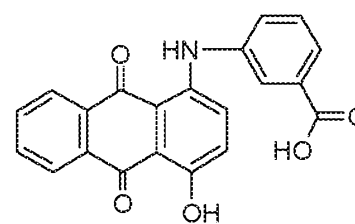
35



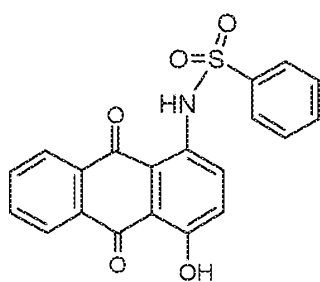
36



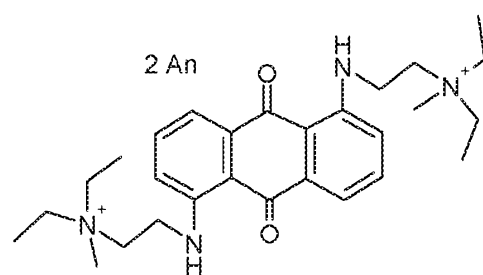
37



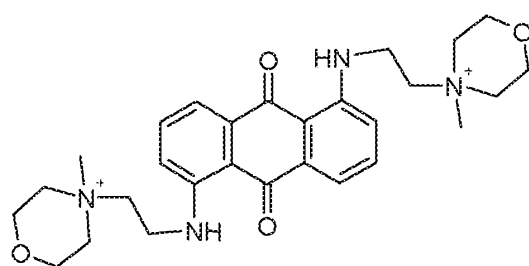
38



39

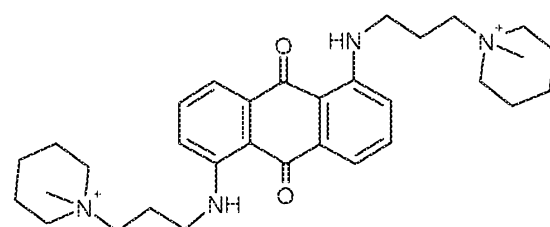


40



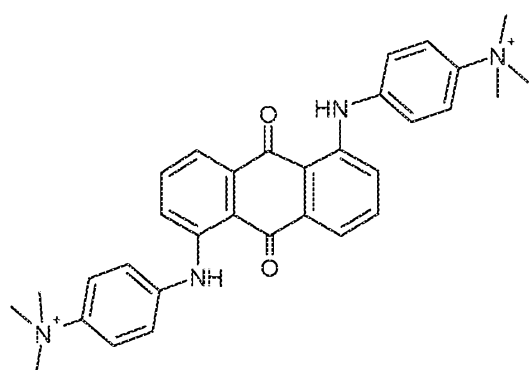
2An

41



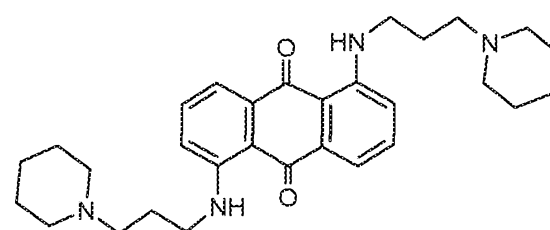
2An

42

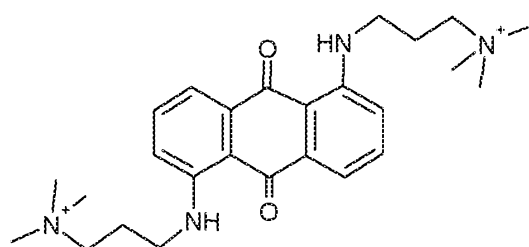


2An

43

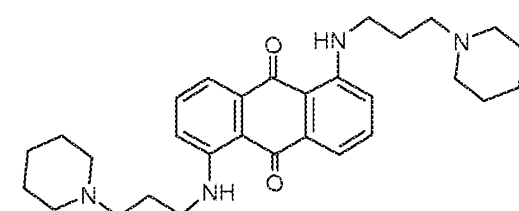


44

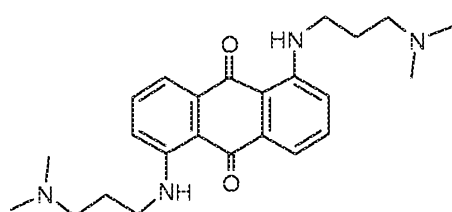


2An

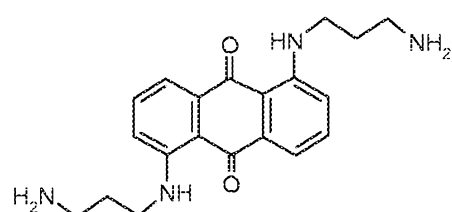
45



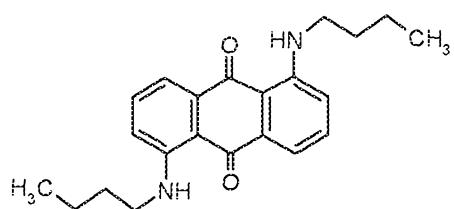
46



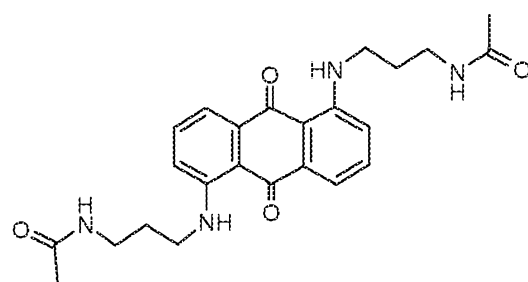
47



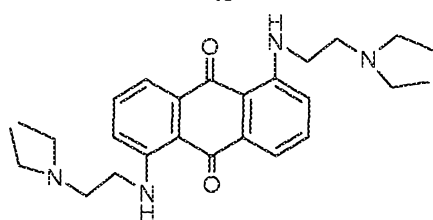
48



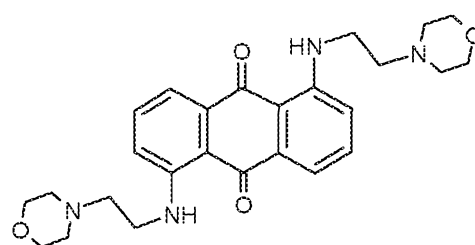
49



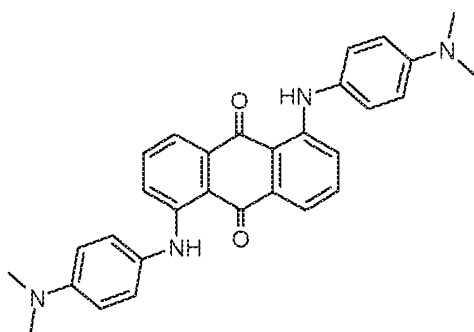
50



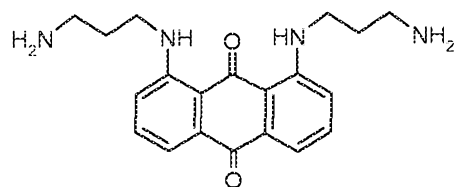
51



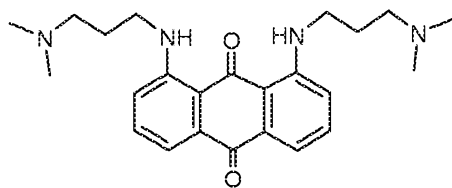
52



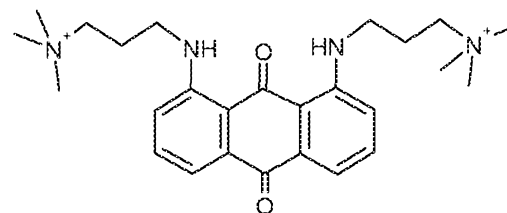
53



54

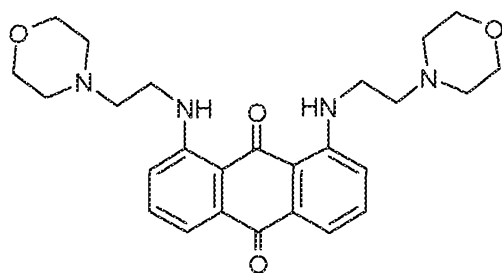


55

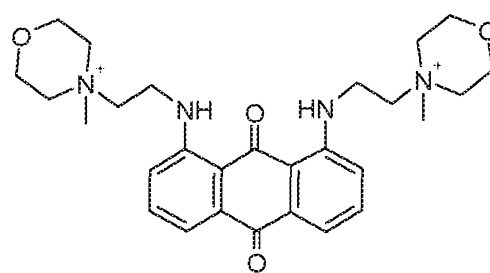


2An

56

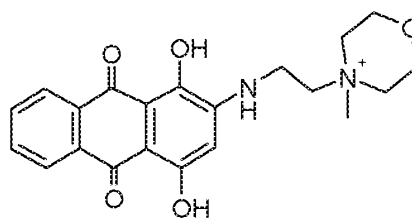
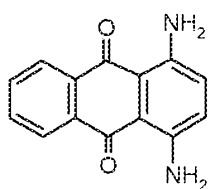


57

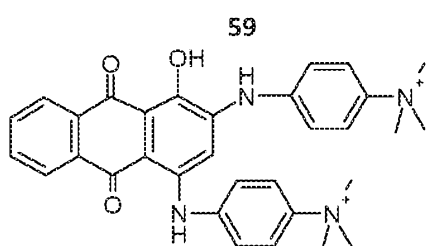


2An

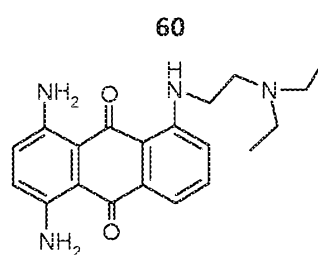
58



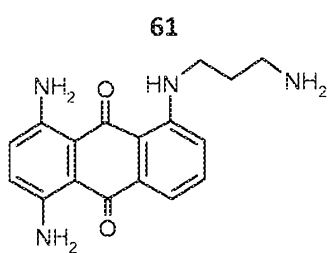
An



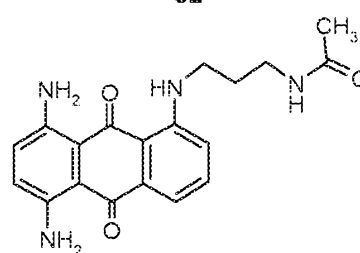
2An



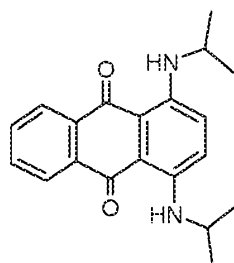
62



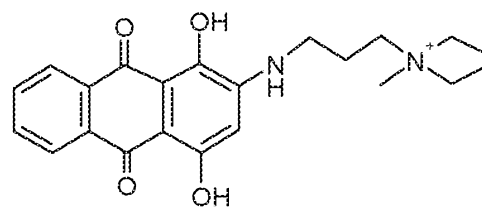
63



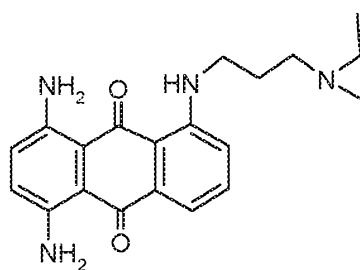
64



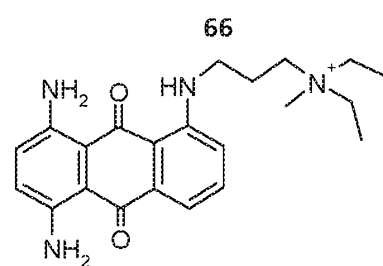
65



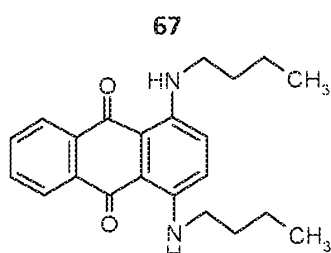
An



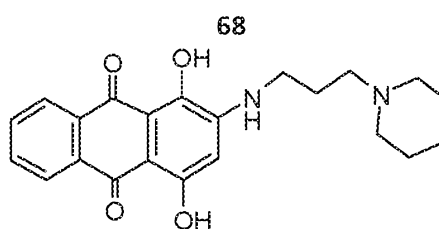
67



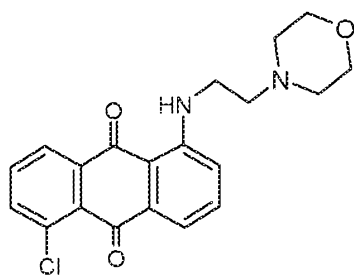
An



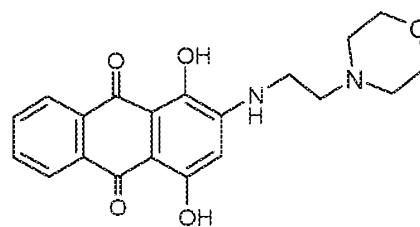
69



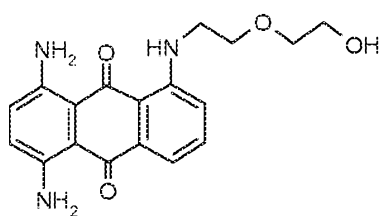
70



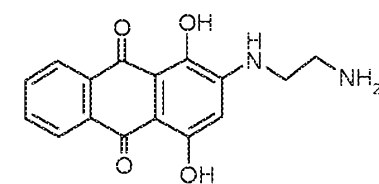
71



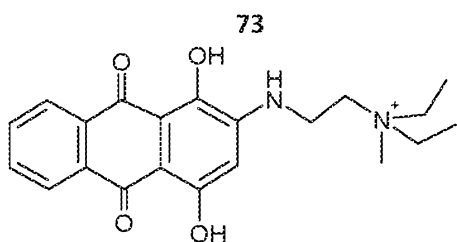
72



73

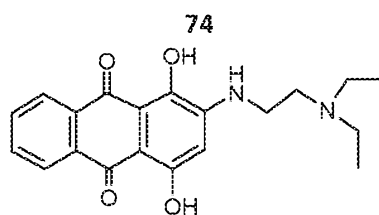


74



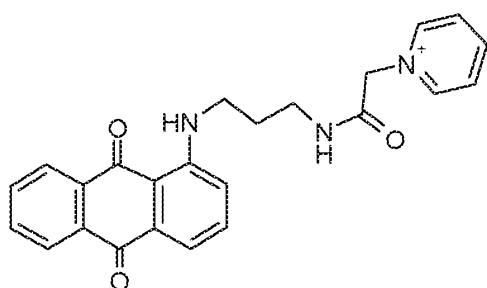
75

An



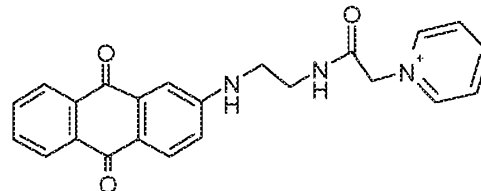
76

An

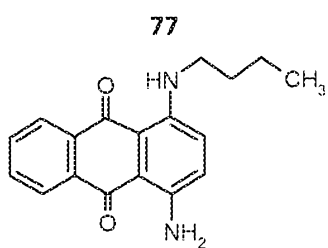


77

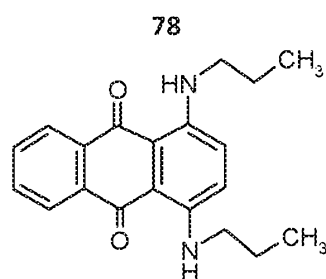
An



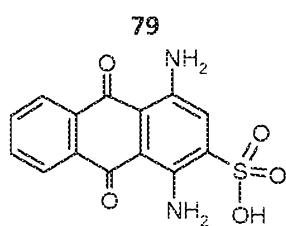
78



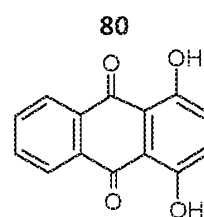
79



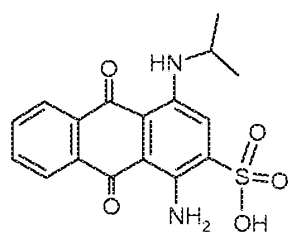
80



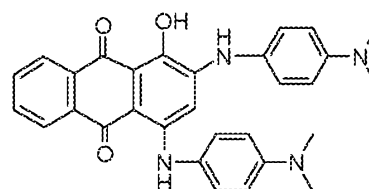
81



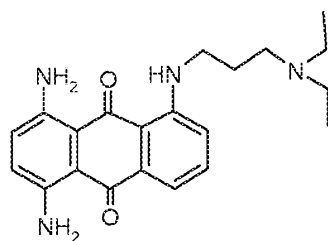
82



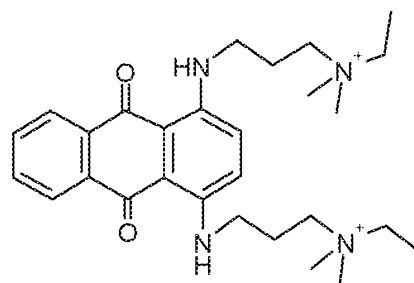
83



84

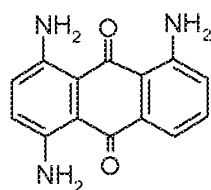


85

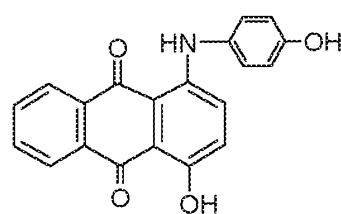


86

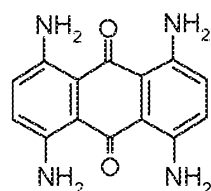
2An



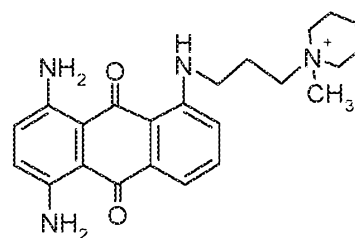
87



88

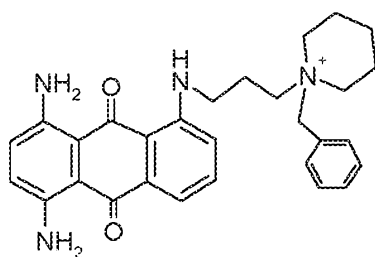


89



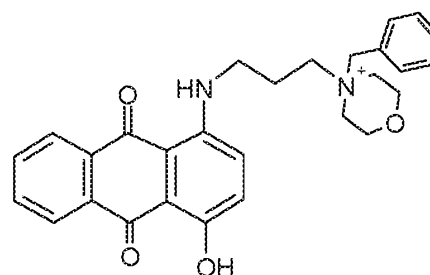
90

An



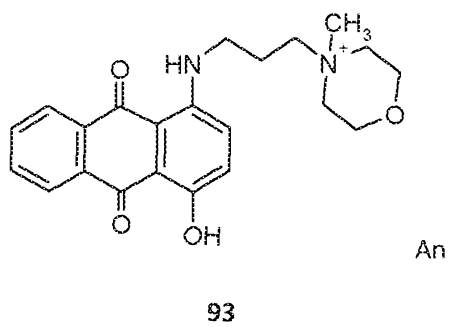
91

An

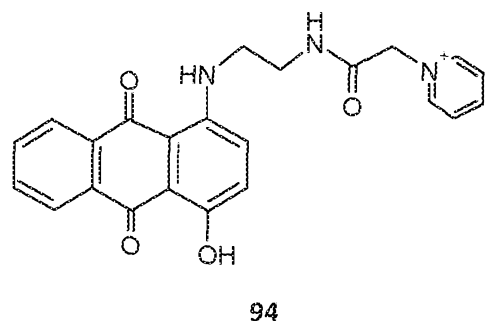


92

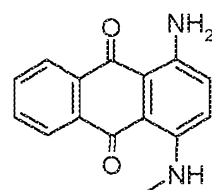
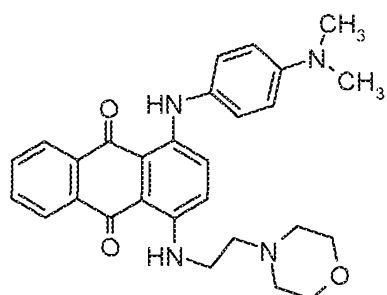
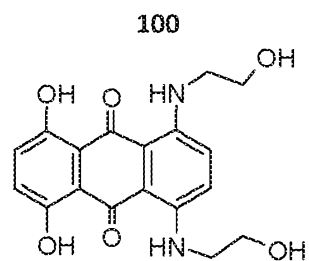
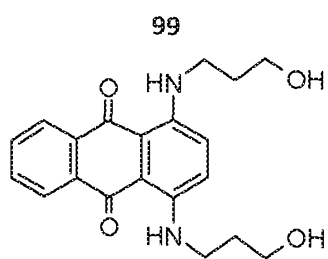
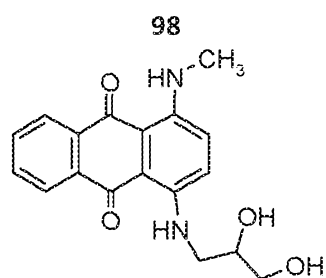
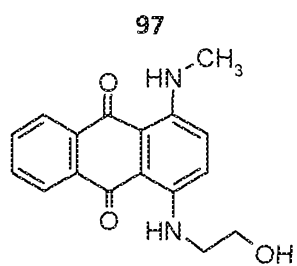
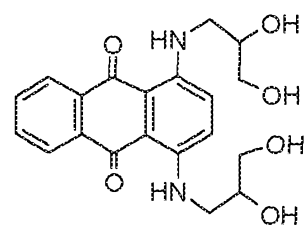
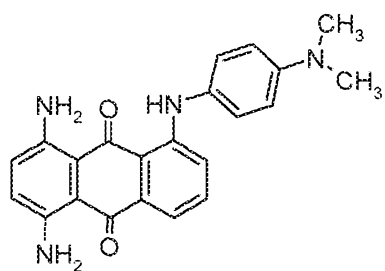
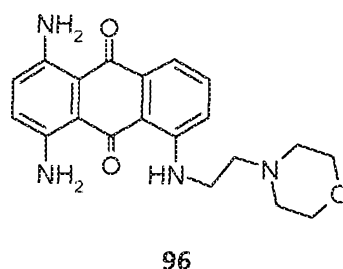
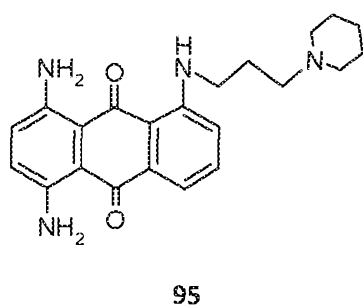
An



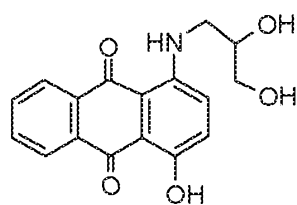
An



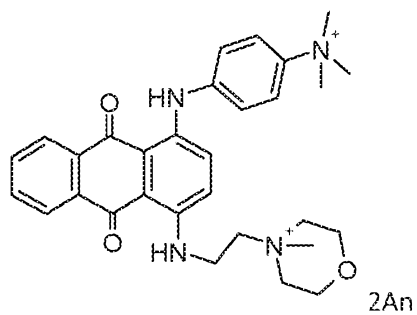
An



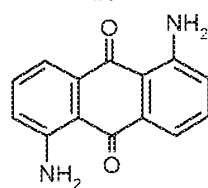
103



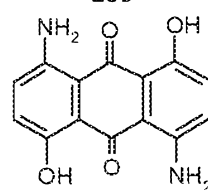
105



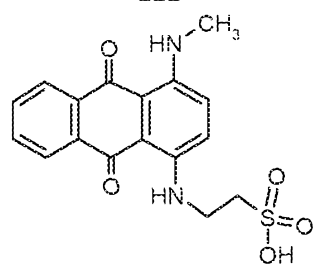
107



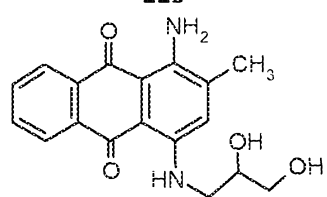
109



111

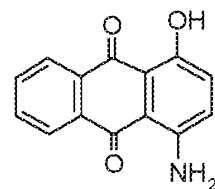


113

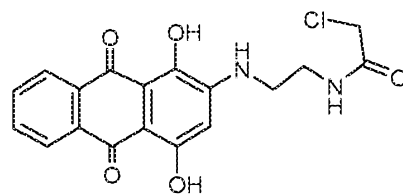


115

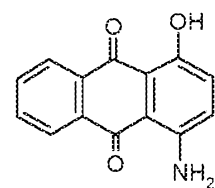
104



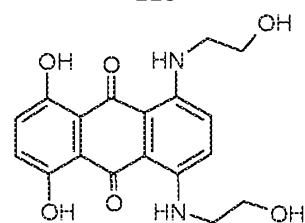
106



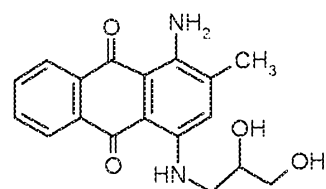
108



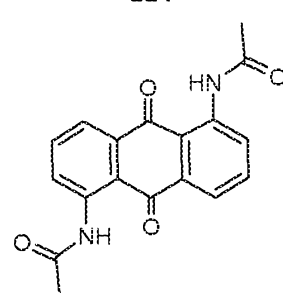
110



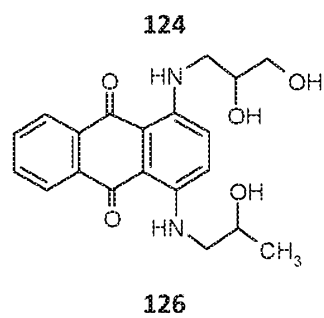
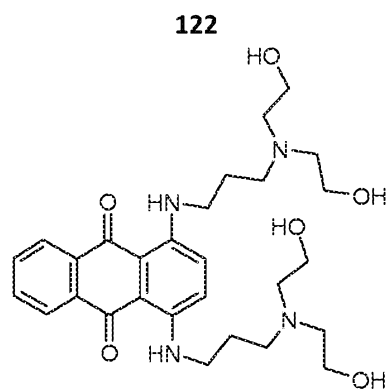
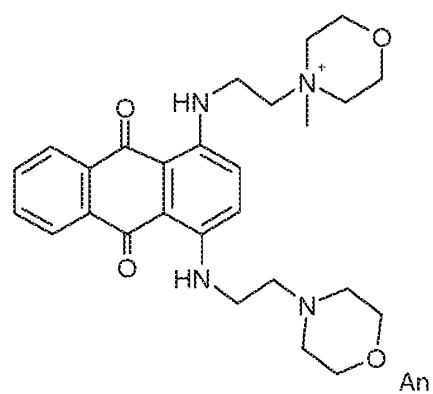
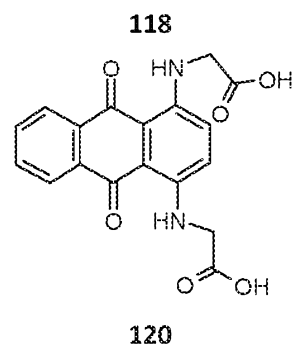
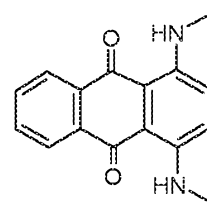
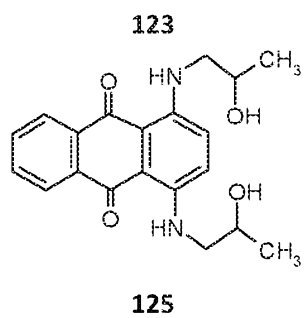
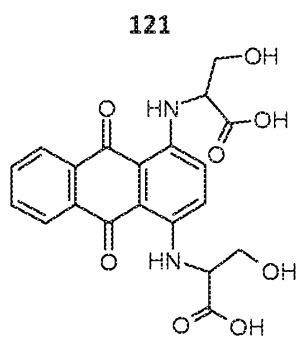
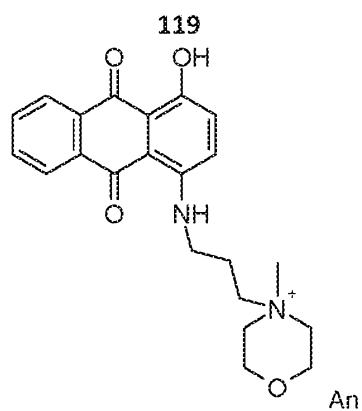
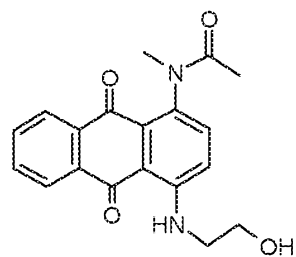
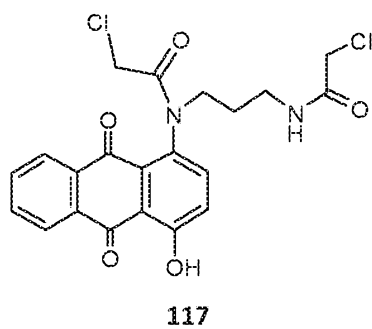
112

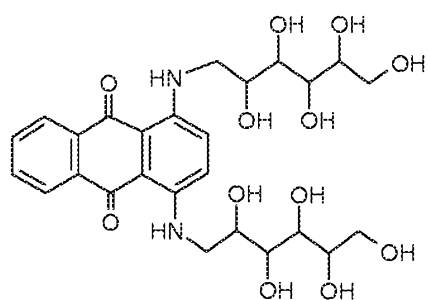


114

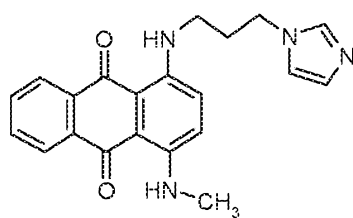


116

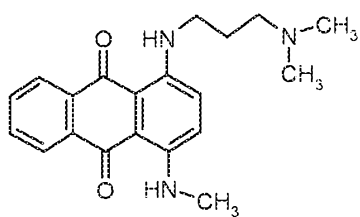




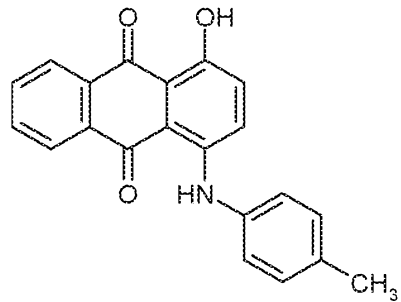
127



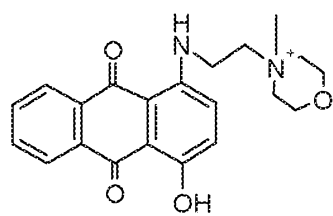
129



131

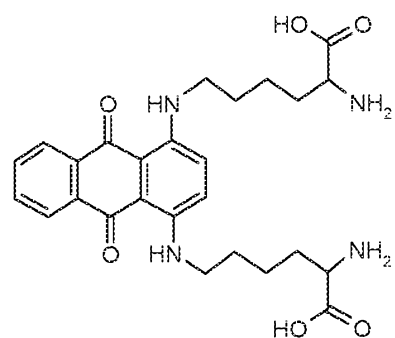


133

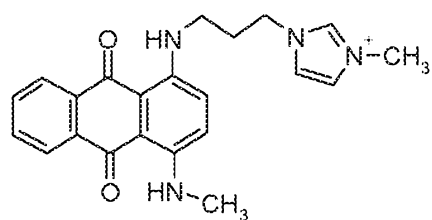


135

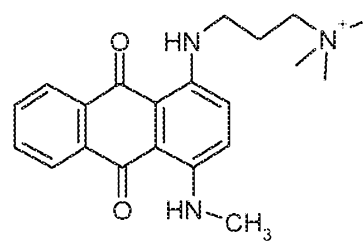
An



128

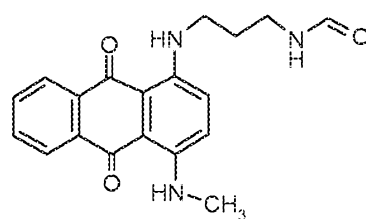


130

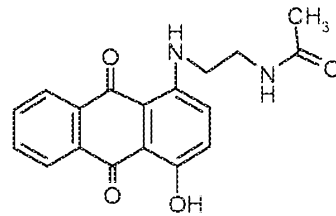


An

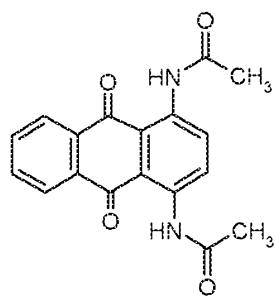
132



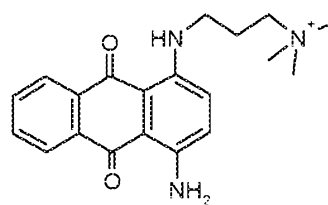
134



136

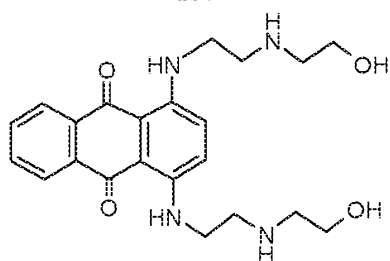


137

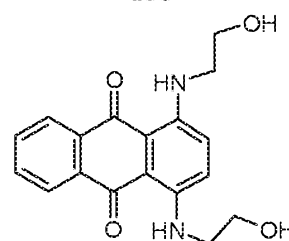


An

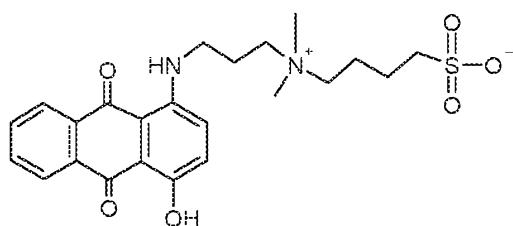
138



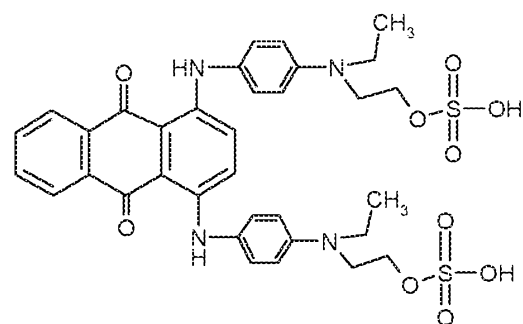
139



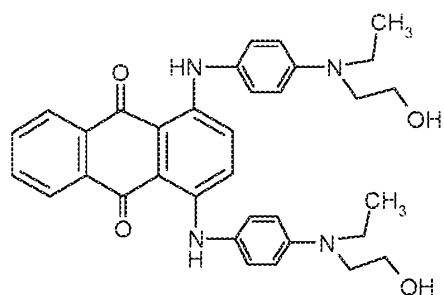
140



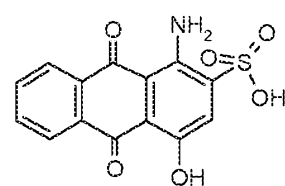
141



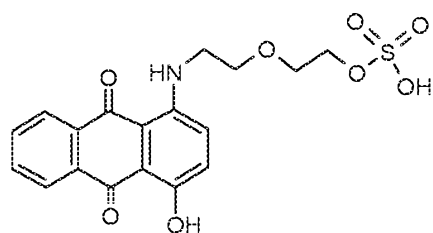
142



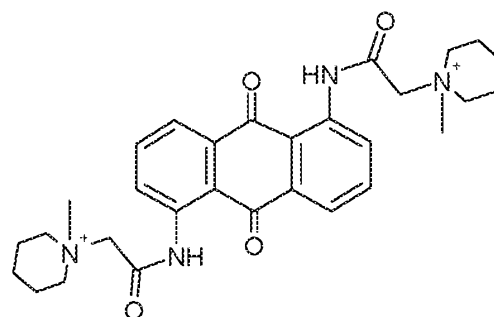
143



144

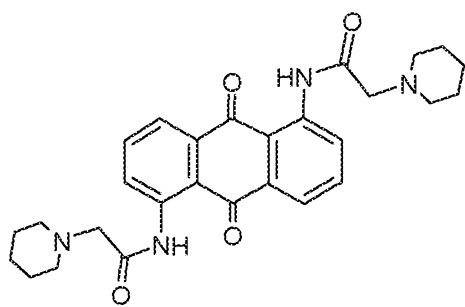


145

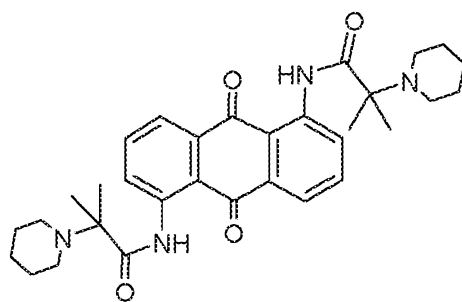


An

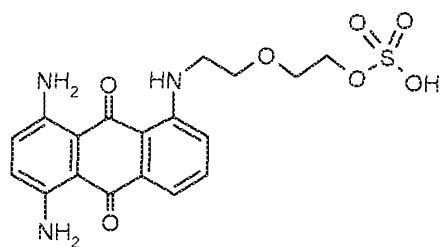
146



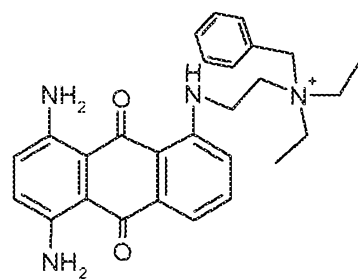
147



148

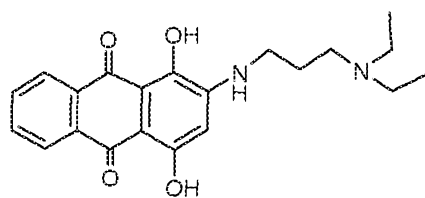


149



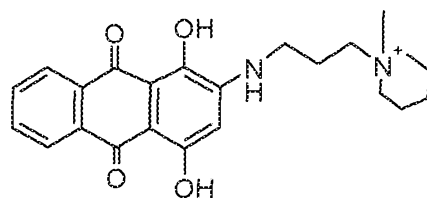
An

150

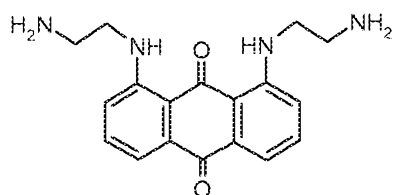


An

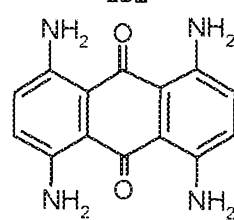
151



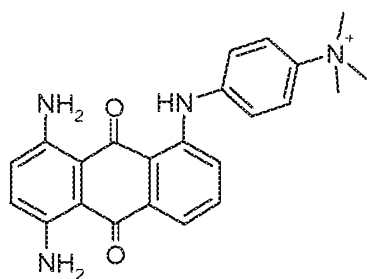
152



153

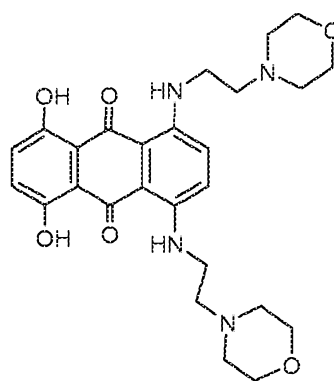


154

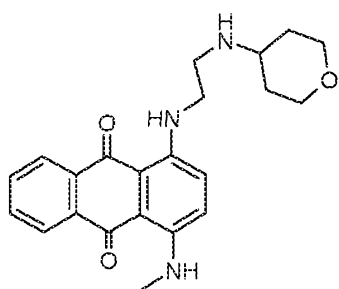
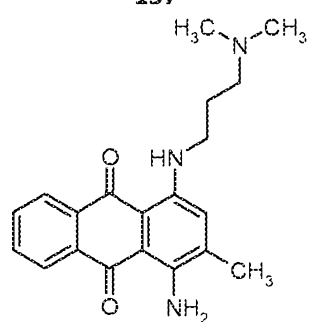
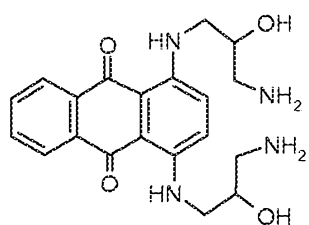
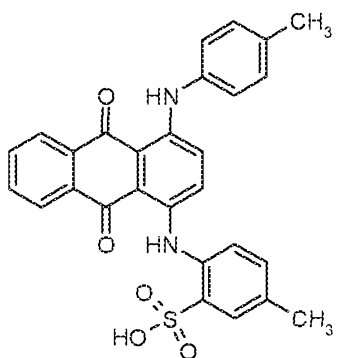
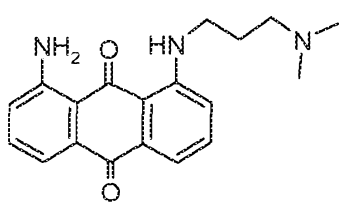
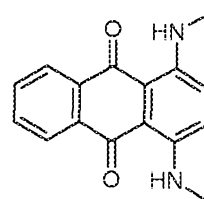
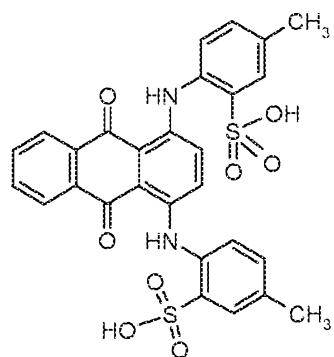
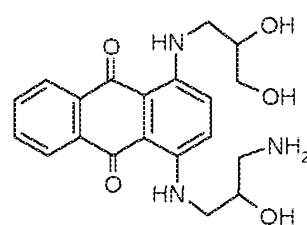
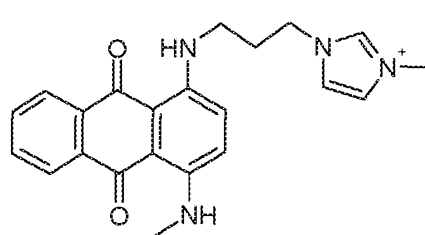


An

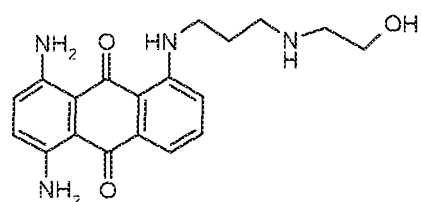
155

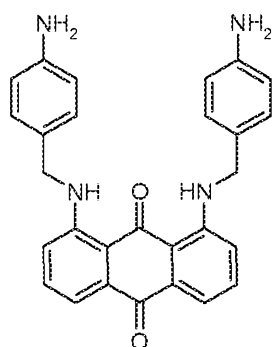
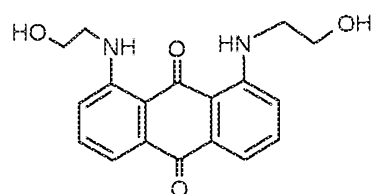
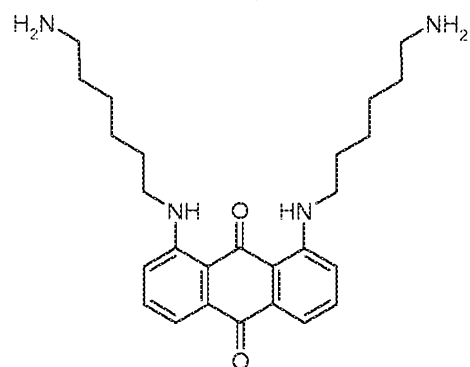
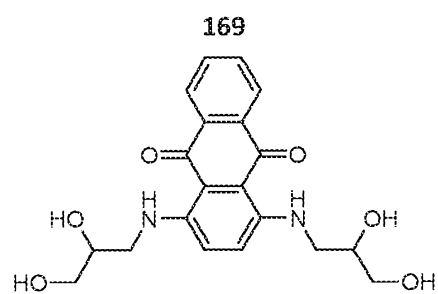
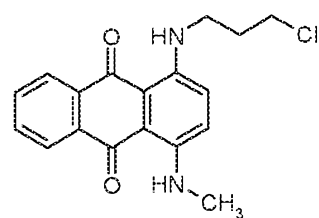
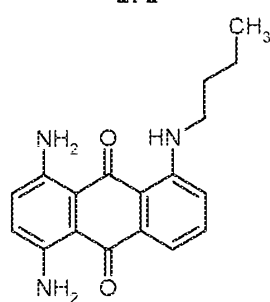
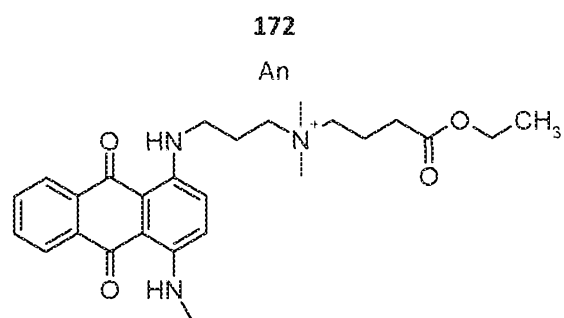


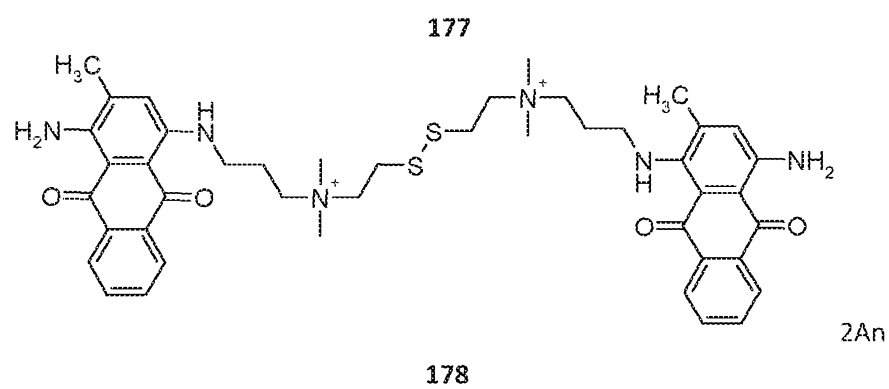
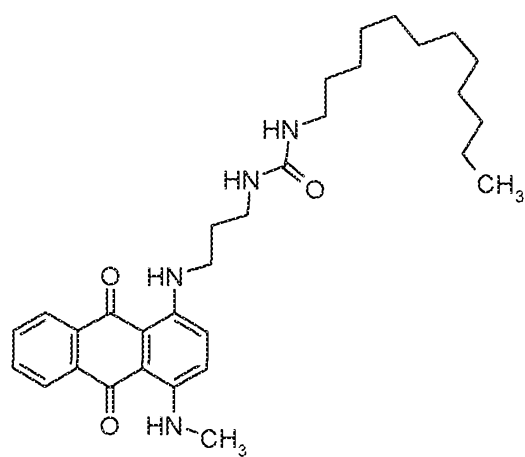
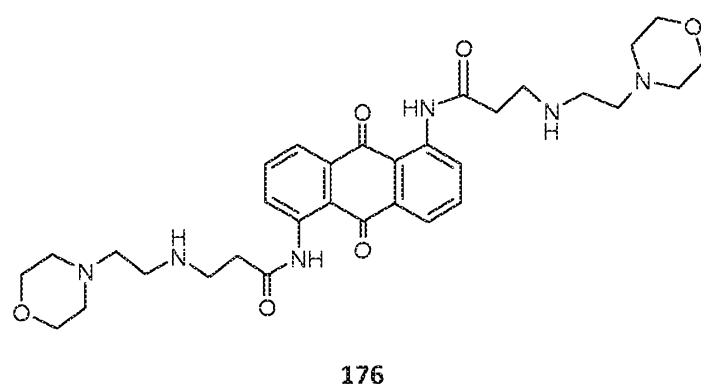
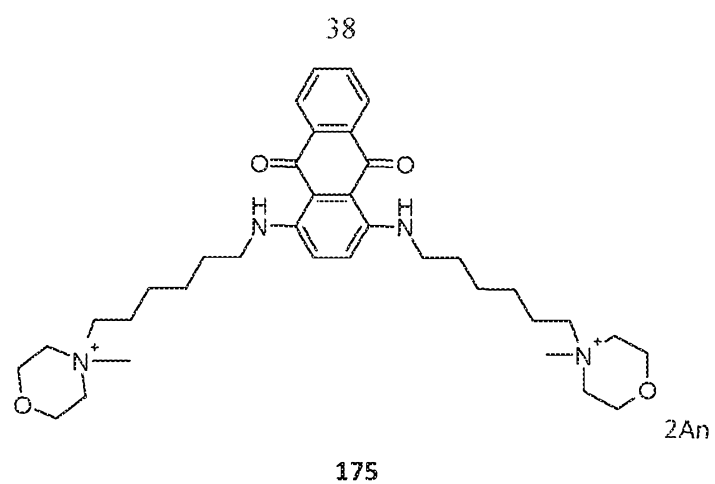
156

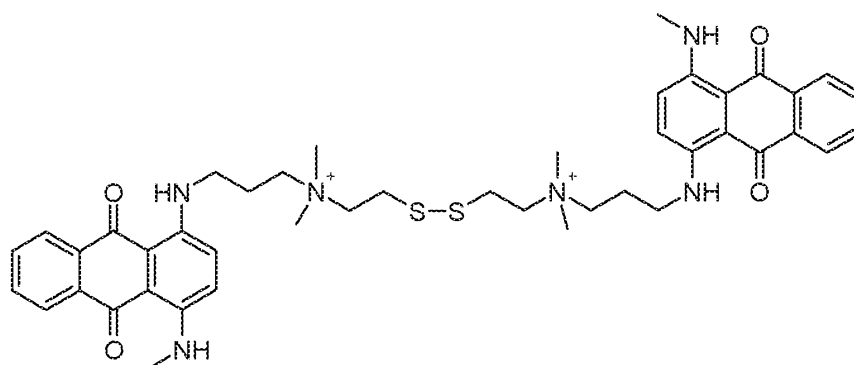
**157****159****161****163****165****158****160****162**

An

164**166**

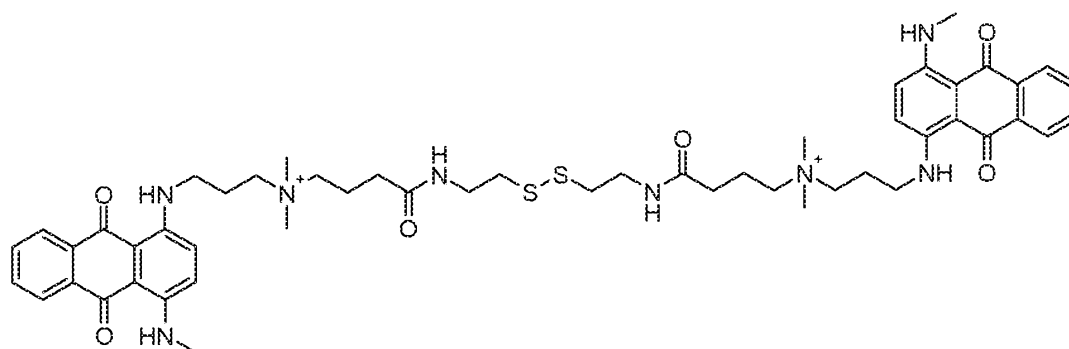
**167****168****170****171****172****173****174**





179

2An



180

Avec An, identique ou différent, représentant un contre ion anionique tel que défini précédemment, de préférence choisi parmi mésylate, tosylate, et halogénure tel que Cl⁻ et I⁻.

Les colorants de formule (I) et (II) de l'invention sont des produits commerciaux, connus, ou accessibles par les voies de synthèses classiques connues de l'homme du métier. On peut par exemple citer : *Chemical Reviews*, « The chemistry of anthraquinones », 6, p. 157- 174 (1926); et *Colourage* « Blue disperse dyes - structural diversities », 55 (11), p. 36, 38, et 42 (2008).

(b) Les colorants fluorescents

Le procédé de coloration des fibres kératiniques selon la présente invention et la composition de l'invention mettent en œuvre ou comprennent en outre (b) un ou plusieurs colorants fluorescents. De préférence les colorants fluorescents de l'invention sont directs. Plus particulièrement les colorants fluorescents de l'invention sont différents des colorants fluorescents comprenant une liaison disulfure de préférence les colorants fluorescents de l'invention sont directs et ne comportent pas de liaison à hétéroatome identiques contigus.

Comme colorants fluorescents utilisables dans la présente invention, nous pouvons mentionner: les colorants acridines, acridones, azlactones, benzanthrone, benzimidazoles, benzimidazolones, benzindoles, benzoxazoles, benzopyranes, benzothiazoles, coumarines, difluoro{2-[(2H-pyrrol-2-ylidène-kN)méthyle]-1H-pyrrolato-kN}borons (BODIPY®), dipyrinones, dicétopyrrolopyrroles, fluorindines, (poly)méthines (en particulier cyanines et

styryles/hémicyanines), naphthalimides, naphthanilides, naphtylamine (telle que les dansyles), naphtolactames, oxadiazoles, oxazines, périlones, périnones, pérylènes, polyènes/caroténoïdes, squaranes, stilbènes, xanthènes, thioxanthènes, et thiazines.

Nous pouvons également mentionner des colorants fluorescents décrits dans les documents
 5 EP 1 133 975, WO 03/029 359, EP 860 636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714 954 et ceux répertoriés dans l'encyclopédie *The chemistry of synthetic dye* par K. Venkataraman, 1952, Academic Press, volumes 1 à 7, dans l'encyclopédie de Kirk Othmer, *Chemical Technology*, au chapitre "Dyes and Dye Intermediates", 1993, Wiley and Sons, et dans plusieurs chapitres d'*Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7^{ème} édition, Wiley and
 10 Sons, en particulier dans l'*Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* au chapitre "Fluorescent Dyes", 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/143560007.a11_279; dans *The Handbook — A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, 10^{ème} édition Molecular Probes/Invitrogen – Orégon 2005 qui circule sur l'Internet ou dans les éditions imprimées précédentes.

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

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

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

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

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

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

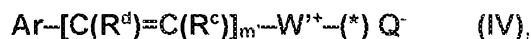
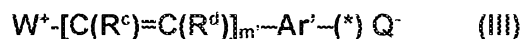
- qui porte une charge exocyclique (di/tri)(C₁-C₈)alkylammonium, ou
- qui porte une charge endocyclique, telle que les groupes hétéroaryles cationiques

35 suivants: acridinium, benzimidazolium, benzobistriazolium, benzopyrazolium, benzopyridazinium, benzoquinolium, benzothiazolium, benzotriazolium, benzoxazolium, bipyridinium, bis-tétrazolium, dihydrothiazolium, imidazopyridinium, imidazolium, indolium, isoquinolium, naphthimidazolium, naphtoxazolium, naphtopyrazolium, oxadiazolium, oxazolium, oxazolopyridinium, oxonium, phénazinium, phénoxazolium, pyrazinium, pyrazolium, pyrazoyltriazolium, pyridinium, pyridinoimidazolium, pyrrololium, pyrylium,

40

quinolium, tétrazolium, thiadiazolium, thiazolium, thiazolopyridinium, thiazoleimidazolium, thiopyrylium, triazolium ou xanthylum.

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



formules (III) et (IV) dans lesquelles:

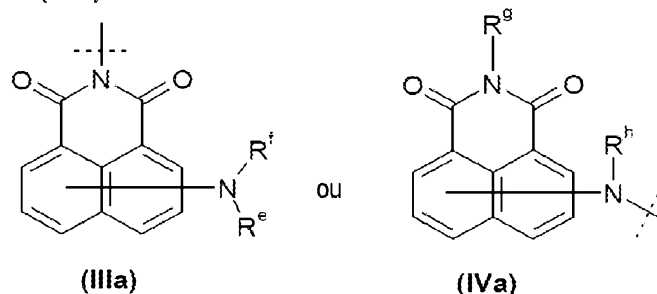
- 10 • W^+ représente un groupe hétéroaryle cationique, comprenant en particulier un ammonium quaternaire optionnellement substitué avec un ou plusieurs groupe(s) (C_1 - C_8)alkyle(s) optionnellement substitué(s) en particulier avec un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s);
- W'^+ représente un radical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

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

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le(s) chromophore(s) fluorescent(s) des colorants (III) ou (IV) sont ceux définis précédemment avec $m' = 1$, Ar représentant un groupe phényle substitué para au groupe styryle $-C(R^d)=C(R^c)-$ avec un

groupe (di)(hydroxy)(C₁-C₆)(alkyl)amino tel que le dihydroxy(C₁-C₄)alkylamino, et W⁺ représentant un groupe imidazolium ou pyridinium, de préférence l'ortho- ou le para-pyridinium.

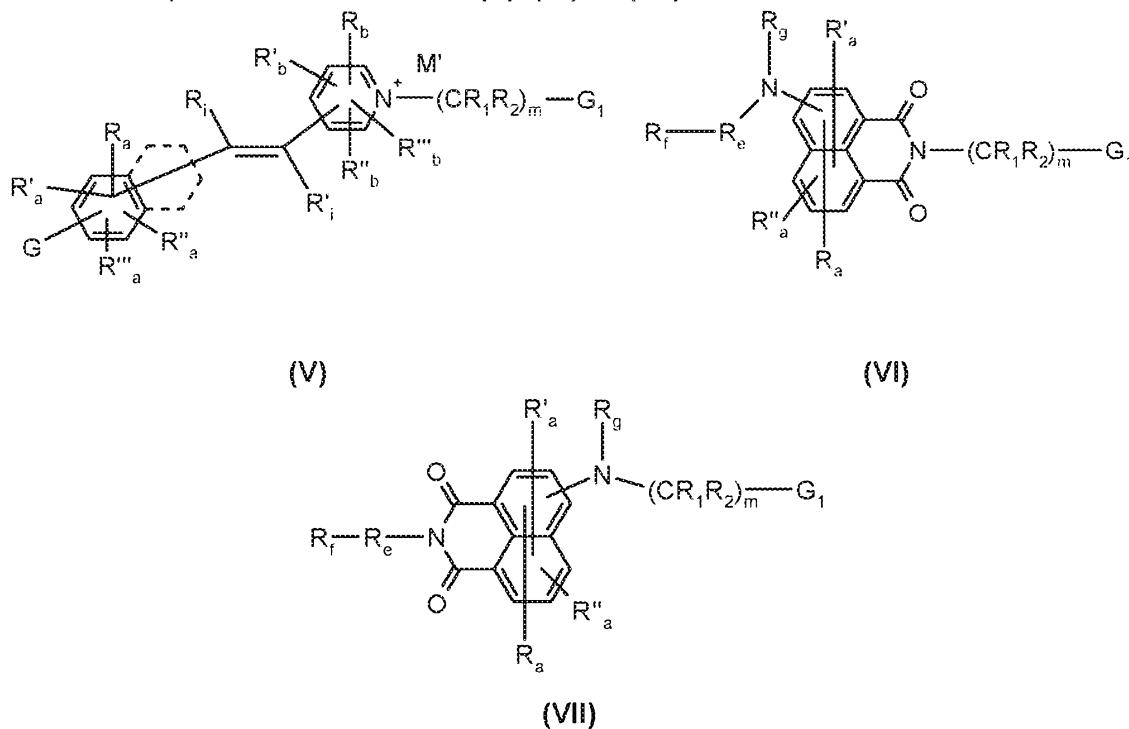
Selon une autre variante préférée de l'invention, le(s) chromophore(s) fluorescent(s) des colorants est (sont) cationique(s) et comprend/comprennent au moins un radical ammonium quaternaire tel qu'un naphthalimidyle portant une charge exocyclique cationique de la formule (IIIa) ou (IVa):



où $-\cdot-\cdot-$ représente la liaison avec le colorant

formules (IIIa) et (IVa) dans lesquelles R^e, R^f, R^g et R^h, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle qui est optionnellement substitué, de préférence avec un groupe di(C₁-C₆)alkylamino ou tri(C₁-C₆)alkylammonium tel que le triméthylammonium.

Selon un mode de réalisation particulier le ou les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi ceux de formules (V), (VI) ou (VII) suivantes :



Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates ; formules (V), (VI) et (VII) dans lesquelles :

- R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle C_1 - C_6 alkyle ; préférentiellement un atome d'hydrogène ;
- G_1 représente un atome d'hydrogène, groupe choisi parmi NH_2 ou OH , de préférence hydrogène ;
- 5 • $R_a, R'_a, R''_a, R'''_a, R_b, R'_b, R''_b, \text{ et } R'''_b$, identiques ou différents, représentent a) un atome d'hydrogène, b) d'halogène, un groupe c) amino, d) (C_1-C_4) alkylamino, e) (C_1-C_4) dialkylamino, f) cyano, g) carboxy $-C(O)OH$ ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ , h) hydroxy $-OH$ ou alcoolate $-O^-Q^+$, i) (poly)halogéno (C_1-C_6) alkyle tel que trifluorométhyle, j) acylamino, k) (C_1-C_6) alcoxy, l) (C_1-C_6) alkylthio, m) 10 (poly)hydroxyalcoxy en C_2-C_4 , n) (C_1-C_6) alkylcarbonyloxy, o) (C_1-C_6) alcoxycarbonyle, p) (C_1-C_6) alkylcarbonylamino, q) acylamino, r) carbamoyle, s) (C_1-C_6) alkylsulfonylamino, t) amino-sulfonyle, u) $-SO_3H$ ou sulfonate $-SO_3^-$, Q^+ ou v) (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par un groupement choisi parmi (C_1-C_6) alcoxy, hydroxy, cyano, carboxy, amino, (di) (C_1-C_4) alkylamino, ou alors les deux radicaux 15 alkyles portés par l'atome d'azote du groupement amino forment un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons et comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent à celui de l'atome d'azote ; particulièrement $R_a, R'_a, R''_a, R'''_a, R_b, R'_b, R''_b, \text{ et } R'''_b$, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, de préférence un atome d'hydrogène ;
- 20 • ou alors deux groupes R_a et R'_a ; R_b , et R'_b ; portés par deux atomes de carbone adjacents, forment ensemble une cycle benzo, indéno, un groupe hétérocycloalkyle fusionné ou hétéroaryle fusionné ; le cycle benzo, indéno, hétérocycloalkyle ou hétéroaryle étant éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupe amino, (C_1-C_4) alkylamino, (C_1-C_4) dialkylamino, nitro, cyano, carboxy, hydroxy, 25 trifluorométhyle, un radical acylamino, (C_1-C_4) alcoxy (poly)hydroxy (C_1-C_4) alcoxy, (C_1-C_4) alkylcarbonyloxy (C_1-C_4) alcoxycarbonyle, (C_1-C_4) alkylcarbonylamino, un radical acylamino, carbamoyle, alcoxyalkylsulfonylamino, un radical amino-sulfonyle, (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par : un groupe choisi parmi (C_1-C_6) alcoxy, hydroxy, cyano, carboxy, amino, (C_1-C_4) alkylamino, (C_1-C_4) dialkylamino, ou alors les 30 deux radicaux alkyles portés par l'atome d'azote du groupe amino forment un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons et comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent à celui de l'atome d'azote ; préférentiellement R_a et R'_a ; forment ensemble un groupe benzo ;
- ou alors deux groupements R_i et R_a ; et/ou un groupe R'_i et R'_a forment ensemble un 35 (hétéro)cycloalkyle fusionné préférentiellement cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
- R_g représente un atome d'hydrogène, un groupe (hétéro)aryl (C_1-C_4) alkyle ou un groupe (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué ; préférentiellement R_b représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_3) alkyle ou benzyle ;
- R_e représente une liaison covalente, une chaîne hydrocarbonée (C_1-C_8) alkylène ou 40 (C_2-C_8) alkénylène, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée, de préférence R_e représente une (C_1-C_6) alkylène non substituée ;

- R_f représente un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkoxy, un groupe amino R₃R₄N-, ammonium quaternaire M', R₃R₄R₅N⁺- où R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle ou R₃R₄N- représente un groupe hétéroaryle éventuellement substitué préférentiellement un groupe imidazolyle éventuellement substitué ou alors M', R₃R₄R₅N⁺- représente un groupe hétéroaryle cationique éventuellement substitué préférentiellement un groupe imidazolium éventuellement substitué par un groupe (C₁-C₃)alkyle ;

- G représente i) un groupe -NR_cR_d, ii) -OR avec R représentant a) un atome d'hydrogène, b) un groupe (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement non substitué c) un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué, d) un groupe (hétéro)aryl(C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué tel que benzyle, e) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué, f) (hétéro)cycloalkyl(C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué ; selon un mode de réalisation particulier G représente un groupe -NR_cR_d, selon un autre mode de réalisation particulier G représente un groupe (C₁-C₆)alkoxy ;

ou alors lorsque G représente -NR_cR_d, deux groupements R_c et R'_a et/ou R_d et R_a ; forment ensemble un hétéroaryle ou hétérocycle saturé, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₆)alkyle, préférentiellement un hétérocycle contenant un ou deux hétéroatomes choisis parmi l'azote et l'oxygène et comprenant entre 5 et 7 chaînons ; plus préférentiellement l'hétérocycle est choisi parmi les groupement morpholinyle, pypérazinyle, pypéridinyle et pyrrolidinyle ;

- R_c, et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe a) (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle, b) (hétéro)aryl(C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué, c) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué, d) (hétéro)cycloalkyl(C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué, f) (C₂-C₅)alkyle ou g) (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué, de préférence éventuellement substitué par un groupe hydroxy, carboxy, carboxylate, sulfate ou sulfonate ;

ou alors deux radicaux adjacents R_c et R_d, portés par le même atome d'azote forment ensemble un groupe hétérocyclique éventuellement substitué ou hétéroaryle éventuellement substitué ;

- R_i, et R'_i, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₄)alkyle ;

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

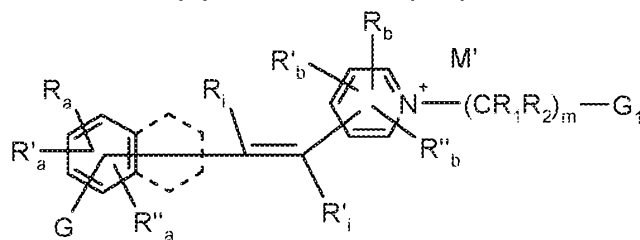
- m, représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 particulièrement un entier compris inclusivement entre 1 et 14 ; préférentiellement un entier compris inclusivement entre 2 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 3 et 8 ; plus particulièrement un entier compris entre 4 et 6 ;

- M' représente contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité de la molécule ;
- Q⁺ représente un contre ion cationique issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité de la molécule tel que

étant entendu que lorsque la molécule comprend un groupe carboxylate, sulfonate, alcoolate ou alors M' et Q⁺ peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité de ladite molécule.

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

Selon un mode de réalisation préféré le ou les colorants fluorescents de l'invention sont choisis parmi les colorants styryles de formule (VIII) suivante :



(VIII)

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

Formule (VIII) dans laquelle G, G₁, R_a, R'_a, R''_a, R_b, R'_b, R''_b, R_i, R'_i, R₁, R₂, et m sont tels que définis précédemment pour (V).

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

- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ;
- R_i et R'_i, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence hydrogène ;
- R_a, R'_a, et R''_a, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène tel que fluor, ou un groupe -OH, -O⁻Q⁺, (C₁-C₆)alcoxy, nitro, ou cyano, avec Q⁺ tel que défini précédemment ;
- R_b, R'_b, et R''_b, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle ;
- ou alors 2 radicaux contigus R_b et R'_b forment ensembles avec les atomes de carbone qui les portent un groupe benzo accolé ou fusionné au groupe pyridinium ledit groupe benzo pouvant être substitué, de préférence ledit groupe benzo n'est pas substitué ;
- G représente un groupe -NR_cR_d, ou (C₁-C₆)alcoxy éventuellement substitué, préférentiellement non substitué ; selon un mode de réalisation particulier G représente un groupe -NR_cR_d, selon un autre mode de réalisation particulier G représente un groupe (C₁-C₆)alcoxy ;

- G_1 représente un atome d'hydrogène, ou un groupe OH ou NH_2 , de préférence hydrogène ;
- R_i et R'_i , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_4) alkyle ;

5

-  représente un groupement aryle ou hétéroaryle fusionné au cycle phényle ; ou alors est absent du cycle phényle; préférentiellement lorsque le cycle est présent le cycle est un benzo ;

10

- m , représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ;

15

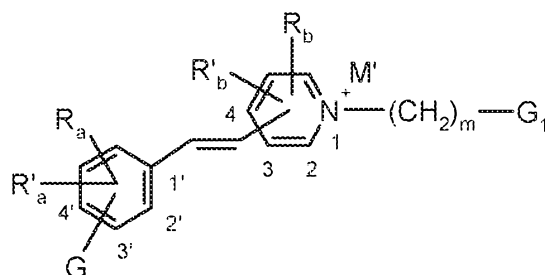
- R_c , et R_d , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe un groupe (C_2-C_4) alkyle, ou un groupe (C_1-C_8) alkyle substitué, de préférence (C_2-C_4) alkyle substitué en particulier par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) cyano, ii) (C_1-C_3) alcoxy, iii) hydroxy, et iv) (C_1-C_3) alkylcarbonyle, de préférence par un ou plusieurs groupes hydroxy ; et

- M' représentant contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité de la molécule ;

étant entendu que lorsque la molécule comprend un groupe alcoolate alors M' et Q^+ peuvent être absents en assurant l'électroneutralité de ladite molécule.

20

De préférence le ou les colorants fluorescents de l'invention sont choisis parmi les colorants styryles de formule (IX) suivante :



(IX)

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

25

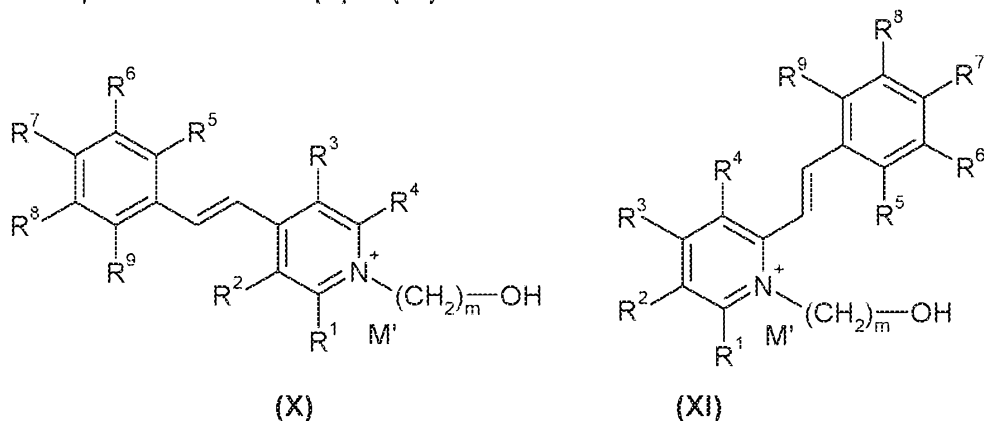
Formule (IX) avec G , G_1 , R_a , R'_a , R_b , R'_b , et m tels que définis précédemment.

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

30

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

Selon un mode préféré de l'invention les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi les composés de formule (X) et (XI) suivantes :



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

Formules (X) ou (XI) dans lesquelles :

- R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou groupe (C₁-C₆)alkyle ; de préférence R^2 et R^3 représentent un atome d'hydrogène et R^1 et R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou groupe (C₁-C₄)alkyle ;
- R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , et R^9 , identiques ou différents, représentent i) atome d'hydrogène, ou ii) d'halogène tel que Cl, Br, F iii) un groupe OR où R représente un atome d'hydrogène ou Q⁺ tel que décrit précédemment, un groupe (C₁-C₃)alkyle, iv) aryle tel que benzène, v) un groupe aryl(C₁-C₃)alkyle tel que benzyle, vi) cyano, vii) nitro, viii) (C₁-C₃)alkylthio, ix) amino NR¹⁰R¹¹ avec R¹⁰ et R¹¹, identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, b) un groupe (C₂-C₄)alkyle, ou c) un groupe (C₁-C₆)alkyle substitué, de préférence (C₂-C₄)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi :
 - cyano,
 - (C₁-C₃)alcoxy,
 - hydroxy, et
 - (C₁-C₃)alkylcarbonyle ;

- en particulier R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, cyano ou (C₁-C₃)alkylcarbonyle tel que hydroxyéthyle ;

- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ;

- M' représente un contre ion anionique tel que défini précédemment;

étant entendu que lorsque la molécule comprend un groupe alcoolate ou alors M' et Q⁺ peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité de ladite molécule.

[illegible]

H	H	H	H	H	H	$N(CH_2CH_3)_2$	H	H	1
H	H	H	H	H	H	$N(CH_2CH_3)_2$	H	H	1
H	H	H	H	H	H	$N(CH_2CH_3)_2$	H	H	1
H	H	H	H	H	H	$N(CH_2CH_3)_2$	H	H	1
H	H	H	H	H	H	$n-C_6H_{13}$	H	H	1
H	H	H	H	H	H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	H	2
H	H	H	H	H	H	$N(n-Bu)_2$	H	H	2
H	H	H	H	H	OCH_3	OH	H	H	10
H	H	H	H	H	H	OC_2H_5OH	H	H	1
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	1
H	H	benzo		H	H	H	H	H	1
H	H	benzo		H	H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	H	1
H	H	benzo		H	H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	H	1

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

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

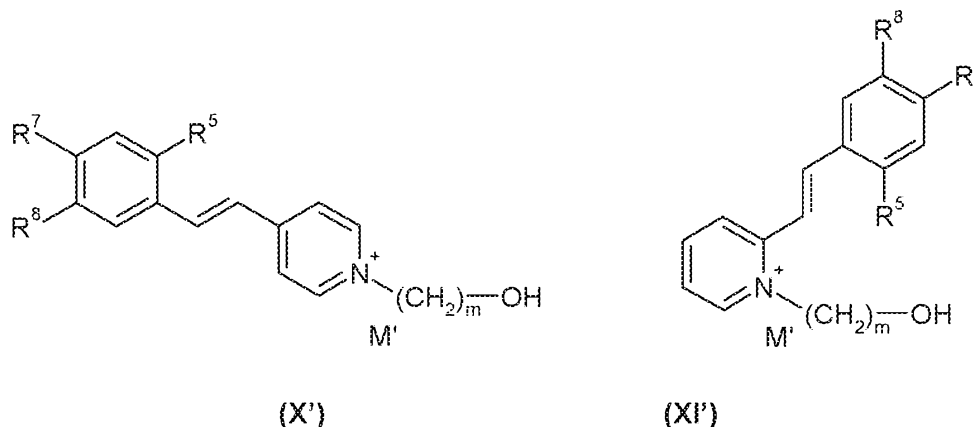
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	m
CH_3	H	H	H	OH	H	OCH_3	H	H	2
CH_3	H	H	H	H	H	OCH_3	OCH_2- Ph	H	2
CH_3	H	H	H	H	H	H	H	OCH_3	2
CH_3	H	H	H	F	H	H	H	H	2
CH_3	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
CH_3	H	H	H	H	H	$N(CH_2CH_2OAc)_2$	H	H	2
CH_3	H	H	H	OCH_3	H	OCH_3	OCH_3	H	2
CH_3	H	H	H	H	H	H	CH_3	H	2

CH ₃	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	2
CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OH	OH	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OH	2
CH ₃	H	H	H	H	H	N(n-butyl) ₂	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	6
H	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	2
H	H	H	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	2
H	H	H	H	H	H	H	H	Br	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	OH	OCH ₃	H	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	2
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	6
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CN	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₂ P h	H	2

H	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₂ C(O)CH ₃) ₂	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	2
H	H	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	6
H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H	H	2

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

Un autre objet de l'invention est de nouveaux colorants choisis parmi ceux de formules (X') et (XI') suivantes :



Formules (X') et (XI') dans lesquelles R⁵, R⁷, R⁸ et m sont tels que définis précédemment pour (X) et (XI), en particulier :

- R⁵ et R⁸, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alcoxy tel que méthoxy ;
- R⁷ représente un groupe (C₁-C₄)alcoxy ou NR¹⁰R¹¹ avec R¹⁰ représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) cyano, ii) (C₁-C₃)alcoxy, iii) hydroxy, et iv) (C₁-C₃)alkylcarbonyle et R¹¹ représentant a) un groupe (C₂-C₅)alkyle substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) cyano, ii) (C₁-C₃)alcoxy, iii) hydroxy, et iv) (C₁-C₃)alkylcarbonyle ;

en particulier NR¹⁰R¹¹ représente un groupe (C₂-C₄)alkyle groupe (di)hydroxy(C₂-C₄)alkylamino ou hydroxy(C₂-C₄)alkyl((C₁-C₄)alkyl)amino ;

- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ; et

- M' représente contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité de la molécule ;

Selon un mode de réalisation le ou les colorants fluorescent sont de formule (X') ou (XI')

5 avec :

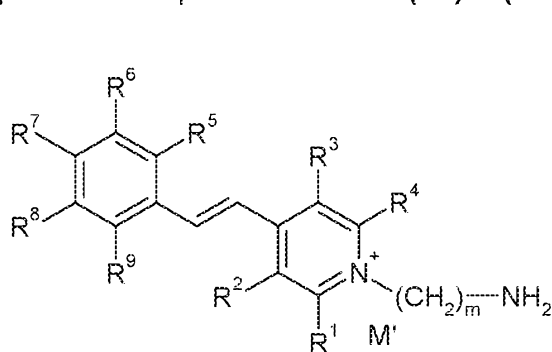
R ⁵	R ⁷	R ⁸	m
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	2
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	3
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	4
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	5
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	6
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	8
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	10
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	12
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	14
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	16
H	CH ₃ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ OH)	H	2
H	CH ₃ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ OH)	H	4

R ⁵	R ⁷	R ⁸	m
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	2
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	3
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	3
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	4
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	5
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	8
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	10
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	12
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	14
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	16

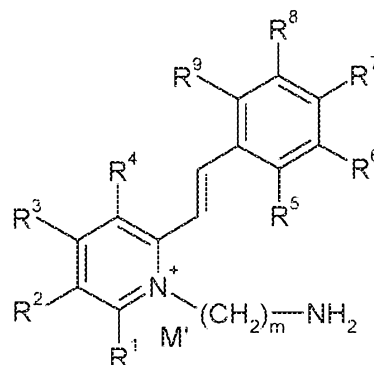
et

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

Selon un mode préféré de l'invention les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi les composés de formule (XII) et (XIII) suivantes :



(XII)



(XIII)

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

Formules (XII) ou (XIII) dans lesquelles :

- 5 • R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou groupe (C_1-C_6)alkyle ; de préférence R^2 et R^3 représentent un atome d'hydrogène et R^1 et R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou groupe (C_1-C_4)alkyle ;
- 10 • R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , et R^9 , identiques ou différents, représentent i) atome d'hydrogène, ou ii) d'halogène tel que Cl, Br, F iii) un groupe OR où R représente un atome d'hydrogène ou Q^+ tel que décrit précédemment, un groupe (C_1-C_3)alkyle, iv) aryle tel que benzène, v) un groupe aryl(C_1-C_3)alkyle tel que benzyle, vi) cyano, vii) nitro, viii) (C_1-C_3)alkylthio, ix) amino $NR^{10}R^{11}$ avec R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C_1-C_6)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi :
 - 15 - cyano,
 - (C_1-C_3)alcoxy,
 - hydroxy, et
 - (C_1-C_3)alkylcarbonyle ;

20 en particulier R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_6)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, cyano ou (C_1-C_3)alkylcarbonyle tel que méthyle, éthyle, butyle, isobutyle, cyanoéthyle, méthylcarbonyléthyle, ou hydroxyéthyle

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

étant entendu que lorsque la molécule comprend un groupe alcoolate ou alors M' et Q^+ peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité de ladite molécule.

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

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	m
H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	2
H	H	H	H	OH	OCH ₃	H	H	H	2
H	H	H	H	H	H	H	H	H	2
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	2

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

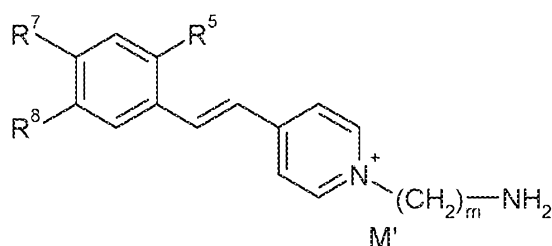
Selon un mode de réalisation le ou les colorants sont de formule (XIII) avec :

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	m
CH ₃	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₂ -Ph	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	2
CH ₃	H	H	H	F	H	H	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₂ OAc) ₂	H	H	2
CH ₃	H	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	2
CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OH	OH	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OH	2
CH ₃	H	H	H	H	H	N(n-butyl) ₂	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	6
H	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	2
H	H	H	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	2

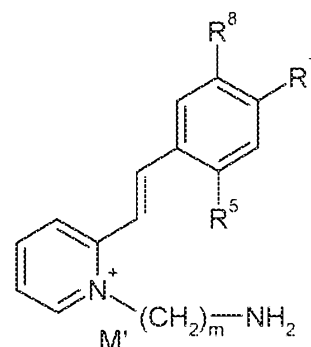
H	H	H	H	H	H	H	H	Br	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	6
H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	OH	OCH ₃	H	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	2
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	6
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CN	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₂ Ph	H	2
H	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₂ C(O)CH ₃) ₂	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	2
H	H	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	6
H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	2

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

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



(XII')



(XIII')

Formules (XII) et (XIII) dans lesquelles R^5 , R^7 , R^8 et m sont tels que définis précédemment pour (X) et (XI), en particulier :

- 5 • R^5 et R^8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alcoxy tel que méthoxy ;
- R^7 représente un groupe (C_1-C_4) alcoxy ou $NR^{10}R^{11}$ avec R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C_1-C_8) alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) cyano, ii) (C_1-C_3) alcoxy, iii) hydroxy, et iv) (C_1-C_3) alkylcarbonyl ; en particulier R^{10} et R^{11} ,
10 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué pour un ou plusieurs groupes hydroxy, cyano ou (C_1-C_3) alkylcarbonyl tel que méthyle, éthyle, butyle, isobutyle, cyanoéthyle, méthylcarbonyléthyle, ou hydroxyéthyle ; de préférence R^{10} et R^{11} , identiques ou
15 différents, représentent un groupe (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy tel que hydroxyéthyle ;
- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ; et
- 20 • M' représente contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité de la molécule.

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

R^5	R^7	R^8	m
H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	2
H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	3
H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	4
H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	5

R^5	R^7	R^8	m
OCH_3	OCH_3	OCH_3	2
OCH_3	OCH_3	OCH_3	3
OCH_3	OCH_3	OCH_3	3
OCH_3	OCH_3	OCH_3	4

H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	6
H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	8
H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	10
H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	12
H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	14
H	$N(CH_2CH_2OH)_2$	H	16

et

OCH_3	OCH_3	OCH_3	5
OCH_3	OCH_3	OCH_3	8
OCH_3	OCH_3	OCH_3	10
OCH_3	OCH_3	OCH_3	12
OCH_3	OCH_3	OCH_3	14
OCH_3	OCH_3	OCH_3	16

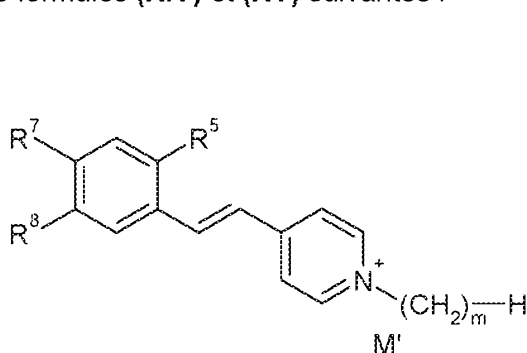
Ainsi que leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, leurs isomères géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates.

Plus particulièrement les colorants fluorescent de l'invention (b) sont choisis parmi ceux de formule (V), (VIII) ou (IX) telles que définies précédemment dans lesquelles G

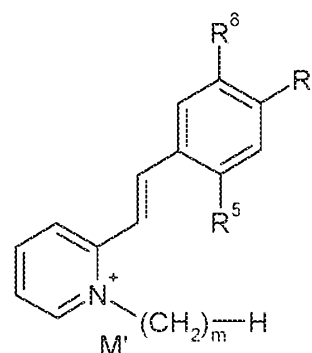
5

représente un atome d'hydrogène.

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



(XIV)



(XV)

10 Formules (XIV) et (XV) dans lesquelles R^5 , R^7 , R^8 et m sont tels que définis précédemment pour (X) et (XI), en particulier :

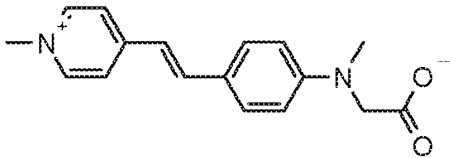
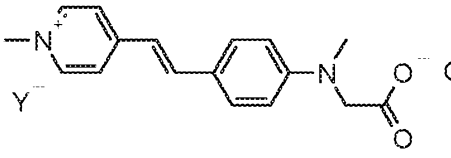
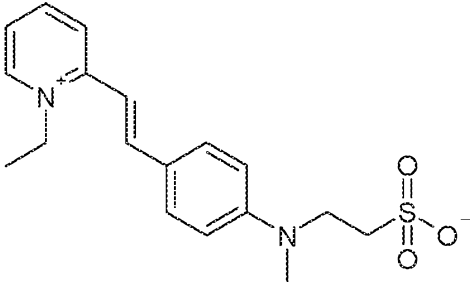
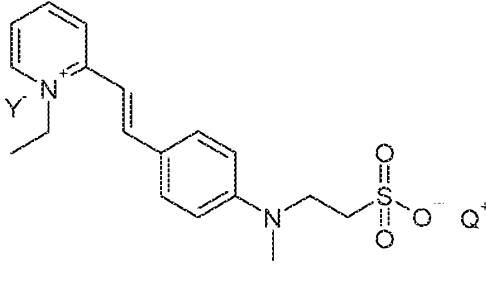
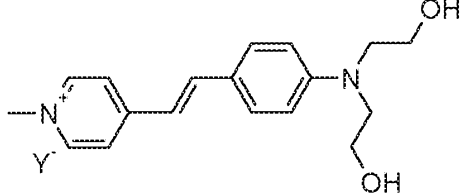
- R^5 et R^8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alcoxy tel que méthoxy, de préférence R^5 et R^8 représentent un atome d'hydrogène ;

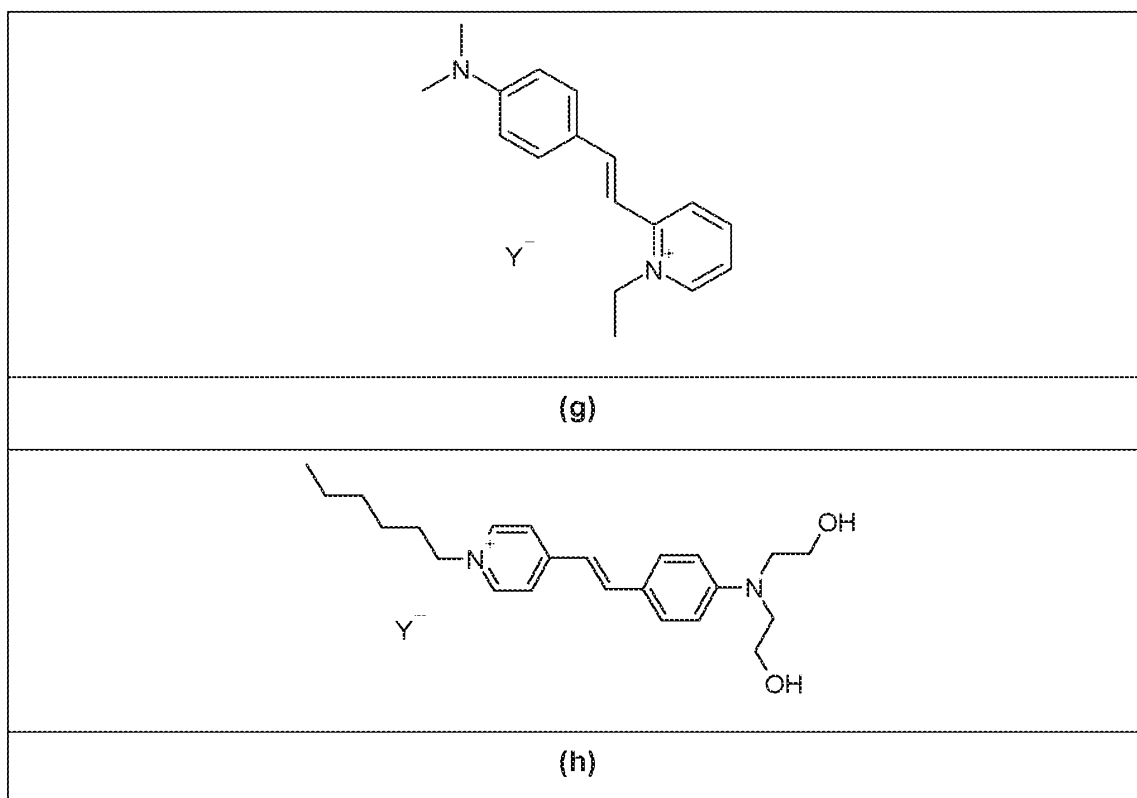
- 15
- R^7 représente un groupe (C_1-C_4) alcoxy ou $NR^{10}R^{11}$ avec R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C_1-C_8) alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii) $R-Z-C(X)-Y-$ avec X , Y et Z représentant un atome d'oxygène, de soufre ou $N(R')$, ou alors X et/ou Z représente(nt) une liaison, R et R' , identiques ou différents,

20

représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6) alkyle, de préférence X représente un atome d'oxygène, iii) sulfonique SO_3H , iv) sulfonate SO_3^- , Q^+ , v) carboxylate $C(O)O^-$, Q^+ avec Q^+ représentant un contre ion cationique tel que métal alcalin ou alcalino-terreux ; particulièrement R^7 représente un groupe $NR^{10}R^{11}$ avec

- 5 R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii) carboxy, iii) carboxylate, iv) sulfonique, et v) sulfonate, plus particulièrement choisi parmi identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par un groupes choisis parmi i) hydroxy, ii) carboxy, et iii) carboxylate ;
- 10 • m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 1 et 6 ; préférentiellement un entier compris entre 1 et 4 ; plus préférentiellement un entier compris entre 1 et 2 ; et
- M' représente contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité de la molécule ;
- étant entendu que lorsque la molécule comprend un groupe sulfonate ou carboxylate alors M' et Q^+ peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité de ladite molécule.
- 15 Selon un mode de réalisation le ou les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges :

	
(d)	(d')
	
(e)	(e')
	
(f)	



Avec Y^- représente un contre ion anionique, et Q^+ représente un contre ion cationique tels que définis précédemment.

Les agents oxydants

Le procédé de coloration des fibres kératiniques selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un ou plusieurs agents oxydants.

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

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

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

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

Selon un mode de réalisation préféré le ou les systèmes générateurs de peroxyde d'hydrogène sont choisis parmi le peroxyde d'urée ; les complexes polymériques pouvant libérer du peroxyde d'hydrogène, choisis parmi le polyvinylpyrrolidone/ H_2O_2 ; les oxydases ; les perborates ; et les percarbonates.

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

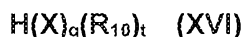
Le ou les agents oxydants chimiques sont avantageusement appliqués sous la forme d'une solution aqueuse dont la teneur en agents oxydants chimiques est de préférence comprise entre 0,05 et 5% en poids, et plus préférentiellement entre 0,1 et 2% en poids, par rapport au poids totale de la solution aqueuse.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le procédé de coloration ne met pas en œuvre d'agent oxydant. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la composition cosmétique comprenant les ingrédients (a) et (b) ne comprend pas d'agent oxydant.

Les agents réducteurs

Le procédé de coloration des fibres kératiniques selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre l'application sur lesdites fibres kératiniques d'un ou plusieurs agents réducteurs.

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



Composé de formule (XVI) dans laquelle,

- X représente P, S ou SO₂,
- q représente un nombre entier égal à 0 ou 1,
- t représente un nombre entier égal à 1 ou 2, et
- R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C₁ à C₂₀, éventuellement interrompu par un hétéroatome, et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, halogéné, amine, carboxy, ((C₁-C₃₀)alkoxy)-carbonyle, amido, ((C₁-C₃₀)alkyl)-amino carbonyle, (C₁-C₃₀)acyl)-amino, mono ou dialkylamino, et mono ou dihydroxylamino.

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

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

- 5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le procédé de coloration ne met pas en œuvre de réducteur. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la composition cosmétique comprenant les ingrédients (a) et (b) ne comprend pas de réducteur.

Le milieu cosmétique et les solvants

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

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

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

- 20 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C₂ à C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, l'hexylène glycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools ou éthers aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Le pH :

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

Le pH de la composition qui comprend (a) et (b) et celui de la ou des compositions mises en œuvre dans le procédé de coloration de l'invention est préférentiellement compris inclusivement entre 6 et 11 particulièrement entre 7 à 10 et plus particulièrement entre 7,5 et 9,5, tel que entre 9 et 9,5.

- 35 Parmi les agents acidifiants les acides minéraux et organiques tels que définis précédemment, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques

comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalins on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines et autres agents alcalin tels que définis précédemment.

Formes de la composition :

La ou les compositions comprenant le ou les colorants de formule (I) tels que définis précédemment, et le ou les colorants fluorescents tels que définis précédemment, peut se présenter sous des formes galéniques diverses, telles que sous forme de liquides, de lotions, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques. Elle peut également être conditionnée sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur ou en flacon non aérosol et former une mousse.

Additifs

Lorsque les ingrédients mis en œuvre dans le procédé de coloration selon la présente invention sont présents dans une ou plusieurs compositions, ladite ou lesdites compositions peuvent éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs additifs, différents des ingrédients de l'invention et parmi lesquels on peut citer les corps gras, les tensioactifs cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères ou zwitterioniques, les polymères cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les agents antipelluculaires, les agents antiséborrhéïques, les agents antichute et/ou repousse des cheveux, les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les filtres solaires, les pigments minéraux ou organiques, les agents séquestrants, les agents plastifiants, les agents solubilisants, les agents acidifiants, les agents épaississants minéraux ou organiques, notamment les agents épaississants polymériques, les agents opacifiants ou nacrant, les agents anti-oxydants, les hydroxyacides, les parfums, les agents conservateurs, les pigments et les céramides.

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

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

Le procédé de coloration

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

(a) un ou plusieurs colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) tels que définis précédemment, et

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

étant entendu que le ou les colorants anthraquinone de formule (I) et/ou (II) (ingrédients (a))

5 et le ou les colorants fluorescents (ingrédients (b)) sont appliqués sur lesdites fibres kératiniques de manière conjointe ou séquentielle.

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

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le ou les colorants
10 anthraquinones de formule (I) et/ou (II) (a) et le ou les colorants fluorescents (b) tels que définis précédemment sont appliqués conjointement (ou de manière conjointe), c'est-à-dire simultanément, sur les fibres kératiniques. Selon ce mode de réalisation, le procédé de coloration est réalisé en une étape. Une variante du procédé de coloration de l'invention est d'appliquer une composition cosmétique selon l'invention qui comprend (a) le ou les
15 composés anthraquinone de formule (I) et/ou (II) et (b) le ou les colorants fluorescents tels que définis précédemment sur les fibres kératiniques.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, le ou les colorants anthraquinone de formule (I) et/ou (II) tels que définis précédemment et le ou les colorants fluorescents tels que définis précédemment sont appliqués de manière séquentielle, c'est-à-
20 dire de manière successive. Selon cet autre mode de réalisation, le procédé de coloration est réalisé en au moins deux étapes.

Selon un premier mode de réalisation en au moins deux étapes, le ou les colorants fluorescents tels que définis précédemment sont appliqués sur les fibres kératiniques postérieurement aux colorants anthraquinone de formule (I) et/ou (II) tels que définis
25 précédemment. En d'autres termes, le ou les colorants fluorescents tels que définis précédemment sont appliqués après le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) tels que définis précédemment.

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

- 30 - une première étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants anthraquinone de formule (I) et/ou (II), tels que définis précédemment, suivie de
- une deuxième étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique qui comprend un ou plusieurs colorants fluorescents, tels que définis
35 précédemment.

Selon un mode de réalisation préféré en au moins deux étapes, le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) tels que définis précédemment sont appliqués sur les fibres kératiniques postérieurement au ou aux colorants directs fluorescents. En d'autres termes, le ou les le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont appliqués
40 après le ou les colorants directs fluorescents.

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

- une première étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants fluorescents, tels que définis précédemment, suivie de
- une deuxième étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II), tels que définis précédemment.

De préférence, les ingrédients (a) et (b) sont appliqués sur les fibres kératiniques selon un rapport de bain pouvant aller de 0,1 à 10, et plus particulièrement de 0,2 à 8. Par rapport de bain, on entend au sens de la présente invention le rapport entre le poids total de l'ingrédient (a) ou (b) et le poids total de fibres kératiniques à traiter.

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

Lorsque le procédé de coloration est réalisé en au moins deux étapes, chacun des ingrédients (a) et (b) peut avantageusement être laissé en place sur les fibres kératiniques pour une durée allant de 1 à 60 minutes, et plus préférentiellement pour une durée allant de 5 à 45 minutes.

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

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

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

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

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

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

- une première étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant (a) un ou plusieurs colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) tels que définis précédemment, suivie de
- une deuxième étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant : (b) un ou plusieurs colorants fluorescents, tels que définis précédemment, et (c) un ou plusieurs agents réducteurs, tels que définis précédemment.

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

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

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

Le dispositif à plusieurs compartiments

La présente invention porte également sur un dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment comprenant un ou plusieurs colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II), tels que définis précédemment, et un deuxième compartiment comprenant un ou plusieurs colorants fluorescents tels que définis précédemment.

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

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

EXEMPLES

1. ESSAIS D'APPLICATION REALISES :

Les essais ont été réalisés :

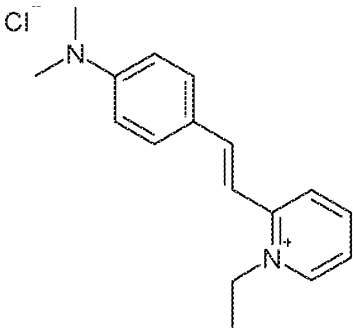
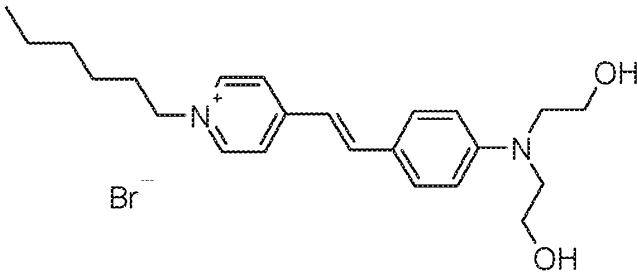
- 5
- A une concentration molaire de 5×10^{-3} mol % en chaque colorant (exemple 1)
 - A une concentration molaire de 5×10^{-3} mol % en colorant anthraquinone et de $1,66 \times 10^{-3}$ mol % en colorant fluorescent (exemple 2)
 - Les solutions sont ajustées à pH 9-9.5 avec une solution d'ammoniaque.

Les composés testés sur mèche de 0,5 g de cheveux 90% blancs sont les suivants :

- 10 Les colorants bleus-violetés en série anthraquinone disulfure ou non évalués dans le cadre de l'invention sont les suivants :

Colorant (a)	Structure de colorants bleus-violetés
<u>Colorant 1</u>	
<u>Colorant 2</u>	
<u>Colorant 3</u>	

Les colorants fluorescents en série styrylpyridinium évalués dans le cadre de l'invention sont les suivants :

Colorant (b)	Structure de colorants fluorescents
Colorant a	
Colorant b	

Les associations de composés colorants ont été réalisées sur mèche de 0.5 g de cheveux naturel à 90% blancs en mélange (BN90) selon 3 modes d'application :

- En milieu réducteur :

- 5 ■ « colorant direct bleu » puis « colorant fluorescent » (sens d'application 1 – SA1)

- En milieu non réducteur :

- 10 ■ « colorant fluorescent » puis « colorant direct bleu » (sens d'application 2 – SA2)
 ■ « colorant direct bleu » puis « colorant fluorescent » (sens d'application 3 – SA3)
 ■ « colorant direct bleu » et « colorant fluorescent » en mélange avant application (sens d'application 4 – SA4).

Pour le sens d'application 1 - SA1, les produits ont été appliqués comme suit :

Condition d'application du colorant direct bleu /colorant fluorescent :

La quantité en a) colorant de formule (I) ou (II) selon l'invention [bleu] et en b) colorants fluorescent = $5 \cdot 10^{-3}$ mol% dans l'eau

- 15 - 9 ml de ce mélange + 1 ml dulcia DV2 (RB=5)
 - 20 minutes à température ambiante (TA = 25 °C) + rinçage + H₂O₂ (0,48 g %) 5 minutes à TA
 - rinçage + 1 shampoing + séchage au casque 10 minutes par g de cheveux

- 20 Pour les sens d'application 2 (SA2), 3 (SA3) et 4 (SA4), les produits ont été appliqués comme suit :

Condition d'application du colorant direct bleu de formule (I) ou (II) : $5 \cdot 10^{-3}$ mol% dans l'eau, 30 minutes à TA + rinçage + 1 shampoing + séchage au casque 10 minutes par g de cheveux.

Condition d'application du colorant fluorescent : $5 \cdot 10^{-3}$ mol% dans l'eau, 20 minutes à TA + rinçage + 1 shampoing + séchage au casque 10 minutes par g de cheveux

Condition d'application du mélange « colorant direct bleu de formule (I) ou (II) + colorant fluorescent » : $5 \cdot 10^{-3}$ mol% en chacun des colorants dans l'eau, 45 minutes à TA + rinçage +

5 1 shampoing + séchage au casque 10 minutes par g de cheveux

Exemple 1 :

Les résultats de teinture capillaire suivants ont été obtenus :

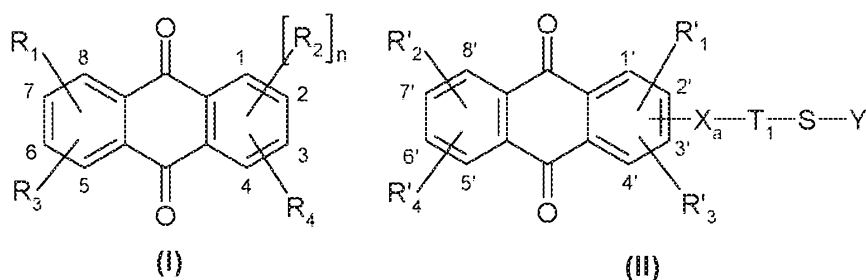
<u>Colorant bleu</u>	<u>Colorant fluorescent</u>	<u>Sens d'application</u>	<u>Couleur obtenue</u>
<u>Colorant 1</u>	<u>Colorant a</u>	SA2	Marron à reflet cuivré
<u>Colorant 1</u>	<u>Colorant a</u>	SA3	Marron à reflet cuivré
<u>Colorant 1</u>	<u>Colorant a</u>	SA4	Marron à reflet cuivré
<u>Colorant 1</u>	<u>Colorant b</u>	SA1	Marron à reflet cuivré
<u>Colorant 2</u>	<u>Colorant a</u>	SA1	Marron à reflet cuivré
<u>Colorant 2</u>	<u>Colorant b</u>	SA1	Marron à reflet cuivré
<u>Colorant 2</u>	<u>Colorant b</u>	SA2	Marron à reflet cuivré
<u>Colorant 2</u>	<u>Colorant b</u>	SA3	Marron à reflet cuivré
<u>Colorant 2</u>	<u>Colorant b</u>	SA4	Marron à reflet cuivré
<u>Colorant 3</u>	<u>Colorant a</u>	SA1	Marron froid
<u>Colorant 3</u>	<u>Colorant b</u>	SA1	Marron

Il apparait que le procédé de l'invention permet d'obtenir des couleurs marrons très esthétiques, et puissante juste par l'association d'un colorant bleu et un colorant fluorescent.

REVENDICATIONS

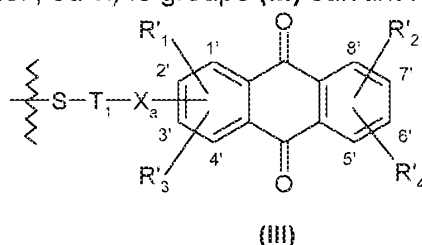
1. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques des ingrédients (a) et (b) suivants :

(a) un ou plusieurs colorants anthraquinones choisis parmi les composés de formule (I) et/ou (II) suivantes, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges :



Formules (I) ou (II) dans lesquelles,

- X_a , identique ou différent, représente une liaison, un hétéroatome ou groupe choisi parmi l'atome d'oxygène, de soufre, $N(R_a)$, CO, SO, SO_2 , ou leur associations telles que $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-NH-CO-$, $-CO-NH-$, avec R_a représentant un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, de préférence X_a représentent $N(R_a)$ et particulièrement NH ;
- Y représente : i) un atome d'hydrogène ; ii) un métal alcalin ; iii) un métal alcalino-terreux ; iv) un groupement ammonium : $N^+R^aR^bR^cR^d$ ou un groupement phosphonium : $P^+R^aR^bR^cR^d$ avec R^a , R^b , R^c et R^d , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle ; ou v) un groupement protecteur de fonction thiol ; ou vi) le groupe (III) suivant :

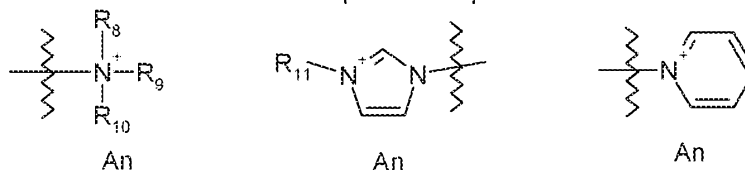


- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 , identiques ou différents, représentent un atome ou groupe choisi parmi :
 - hydrogène ;
 - halogène tel que le brome et le chlore,
 - hydroxy,
 - alkoxy en C_1-C_4 ,

- hydroxysulfonyl ($-\text{SO}_3\text{H}$) ou sulfonate ($-\text{SO}_3^-$, M^+), avec M^+ représentant un contre ion cationique en particulier un métal alcalin, alcalino terreux, ou ammonium tel que Na^+ ou K^+ ;
- alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, éventuellement substitué,
- 5 ○ $-\text{NR}_5\text{R}_6$ dans lequel R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome ou radical choisi parmi : i) hydrogène, ii) ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkylcarbonyl tel que methylcarbonyl ($-\text{COCH}_3$), iii) arylsulfonyl tel que phenylsulfonyl ($-\text{SO}_2\text{Ph}$), iv) Hét-ALK-C(O)- avec Hét représentant un groupe hétérocycloalkyl éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupes ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyl et ALK représente un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe hydroxy ou
- 10 (di)(hydroxy)($\text{C}_1\text{-C}_4$)(alkyl)amino Hét-ALK-C(O)- est tel que (piperidin-1-yl)acétyl,, 2-méthyl-2-(piperidin-1-yl)propanoyl, 2-(morpholin-4-yl)ethyl- β -alaninoyl, v) aryl éventuellement substitué, en particulier phényle éventuellement substitué par au moins un radical choisi parmi a) alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_6$, b) hydroxy, c) hydroxysulfonyl, d)
- 15 alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, e) carboxy ($-\text{COOH}$), f) ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkoxycarbonyl, g) amino, h) (di)($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkylamino, l'un des radicaux alkyle pouvant être substitué par un radical hydroxy ou hydroxysulfonyl $-\text{SO}_3\text{H}$, ou $-\text{OSO}_3\text{H}$. vi) aryl($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle éventuellement substitué en particulier benzyle éventuellement substitué par un groupement (di)($\text{C}_1\text{-C}_4$)(alkyl)amino,, viii) alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ éventuellement
- 20 substitué, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou par un ou plusieurs groupements comprenant au moins un hétéroatome, de préférence choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, CO, SO, SO_2 ou leurs combinaisons. ; lorsque ledit radical alkyl est substitué, celui-ci l'est par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi a) halogènes, de préférence par un ou
- 25 plusieurs atomes de chlore, b) hydroxy, c) ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkylcarbonylamino en particulier acylamino, d) hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons tels que tetrahydro-2H-pyran-4-amine, morpholino, pipéridino, ou pipérazino, e) (di)($\text{C}_1\text{-C}_4$)(alkyl)amino, f) hydroxysulfonyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkylamino, ou hydroxysulfonyloxy($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkylamino, g) (di)(hydroxy)($\text{C}_1\text{-C}_4$)(alkyl)amino, h) hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons tel que
- 30 imidazole, et i) formylamino ($-\text{NHCOH}$) ;
- groupe de formule (a) suivante : $-\text{N}(\text{R}_7)\text{-X}_1\text{-W}_1$ (a)
Formule (a) dans laquelle :
 R_7 représente un hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,
 X_1 représente un radical divalent choisi parmi alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ éventuellement
- 35 interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre, CO, SO, SO_2 , arylène tel que phénylène, ou leurs combinaisons. ; de préférence X_1 représente :
 - ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$)alkylène,
 - $-(\text{C}_1\text{-C}_{10})\text{alkylcarbonyl-}$,
 - 40 • $-\text{carbonyl}(\text{C}_1\text{-C}_{10})\text{alkyl-}$,
 - $-(\text{C}_1\text{-C}_{10})\text{alkylaminocarbonyl}(\text{C}_1\text{-C}_{10})\text{alkyl-}$,

- $-(C_1-C_{10})\text{alkylcarbonylamino}(C_1-C_{10})\text{alkyl}-$,
- $-\text{phenyl}(C_1-C_{10})\text{alkyl}-$,
- $-(C_1-C_{10})\text{alkylphenyl}-$, ou
- phénylène,

5 W_1 représente un radical cationique choisi parmi :



Avec R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en C_1-C_6 , un radical benzyle, un radical alkyl en C_1-C_6 sulfonate ; les radicaux R_8 et R_9 peuvent éventuellement former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent de l'azote et de préférence, un atome d'oxygène. ;

- n est un nombre entier valant de 1 à 3, de préférence n vaut 1 ou 2,

T_1 représente une chaîne hydrocarbonée divalente, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 20 atomes, de carbone éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, ou leur combinaisons choisis parmi oxygène, soufre, $N(R_b)$, $C(O)$, $-N^+(R_8)(R_9)-$ An, hétéroaryle éventuellement cationique et éventuellement substitué, tel que imidazolium, An avec R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 ; R_b représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (hydroxy)(C_1-C_4)alkyle, de préférence ladite chaîne hydrocarbonée est interrompue par un ou plusieurs groupes choisis parmi $N(R_b)$, $C(O)$, et leur combinaison tel que $-C(O)-N(R_b)-$ ou $-N(R_b)-C(O)-$, et $-N^+(R_8)(R_9)-$ An. An est un contre-ion anionique, organique ou inorganique, assurant l'électroneutralité des colorants de formule (I) et (II) ;

- étant la partie de la liaison qui est reliée au reste de la molécule ; et

(b) un ou plusieurs colorants fluorescents directs, cationiques et sont choisis parmi les colorants cationiques styryles ou hémicyanines ;

30 étant entendu que :

- le ou les colorants anthraquinones de formule (I) comportent au moins un radical R_1 , R_3 , ou R_4 , différent d'un atome d'hydrogène et le ou les colorants anthraquinones de formule (II) comportent au moins un radical R'_1 , R'_2 , R'_3 ou R'_4 différent d'un atome d'hydrogène ;

35 - (a) le ou les colorants anthraquinones de formule (I) ou (II) et (b) le ou les colorants fluorescents sont appliqués sur lesdites fibres kératiniques de manière conjointe ou séquentielle ; et

- lorsque les composés de formule (I) ou (II) sont cationiques et comprennent un groupe sulfonate, alors M^+ et An peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité de ladite molécule.

2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont des colorants qui absorbent la lumière dans la gamme des bleus-violet, de préférence bleus.

3. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont des colorants de formule (I) et n vaut 0 ou 1, de préférence les substituants R_1 , R_2 , R_3 , et R_4 , se trouvent en positions 1, 4, 5 et 8.

4. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont des colorants de formule (I) et R_1 et R_3 représentant un atome ou groupe choisi parmi i) hydroxy, ii) arylamino ou aryl(C_1-C_6)alkylamino avec le groupe aryle représentant un groupe aryle éventuellement substitué, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi (C_1-C_4)alkyle, carboxy, (C_1-C_4)alkoxycarbonyl, (di)(hydroxy)(C_1-C_4)alkylamino, tri(C_1-C_4)alkylammonium, (C_1-C_4)alkoxy, (di)hydroxysulfonyloxy(C_1-C_4)alkylamino, hydroxysulfonyl, iii) (di)(hydroxy)(C_1-C_6)alkylamino, iv) (di)(C_1-C_4)alkylamino(C_1-C_6)alkylamino, v) (C_1-C_4)alkylcarbonylamino(C_1-C_6)alkylamino, vi) arylsulfonylamino avec le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué, de préférence aryle représente un groupe phényle, vii) (di)halogéno(C_1-C_4)alkylamino, viii) (di)(hydroxy)(C_1-C_4)alkoxy(C_1-C_4)alkylamino, ix) (di)tri(C_1-C_4)alkylammonium(C_1-C_6)alkylamino, x) hétérocycloalkyl(C_1-C_6)alkylamino, hétérocycloalkyl(C_1-C_4)alkylcarbonylamino, hétérocycloalkyl(C_1-C_4)alkylamino(C_1-C_4)alkylcarbonylamino ou hétérocycloalkyl(C_1-C_4)alkylcarbonylamino(C_1-C_6)alkylamino ledit hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4)alkyle ou benzyle, xi) halogéno(C_1-C_4)alkylcarbonylamino(C_1-C_6)alkylamino, xii) hydroxysulfonyl, xiii) halogéno tel que chlore, xiv) hétéroaryl(C_1-C_6)alkylamino ledit hétéroaryle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4)alkyle, xv) hétéroaryl(C_1-C_4)alkylcarbonylamino(C_1-C_6)alkylamino ledit hétéroaryle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4)alkyle, xvi) $R'R''N$ - avec R' et R'' , identiques ou différents, représentant un groupe (halogéno)(C_1-C_4)alkylcarbonylamino(C_1-C_6)alkyl, un groupe (halogéno)(C_1-C_4)alkylaminocarbonyl (C_1-C_6)alkyl, (halogéno)(C_1-C_4)alkylcarbonyl, carboxy(C_1-C_6)alkyl le groupe alkyl pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes amino ou hydroxy, polyhydroxy(C_1-C_6)alkyl, xvii) (C_1-C_6)alkylaminocarbonylamino(C_1-C_6)alkylamino, xviii) formylamino(C_1-C_6)alkylamino, xix) (hydroxy)(C_1-C_6)alkylamino(C_1-C_6)alkylamino, xix) hydroxysulfonyl(C_1-C_6)alkylamino(C_1-C_6)alkylamino, xx) sulfonate(C_1-C_6)alkyl(di(C_1-C_4)alkyl)amomium(C_1-C_6)alkylamino, xxi) hydroxysulfonyl(C_1-C_6)alkoxy(C_1-C_6)alkylamino, xxi) hétéroaryl(C_1-C_4)alkylcarbonylamino

ledit hétéroaryle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, xxii) hétérocycloalkyl(C₁-C₄)alkylcarbonylamino le dit hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle ou benzyle, xxiii) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino(C₁-C₆)alkylamino le groupe (C₁-C₆)alkyl pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, xxiv) hétérocycloalkylamino(C₁-C₆)alkylamino ou hétérocycloalkylamino le dit hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle ou benzyle, xxv) hétéroarylalkylamino(C₁-C₆)alkylamino ou hétéroarylalkylamino le dit hétéroaryle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle, xxvi) tri(C₁-C₆)alkylamomium(C₁-C₆)alkylamino, xxvii) (C₁-C₄)alkoxycarbonyl(C₁-C₆)alkyl(di(C₁-C₄)alkyl)amomium(C₁-C₆)alkylamino, xxviii) carboxylate(C₁-C₆)alkyl(di(C₁-C₄)alkyl)amomium(C₁-C₆)alkylamino, xxix) carboxy(C₁-C₆)alkylamino(C₁-C₆)alkylamino, xxx) aryl(C₁-C₄)alkyl(di(C₁-C₄)alkyl)ammonium(C₁-C₆)alkylamino, xxxi) sulfonique SO₃H ou sulfonate SO₃⁻, M⁺ avec M⁺ représentant un contre ion cationique, xxxii) (C₁-C₆)alkyle, xxxiii) hydroxysulfonyl(C₁-C₄)amino, xxxiv) phenylsulfonylamino.

5. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont des colorants de formule (I) et R₂ et R₄, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe tel que définis précédemment pour R₁ et R₃ i) à xxxii) dans la revendication précédente:

- Hydroxy,
- (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino,
- (C₁-C₄)alkoxy, hétérocycloalkyl(C₁-C₆)alkylamino le dit hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle ou benzyle,
- arylamino ou aryl(C₁-C₆)alkylamino avec le groupe aryle représentant un groupe aryle éventuellement substitué, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi (C₁-C₄)alkyle, (di)(hydroxy)(C₁-C₄)(alkyl)amino, (C₁-C₄)alkoxy, tri(C₁-C₄)alkylammonium,
- aryl(C₁-C₄)alkyl(di(C₁-C₄)alkyl)ammonium(C₁-C₆)alkylamino,
- (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino(C₁-C₆)alkylamino, et
- hydroxy(C₁-C₄)(alkyl)amino(C₁-C₆)alkylamino.

6. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont des colorants de formule (I) et R₂ et R₄ représentant un atome d'hydrogène.

7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont des colorants de formule (I) avec R_2 et R_3 représentent un atome d'hydrogène, et R_1 et R_4 , se trouvent de préférence en position 8 et 4 respectivement, et R_1 et R_4 , sont tels que définis dans la revendication 1, en particulier

5 représentent un atome groupe tel que définis précédemment pour R_1 et R_3 i) à xxxii) dans la revendication 4, de préférence R_1 et R_4 sont choisis parmi :

- halogène tel que chlore,
- (di)(C_1 - C_4)(alkyl)amino,
- (C_1 - C_4)alkylcarbonylamino,
- 10 - hétérocycloalkyl(C_1 - C_6)alkylamino, hétérocycloalkyl(C_1 - C_4)alkylcarbonylamino ou hétérocycloalkyl(C_1 - C_4)alkylamino(C_1 - C_4)alkylcarbonylamino, ledit hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C_1 - C_4)alkyle ou benzyle,
- tri(C_1 - C_4)alkylammonium(C_1 - C_6)alkylamino,
- 15 - arylamino ou aryl(C_1 - C_6)alkylamino avec le groupe aryle représentant un groupe aryle éventuellement substitué, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi (C_1 - C_4)alkyle, (di)(hydroxy)(C_1 - C_4)(alkyl)amino, (C_1 - C_4)alkoxy, tri(C_1 - C_4)alkylammonium,
- (di)(C_1 - C_4)(alkyl)amino(C_1 - C_6)alkylamino, et
- 20 - (C_1 - C_4)alkylcarbonylamino(C_1 - C_6)alkylamino.

8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont des colorants de formule (I) et R_3 et R_4 représentant un atome d'hydrogène, et R_1 et R_2 , se trouvent de préférence en position 8 et 1

25 respectivement, et R_1 et R_2 , sont tels que définis dans la revendication 1, en particulier représentent un atome ou groupe tel que définis précédemment pour R_1 et R_3 i) à xxxii) dans la revendication 4, de préférence R_1 et R_2 sont choisis parmi :

- (di)(hydroxy)(C_1 - C_4)(alkyl)amino,
- (di)(hydroxy)(C_1 - C_4)(alkyl)amino(C_1 - C_6)alkylamino,
- 30 - tri(C_1 - C_6)alkylammonium(C_1 - C_6)alkylammonium;
- tri(C_1 - C_6)alkylammonium(C_1 - C_6)alkylamino
- hétérocycloalkyl(C_1 - C_6)alkylamino, le dit hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C_1 - C_4) alkyle ou benzyle et
- 35 - arylamino ou aryl(C_1 - C_6)alkylamino avec le groupe aryle représentant un groupe aryle éventuellement substitué, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi (C_1 - C_4)alkyle, (di)(hydroxy)(C_1 - C_4)(alkyl)amino, (C_1 - C_4)alkoxy, tri(C_1 - C_4)alkylammonium.

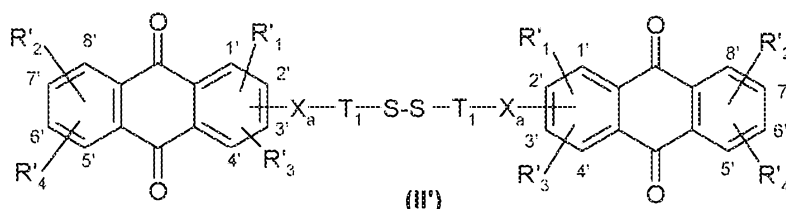
9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le ou les colorants anthraquinone de formule (I) et/ou (II) sont des colorants de formule (I) avec R_1 et

40

R_3 représentant un atome d'hydrogène, et n vaut 2, R_2 et R_4 , se trouvent de préférence en position 1, 2 et 4 respectivement, et R_2 et R_4 , sont tels que définis dans la revendication 1, en particulier représentent un atome ou groupe tel que définis précédemment pour R_1 et R_3 i) à xxxii) dans la revendication 4, de préférence R_2 et R_4 sont choisis parmi :

- 5 - (C_1-C_6) alkyle,
- $(di)(hydroxy)(C_1-C_4)(alkyl)amino$,
- SO_3H , ou SO_3M^+ ,
- $(di)(hydroxy)(C_1-C_4)(alkyl)amino(C_1-C_6)alkylamino$,
- $tri(C_1-C_4)alkylammonium(C_1-C_6)alkylamino$, et
- 10 - hétérocycloalkyl(C_1-C_6)alkylamino, ledit hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement cationique et/ou substitué notamment par un ou plusieurs groupes (C_1-C_4) alkyle ou benzyle,
- arylamino ou aryl(C_1-C_6)alkylamino avec le groupe aryle représentant un groupe aryle éventuellement substitué, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par
- 15 un ou plusieurs groupes choisis parmi (C_1-C_4) alkyle, $(di)(hydroxy)(C_1-C_4)(alkyl)amino$, $(C_1-C_4)alkoxy$, $tri(C_1-C_4)alkylammonium$.

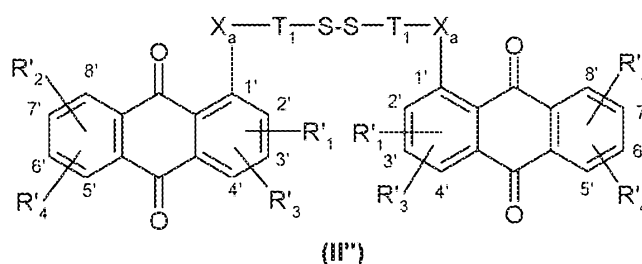
10. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont des colorants de formule de formule (II') :



Avec R'_1 , R'_2 , R'_3 , et R'_4 , T_1 et X_a tels que définis dans la revendication 1, X_a , représente de préférence un $N(R_a)$ et particulièrement NH , plus particulièrement R'_2 et R'_4 représentent un atome d'hydrogène et R'_1 et R'_3 sont en particulier tels que définis dans la revendication 4 pour R_1 et R_3 i) à xxxii), de préférence R'_3 , et R'_4 , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi (C_1-C_6) alkyle, et $(di)(hydroxy)(C_1-C_4)(alkyl)amino$; de préférence T_1 représente une chaîne hydrocarbonée divalente, linéaire, saturée comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 10 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un ou plusieurs groupes, choisis parmi $N(R_b)$, $C(O)$, $-N^+(R_8)(R_9)-$ An, hétéroaryle cationique tel que imidazolium, An ou leur combinaisons, avec R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 ; R_b représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, de préférence ladite chaîne hydrocarbonée est interrompue par un ou plusieurs groupes choisis parmi $-N^+(R_8)(R_9)-$ An, $N(R_b)$, $C(O)$, et leur combinaison tel que $-C(O)-N(R_b)-$ ou $-N(R_b)-C(O)-$, $N^+(R_8)(R_9)-$ An ; plus préférentiellement T_1 représente un groupe divalent $-(CH_2)_n-T_a-(CH_2)_m-T_b-(CH_2)_p-$ avec T_a , et T_b , identiques ou différents, représentent une liaison, ou un groupe choisi parmi $N(R_b)$,

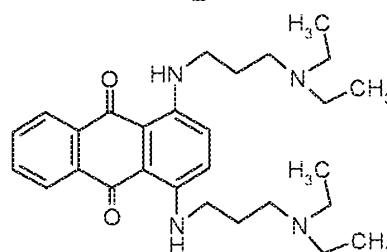
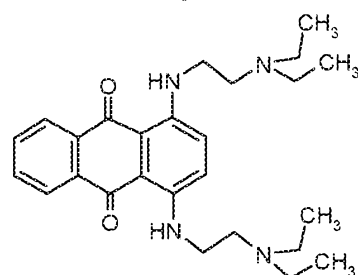
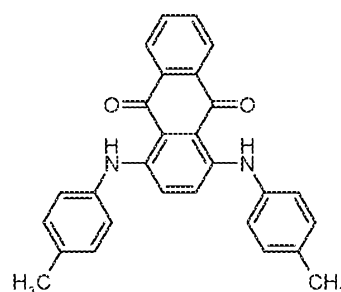
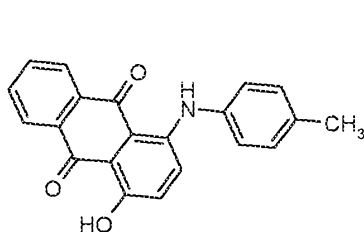
C(O), $-N^+(R_8)(R_9)-$ An, hétéroaryle cationique tel que imidazolium, An ou leur combinaisons, avec R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 ; R_b représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, de préférence $-N^+(R_8)(R_9)-$ An, $-C(O)-N(R_b)-$ ou $-N(R_b)-C(O)-$, n, m et p, identiques ou différents, représentent un nombre entier compris inclusivement entre 1 et 10, avec la somme $n+m+p$ compris inclusivement entre 1 et 20, de préférence entre 2 et 10 ; préférentiellement les groupes R'_1 , et R'_3 se trouvent en position 2' et 4', et R'_2 et R'_4 se trouvent en position 5' et 8'.

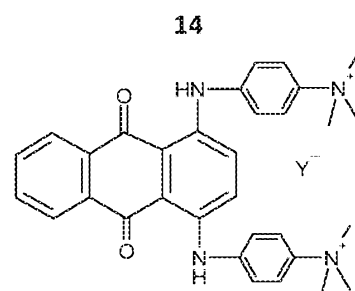
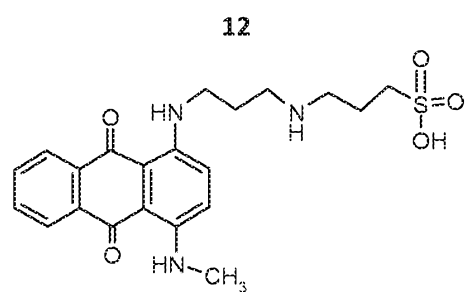
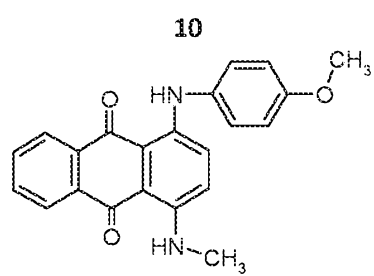
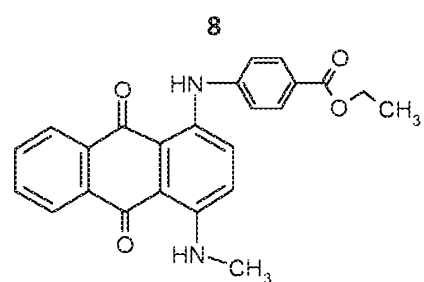
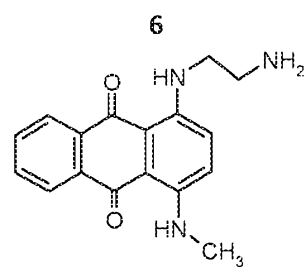
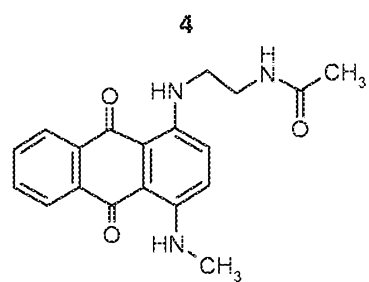
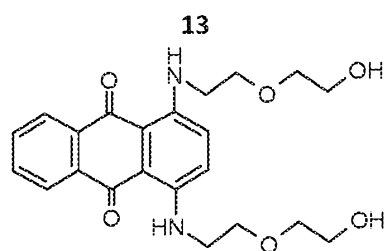
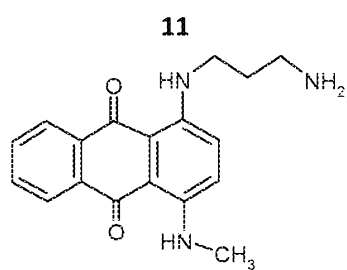
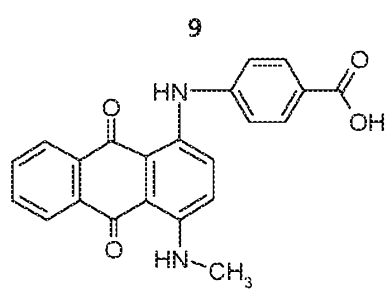
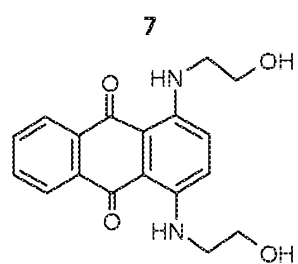
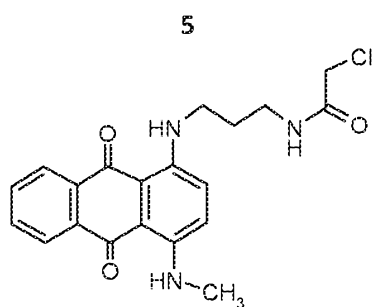
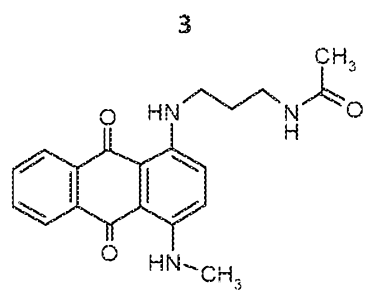
11. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont des colorants de formule de formule (II') :

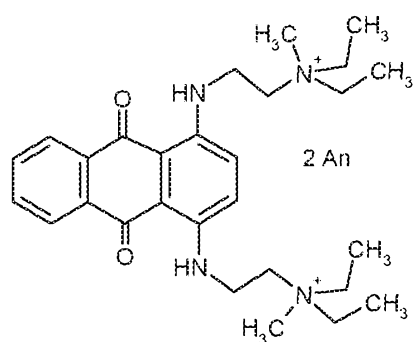
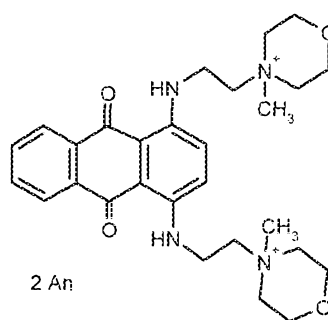
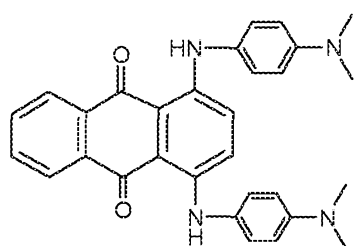
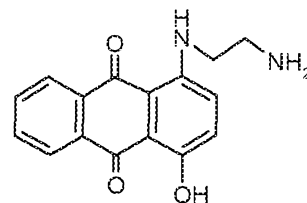
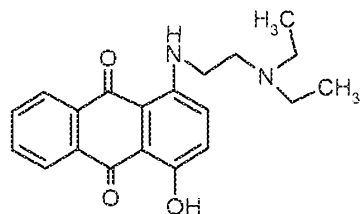
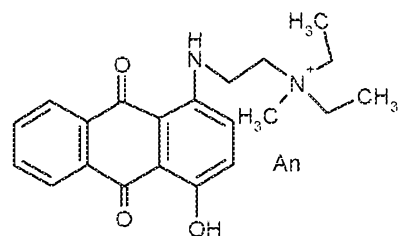
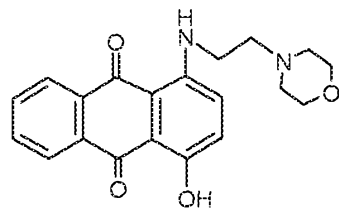
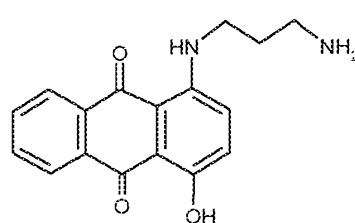
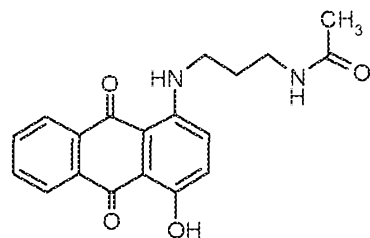
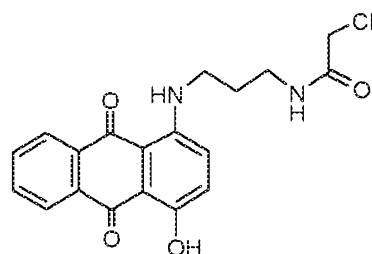


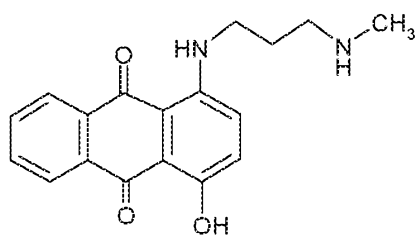
Formule (II') dans laquelle R'_1 , R'_2 , R'_3 , et R'_4 , T_1 et X_a tels que définis dans la revendication précédente pour (II').

12. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel (a) le ou les colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II) sont choisis parmi les composés suivants, leurs isomères optiques, leurs isomères géométriques, leurs tautomères, leurs solvates et leurs mélanges :

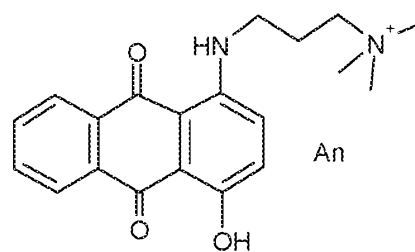




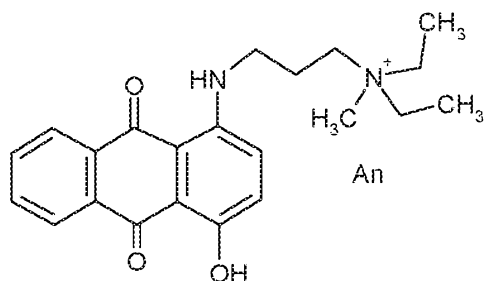
15**16****17****18****19****20****21****22****23****24****25****26**



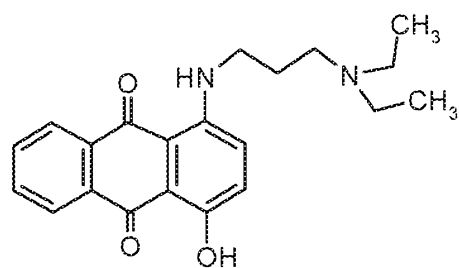
27



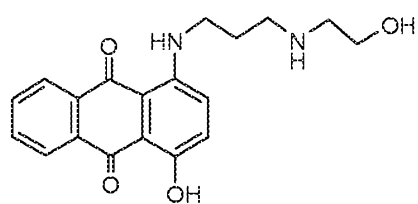
28



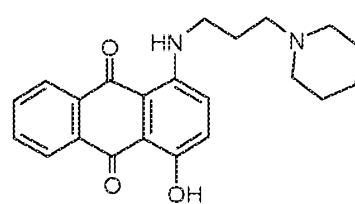
29



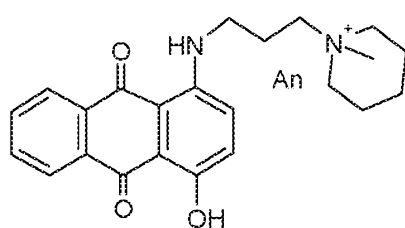
30



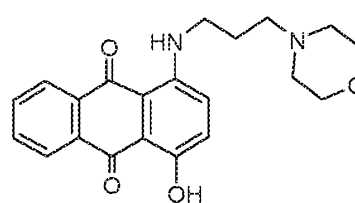
31



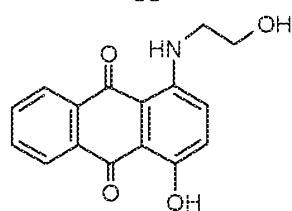
32



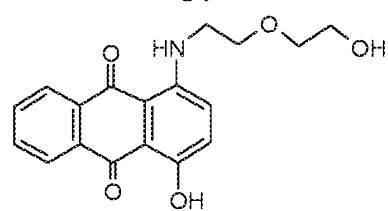
33



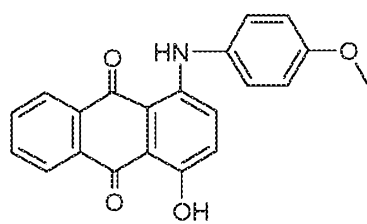
34



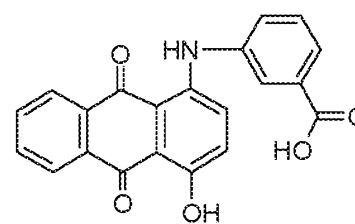
35



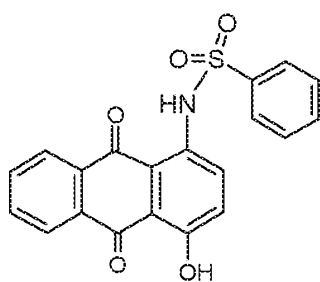
36



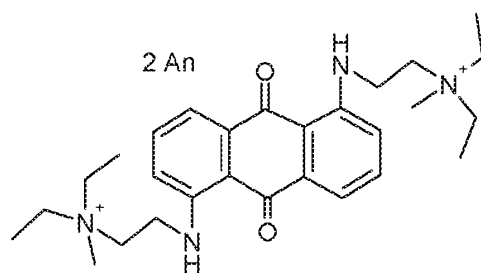
37



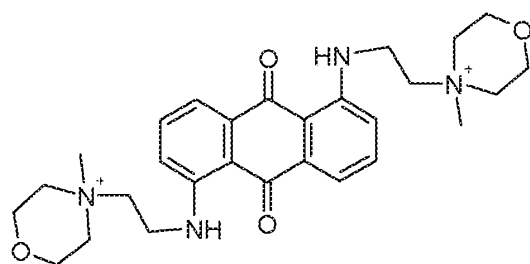
38



39

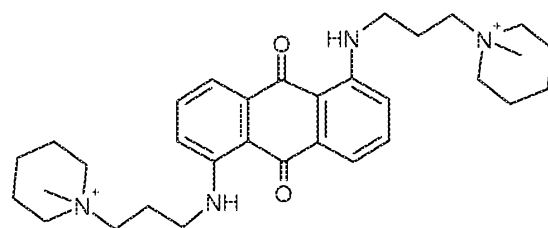


40



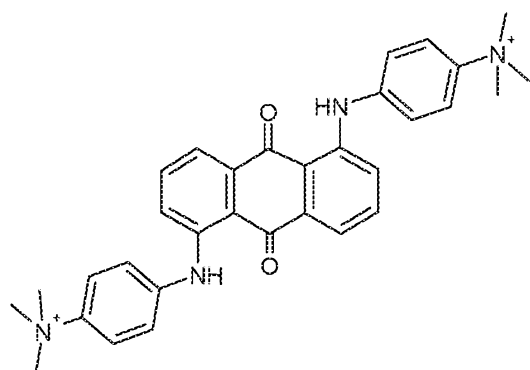
2An

41



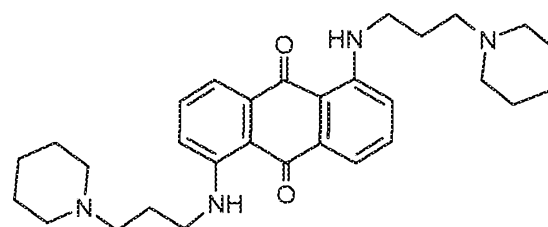
2An

42

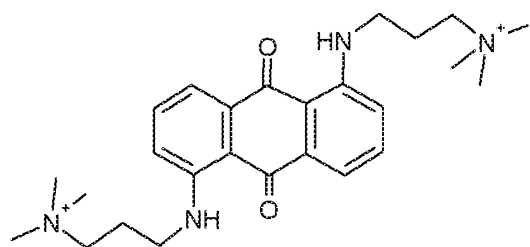


2An

43

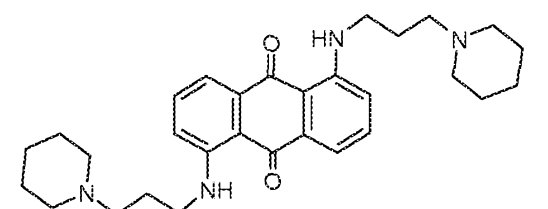


44

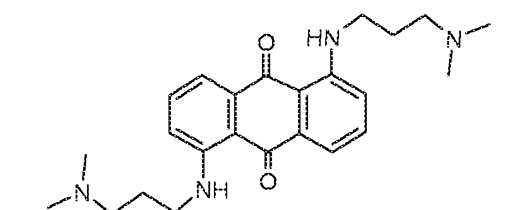


2An

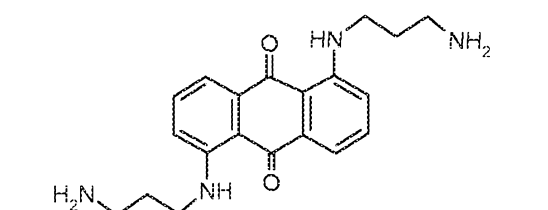
45



46



47



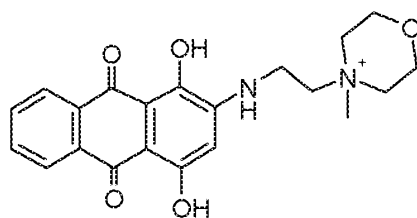
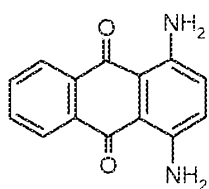
48

C1CCNCC1Nc2c3c(c4ccccc4C(=O)c5ccccc5C2=O)NCCN3CN(C)c1ccc(NC(=O)c2ccc3c(c2)C(=O)Nc4ccc(N(C)C)cc4)cc3CN(C)CCNC(=O)c1ccc2c(c1)c(=O)c3ccccc3c2NCCN(C)CO=C1C(=O)c2cc(NCCN3CCOCC3)c3cc(NCCN4CCOCC4)ccc3c21CC(=O)NCCCNc1ccc2c3c(c1)c(=O)c4ccc(NCCCNC(=O)C)cc4c(=O)c3cc2O=C1C(=O)c2cc(NCCN3CCOCC3)ccc2C(=O)c3cc(NCCN4CCOCC4)ccc13NCCNC1=CC=C2C(=O)C(=O)C3=CC=CC=C3N(CCN)C2=C1C[N+](C)(C)CCCNc1ccc2c(=O)c3ccccc3c(=O)c2cc1NCC[N+](C)(C)C

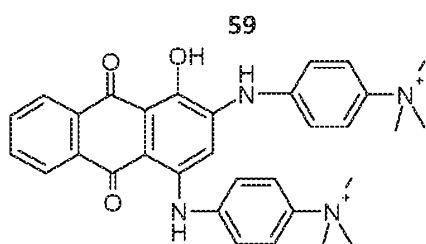
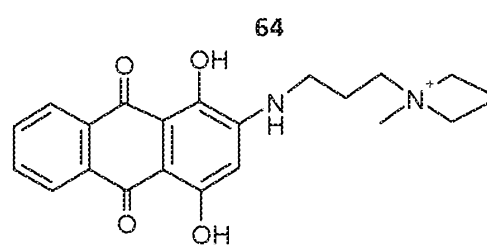
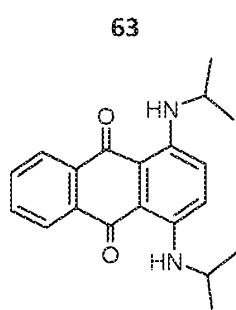
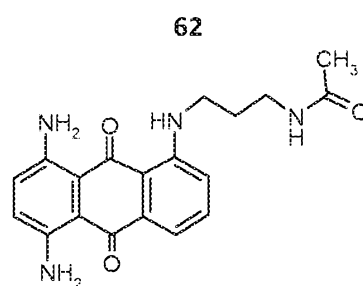
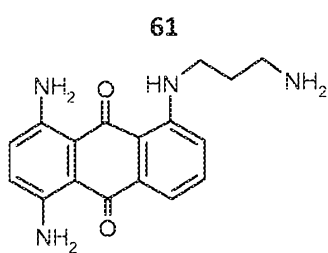
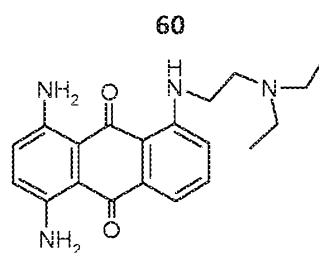
56

CN1CC[N+]2(C)CCOCC2CC1NC3C(=O)c4ccccc4C(=O)c5ccccc35

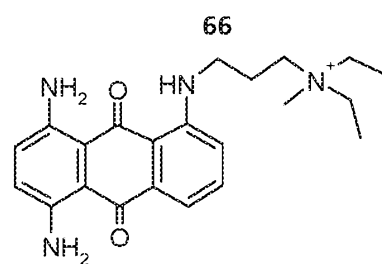
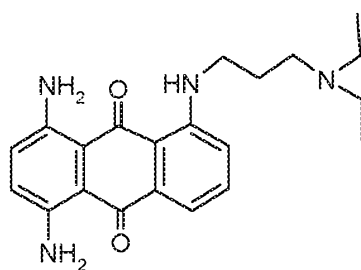
58



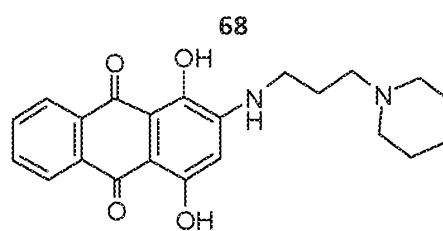
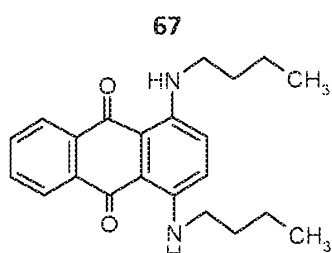
An


$$2A_n$$


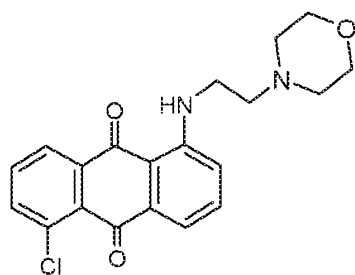
An



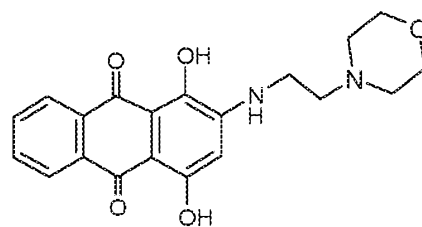
An



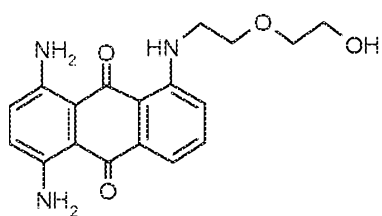
70



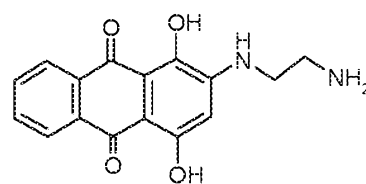
71



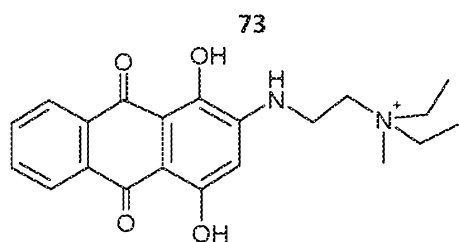
72



73

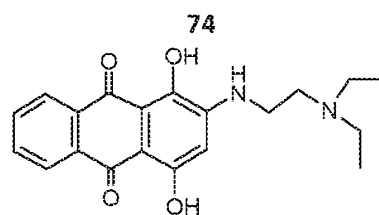


74



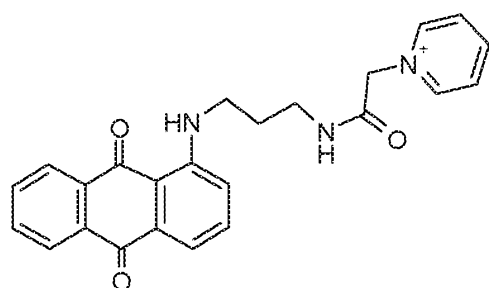
75

An



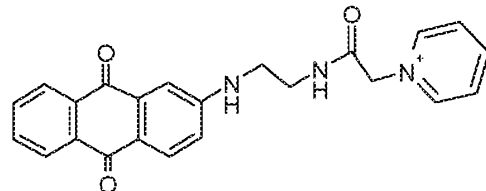
76

An

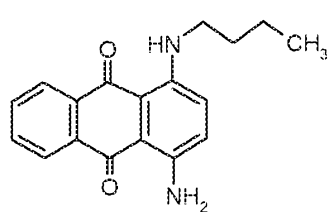


77

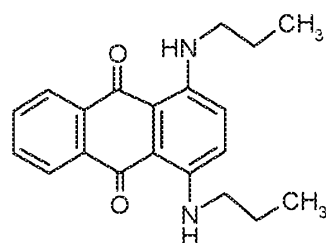
An



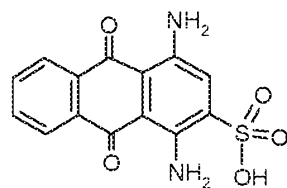
78



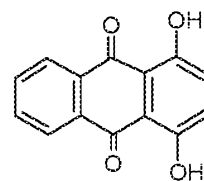
79



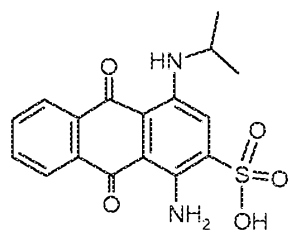
80



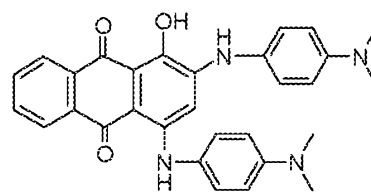
81



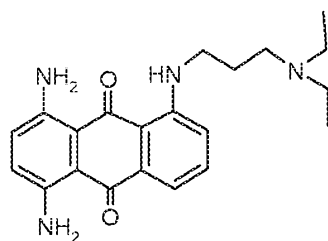
82



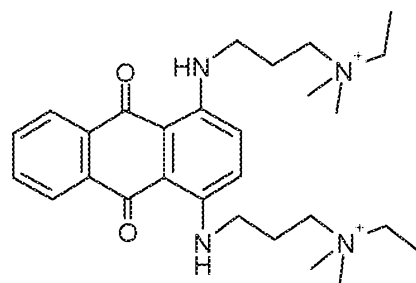
83



84

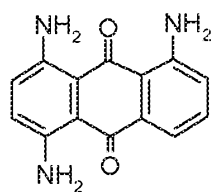


85

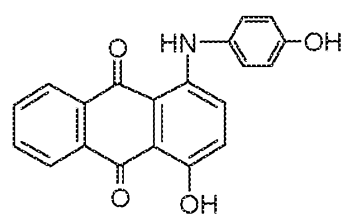


2An

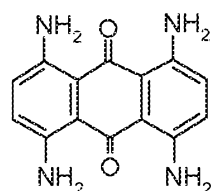
86



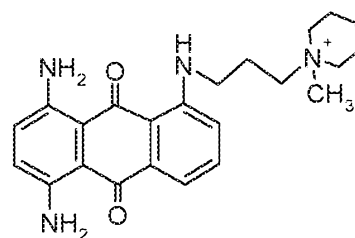
87



88

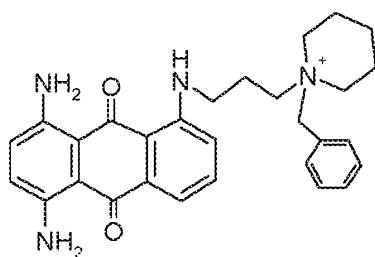


89



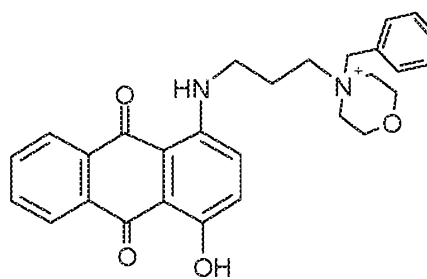
An

90



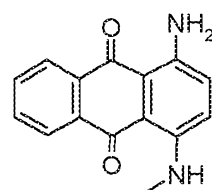
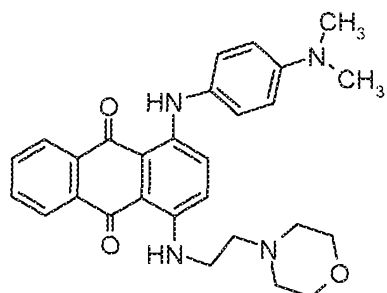
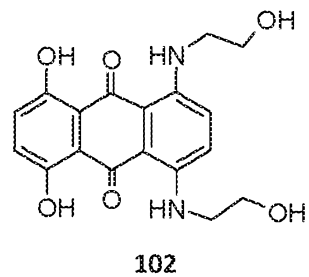
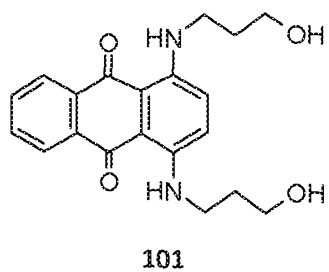
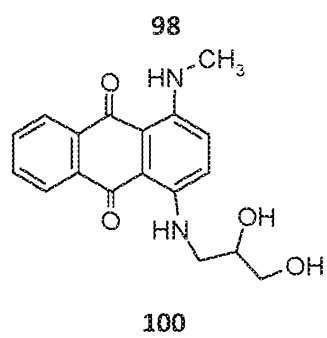
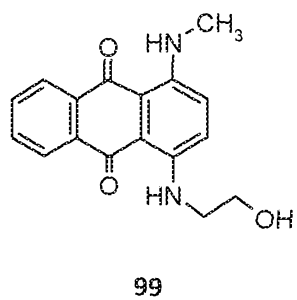
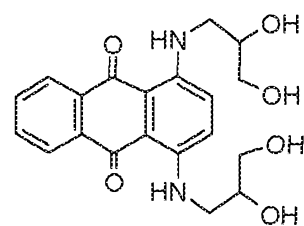
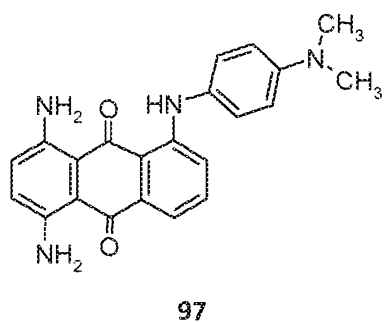
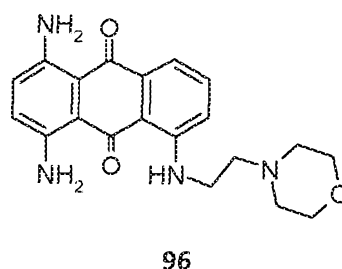
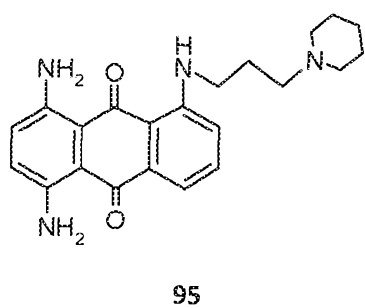
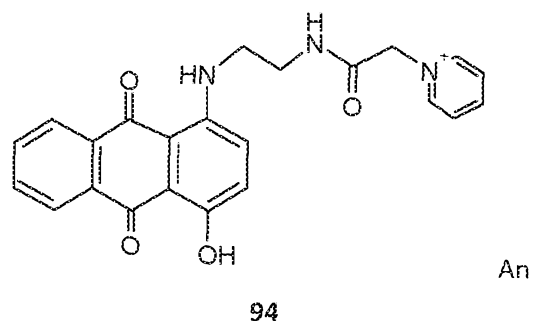
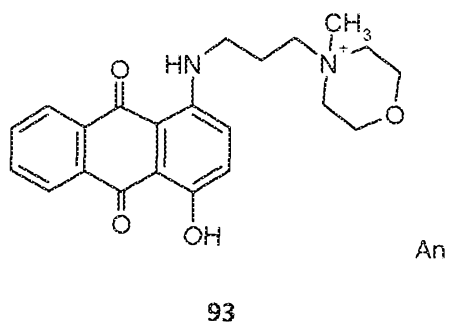
An

91

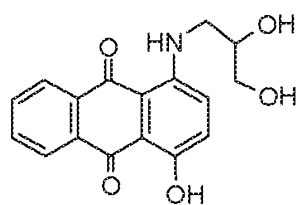


An

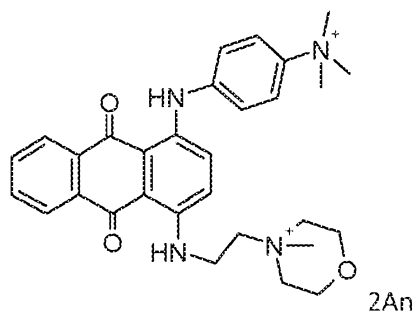
92



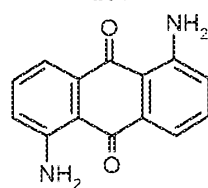
103



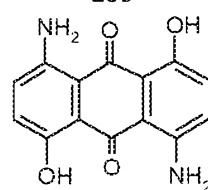
105



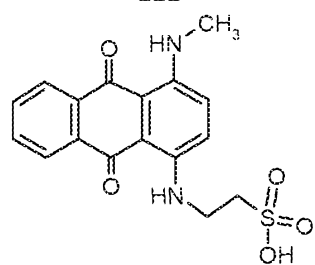
107



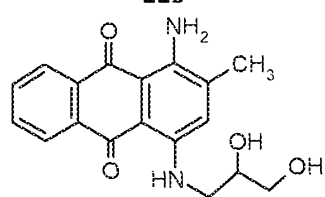
109



111

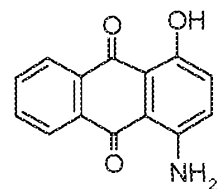


113

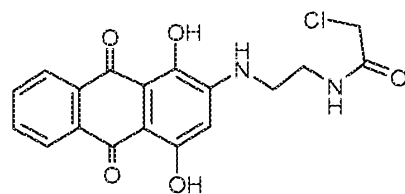


115

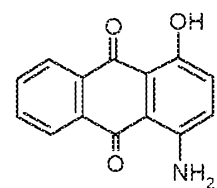
104



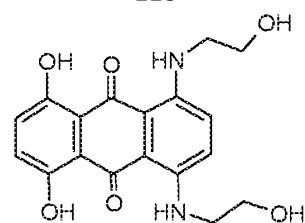
106



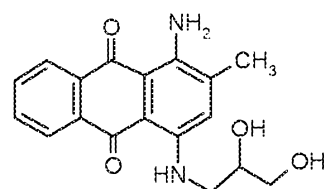
108



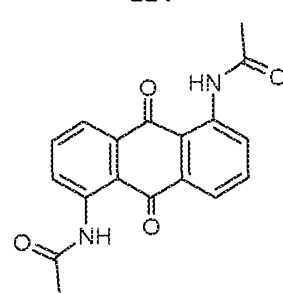
110



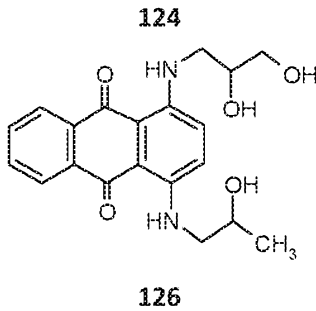
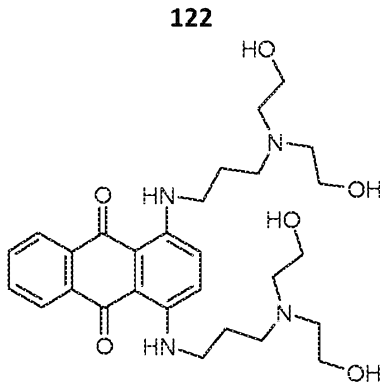
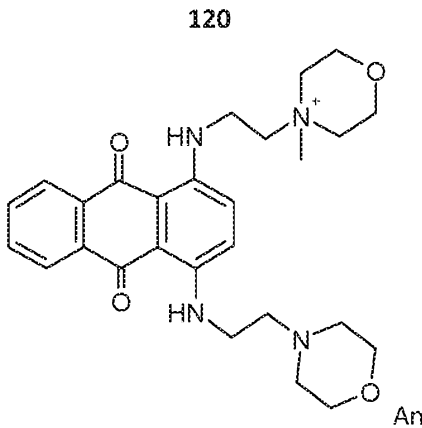
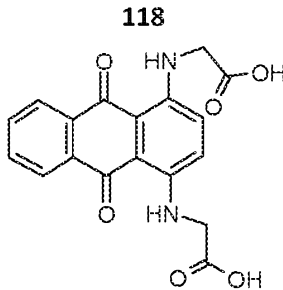
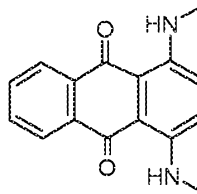
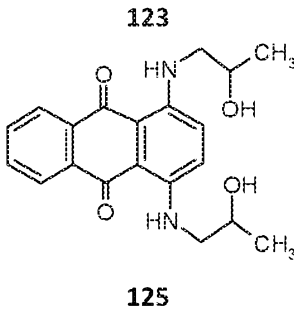
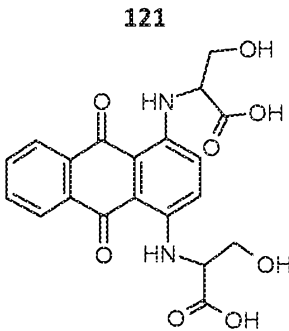
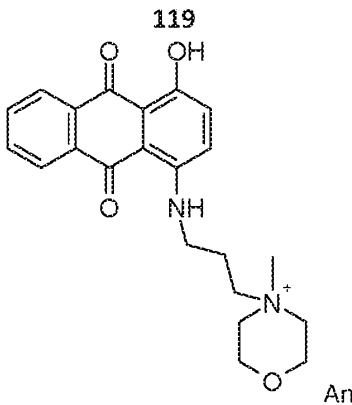
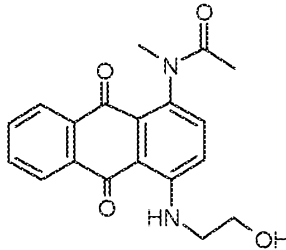
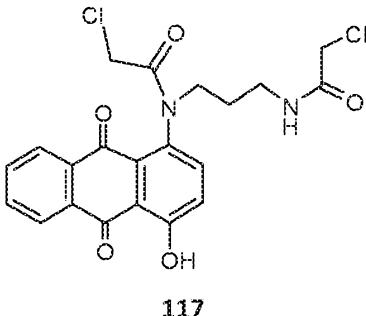
112

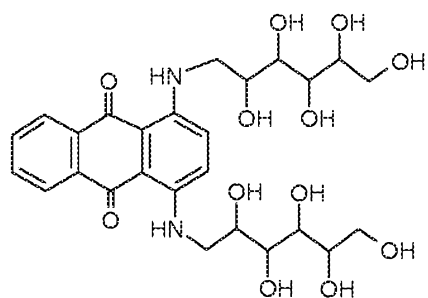


114

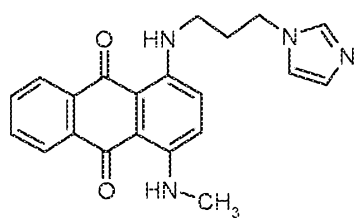


116

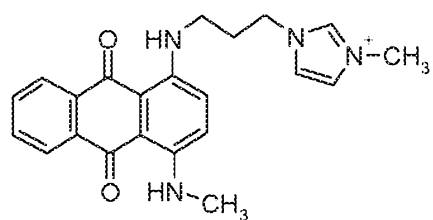




127

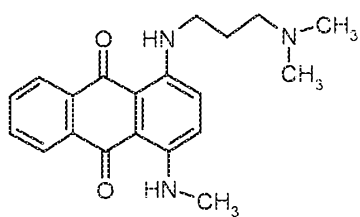


128

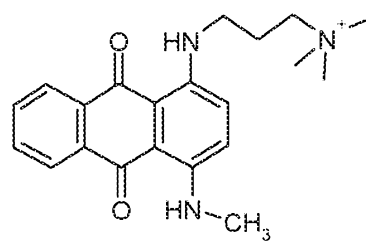


An

129

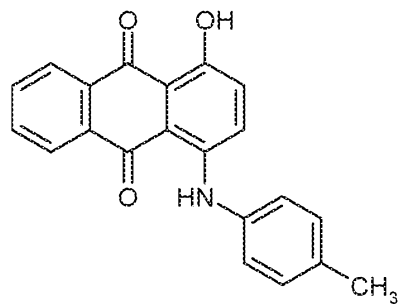


130

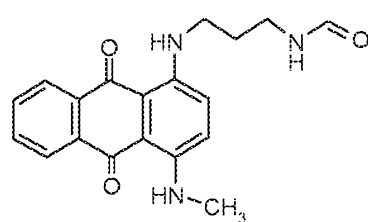


An

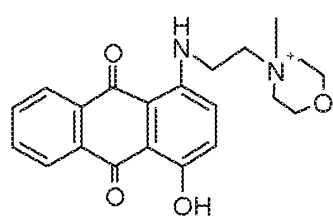
131



132



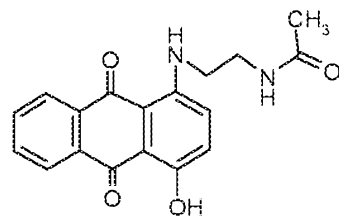
133



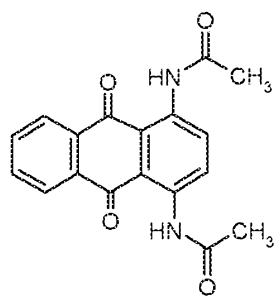
An

135

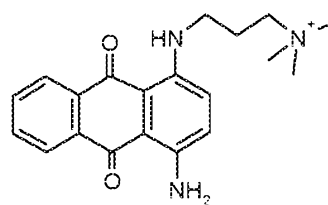
134



136

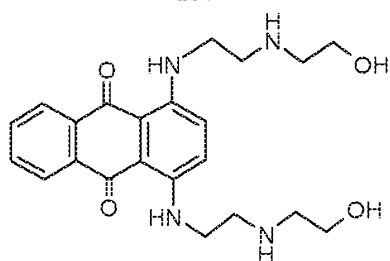


137

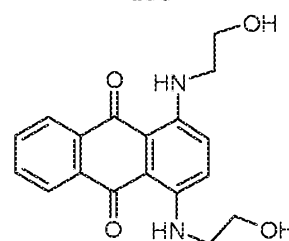


An

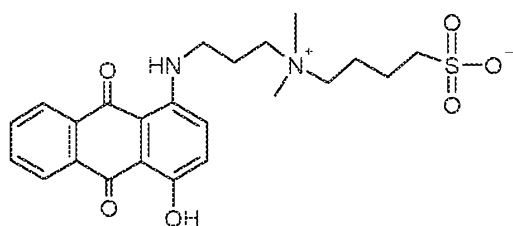
138



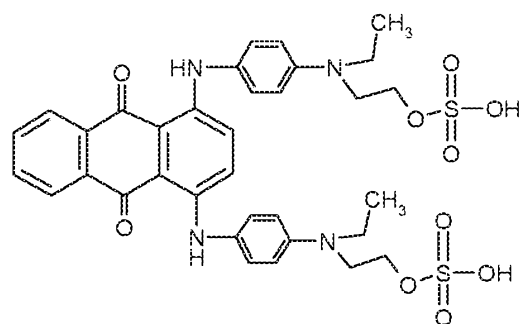
139



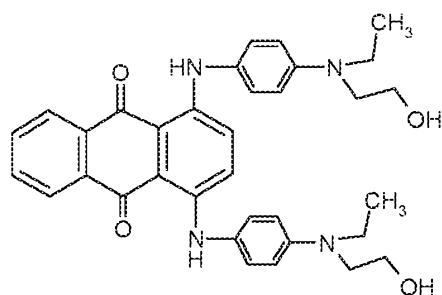
140



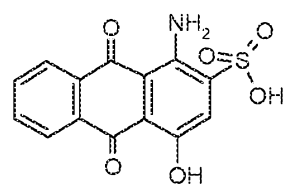
141



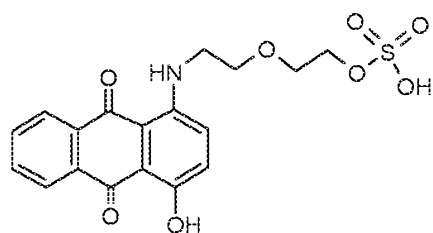
142



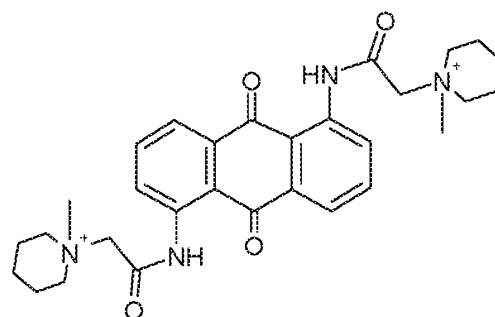
143



144

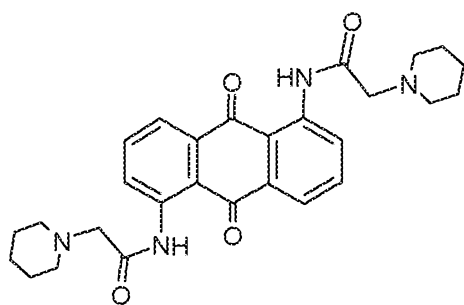


145

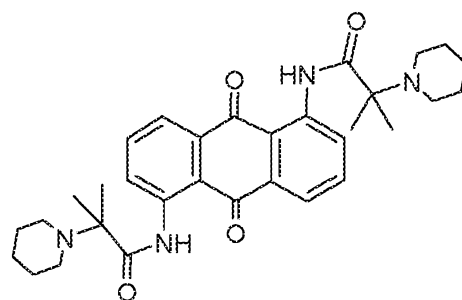


An

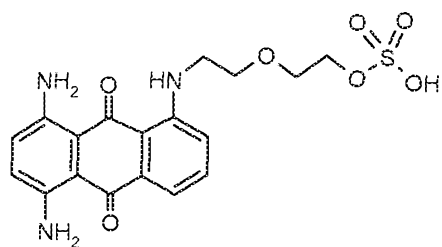
146



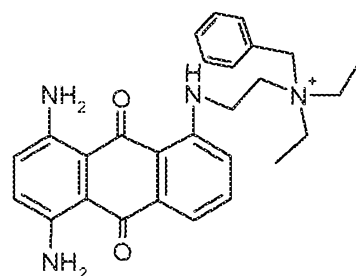
147



148

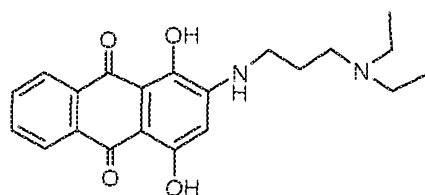


149



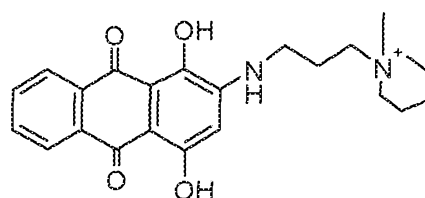
An

150

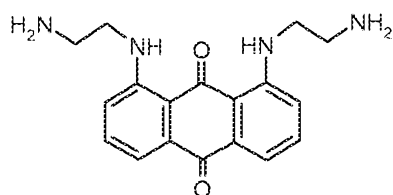


An

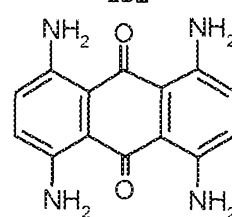
151



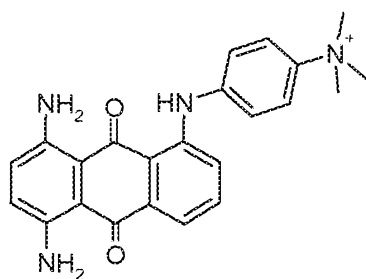
152



153

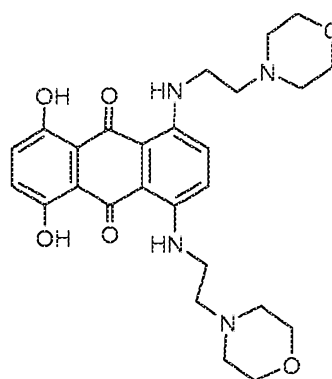


154

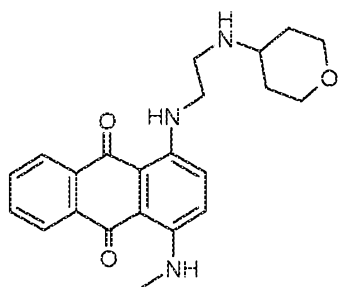
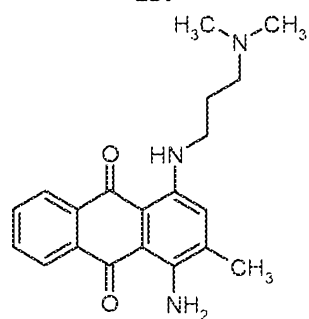
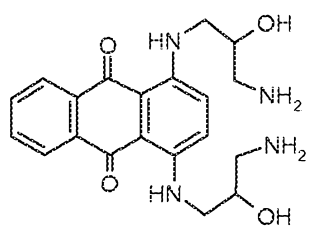
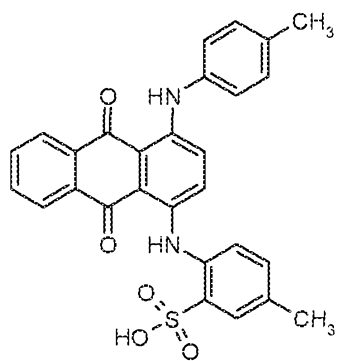
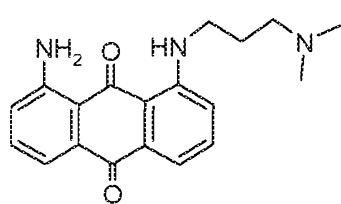
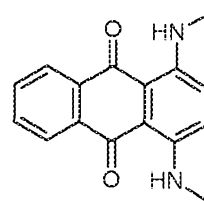
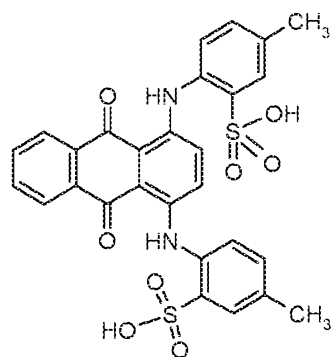
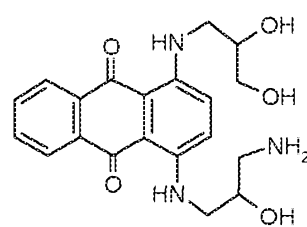
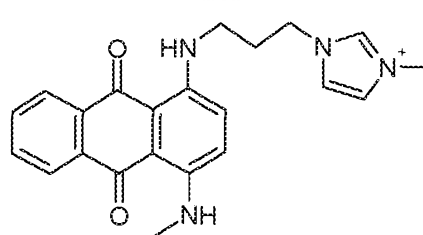


An

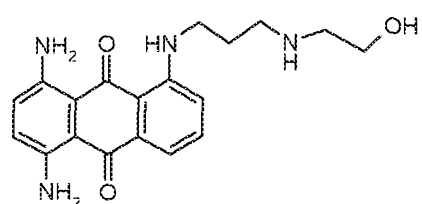
155

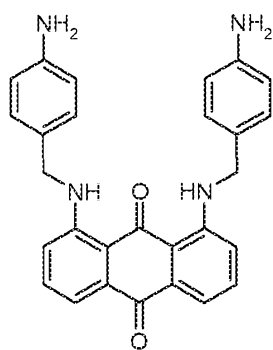
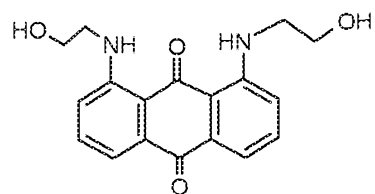
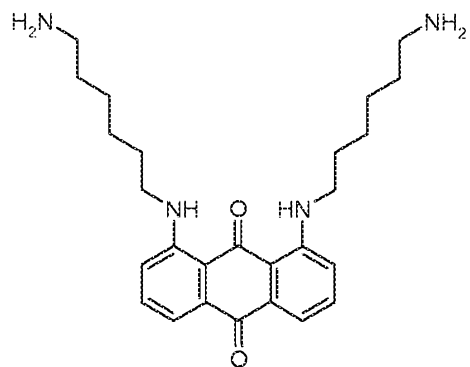
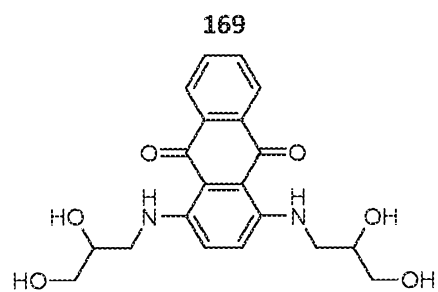
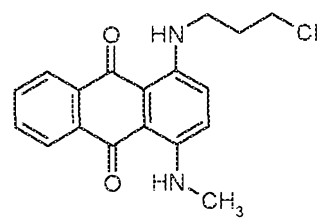
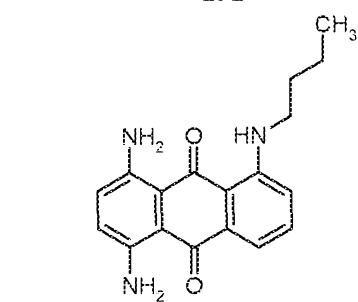
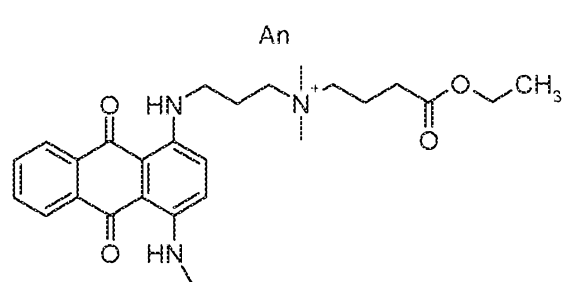


156

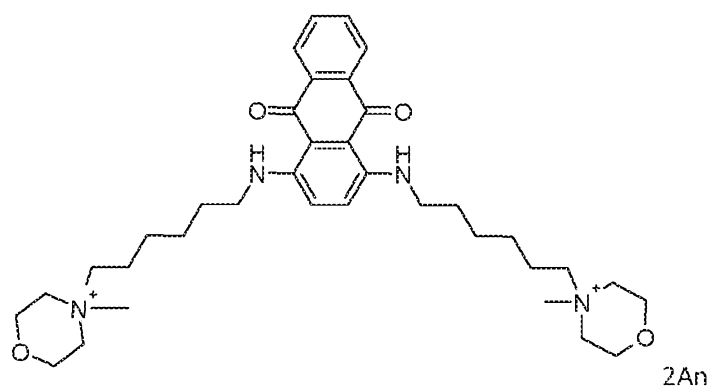
**157****159****161****163****165****158****160****162**

An

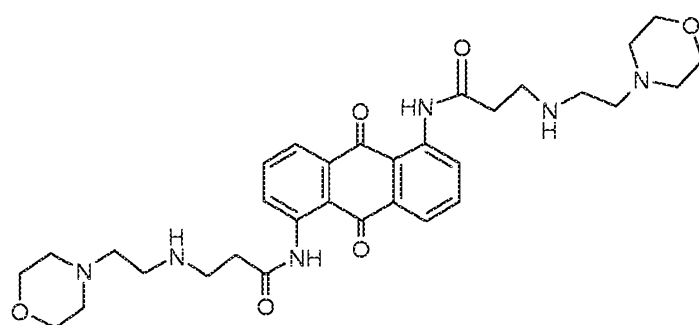
164**166**

**167****168****170****171****172****173****174**

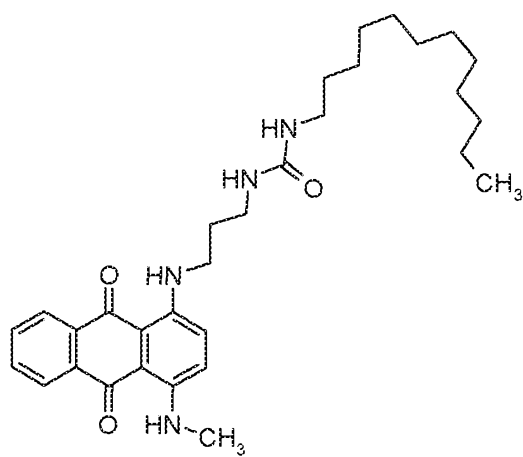
94



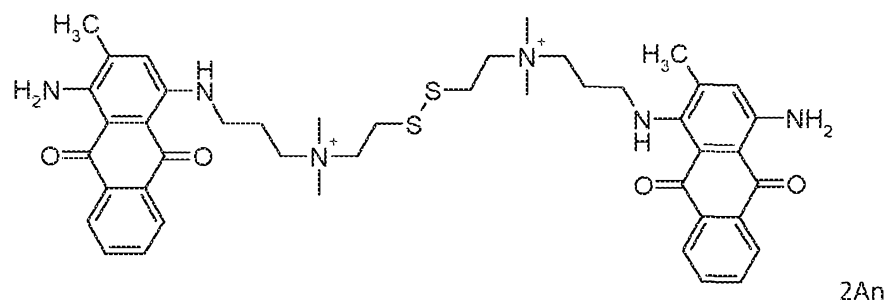
175



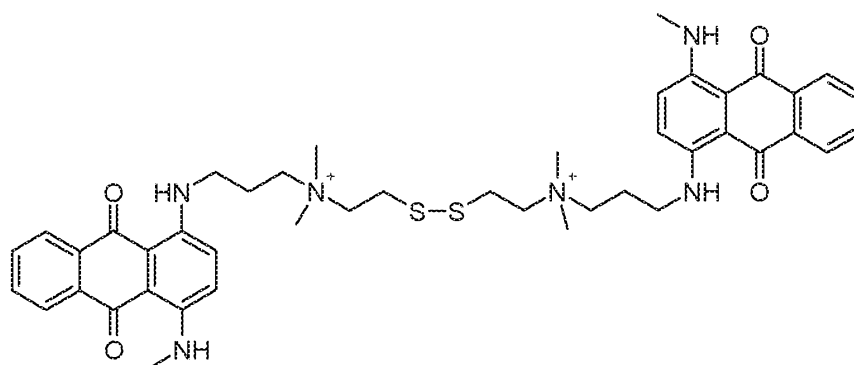
176



177

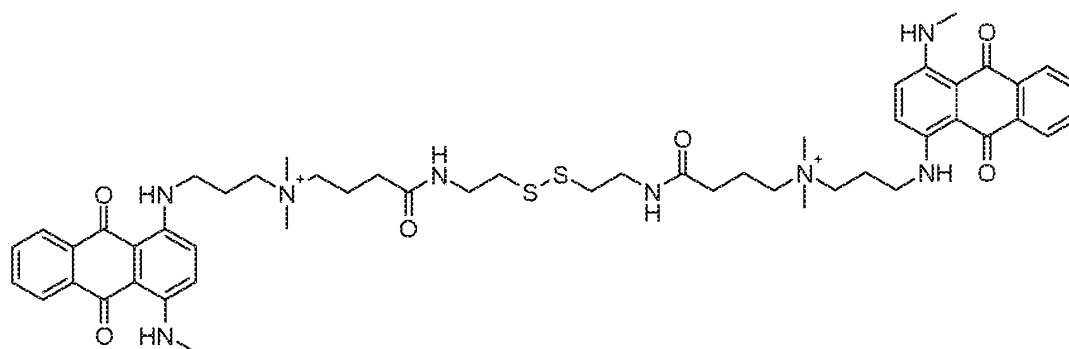


178



179

2An

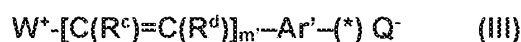


180

Avec **An**, identique ou différent, représentant un contre ion anionique tel que défini précédemment, de préférence choisi parmi mésylate, tosylate, et halogénure tel que Cl^- et I^- .

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel (b) le ou les colorants fluorescents sont des colorants qui absorbent la lumière dans la gamme du jaune, orange et rouge, de préférence dans la longueur d'onde d'absorption λ_{abs} inclusivement entre 400 nm et 500 nm.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel (b) le ou les colorants fluorescents sont des colorants qui portent au moins un chromophore cationique choisis parmi les formules (III) et (IV) : ci-dessous:



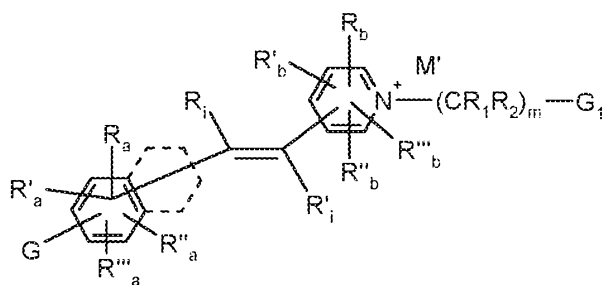
formules (III) et (IV) dans lesquelles:

- W^+ représente un groupe hétéroaryle cationique, comprenant en particulier un ammonium quaternaire optionnellement substitué avec un ou plusieurs groupe(s) $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ alkyle(s) éventuellement substitué(s) en particulier avec un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s);
- W^{*+} représente un radical hétéroaryle divalent tel que défini pour W^+ ;

- Ar représente un groupe aryle tel que phényle ou naphthyle, éventuellement substitué de préférence par i) un ou plusieurs atome(s) halogène(s) tel(s) que le chlore ou le fluor; ii) un ou plusieurs groupe(s) (C₁-C₈)alkyle(s), de préférence de C₁-C₄ tel que le méthyle; iii) un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s); iv) un ou plusieurs groupe(s) (C₁-C₈)alkoxy tel(s) que le méthoxy; v) un ou plusieurs groupe(s) hydroxy(C₁-C₈)alkyle(s) tel(s) que l'hydroxyéthyle, vi) un ou plusieurs groupe(s) amino ou (di)(C₁-C₈)alkylamino, de préférence avec la partie C₁-C₄ alkyle optionnellement substituée avec un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s), tel(s) que le (di)hydroxyéthylamino, vii) avec un ou plusieurs groupe(s) acylamino; viii) un ou plusieurs groupe(s) hétérocycloalkyle(s), tel(s) que le pipérazinyle, le pipéridyle ou l'hétéroaryme à 5 ou 6 éléments tel que le pyrrolidinyle, le pyridyle et l'imidazolinyle;
- Ar' est un radical aryle divalent tel que défini pour Ar;
- m' représente un entier entre 1 et 4 inclus, en particulier m est 1 ou 2; mieux encore 1;
- R^c et R^d, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou optionnellement un groupe substitué (C₁-C₈)alkyle, de préférence de C₁-C₄, ou alternativement R^c est contigu à W ou W' et/ou R^d est contigu à Ar ou Ar' et forment, avec les atomes qui les contiennent, un (hétéro)cycloalkyle, en particulier R^c est contigu à W* ou W'* et forme un (hétéro)cycloalkyle tel que le cyclohexyle;
- Q⁻ est un contre-ion anionique organique ou minéral;
- (*) représente la partie du chromophore fluorescent liée au reste du colorant ;

de préférence, W* ou W'* est un radical imidazolium, pyridinium, benzimidazolium, pyrazolium, benzothiazolium ou quinolinium optionnellement substitué avec un radical ou plusieurs radicaux C₁-C₄ alkyle(s) identique(s) ou différent(s) ; particulièrement préféré le(s) chromophore(s) fluorescent(s) sont choisis parmi ceux avec m' = 1, Ar représentant un groupe phényle substitué para au groupe styryle -C(R^d)=C(R^c)- avec un groupe (di)(hydroxy)(C₁-C₆)(alkyl)amino tel que le dihydroxy(C₁-C₄)alkylamino, et W'* représentant un groupe imidazolium ou pyridinium, de préférence l'ortho- ou le para-pyridinium.

15. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel (b) le ou les colorants fluorescents sont choisis parmi les colorants de formule (V) :



(V)

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

formule (V) dans laquelle :

- 5
 - R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle C_1-C_6 alkyle ; préférentiellement un atome d'hydrogène ;
 - G_1 représente un atome d'hydrogène, groupe choisi parmi NH_2 ou OH ; de préférence hydrogène ;
 - $R_a, R'_a, R''_a, R'''_a, R_b, R'_b, R''_b, \text{ et } R'''_b$, identiques ou différents, représentent a) un
- 10
 - atome d'hydrogène, b) d'halogène, un groupe c) amino, d) (C_1-C_4) alkylamino, e) (C_1-C_4) dialkylamino, f) cyano, g) carboxy $-C(O)OH$ ou carboxylate $-C(O)O^-$, Q^+ , h) hydroxy $-OH$ ou alcoolate $-OQ^+$, i) (poly)halogéno (C_1-C_6) alkyle tel que trifluorométhyle, j) acylamino, k) (C_1-C_6) alcoxy, l) (C_1-C_6) alkylthio, m) (poly)hydroxyalcoxy en C_2-C_4 , n) (C_1-C_6) alkylcarbonyloxy, o) (C_1-C_6) alcoxycarbonyle,
- 15
 - p) (C_1-C_6) alkylcarbonylamino, q) acylamino, r) carbamoyle, s) (C_1-C_6) alkylsulfonylamino, t) amino-sulfonyle, u) $-SO_3H$ ou sulfonate $-SO_3^-$, Q^+ ou v) (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par un groupement choisi parmi (C_1-C_6) alcoxy, hydroxy, cyano, carboxy, amino, (di) (C_1-C_4) alkylamino, ou alors les deux radicaux alkyles portés par l'atome d'azote du groupement amino forment un hétérocycle
- 20
 - comprenant de 5 à 7 chaînons et comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent à celui de l'atome d'azote ; particulièrement $R_a, R'_a, R''_a, R'''_a, R_b, R'_b, R''_b, \text{ et } R'''_b$, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, de préférence un atome d'hydrogène ;
- ou alors deux groupes R_a et R'_a ; R_b , et R'_b ; portés par deux atomes de carbone
- 25
 - adjacents, forment ensemble une cycle benzo, indéno, un groupe hétérocycloalkyle fusionné ou hétéroaryle fusionné; le cycle benzo, indéno, hétérocycloalkyle ou hétéroaryle étant éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupe amino, (C_1-C_4) alkylamino, (C_1-C_4) dialkylamino, nitro, cyano, carboxy, hydroxy, trifluorométhyle, un radical acylamino, (C_1-C_4) alcoxy (poly)hydroxy (C_1-C_4) alcoxy, (C_1-C_4) alkylcarbonyloxy (C_1-C_4) alcoxycarbonyle, (C_1-C_4) alkylcarbonylamino, un radical acylamino, carbamoyle, alcoxyalkylsulfonylamino, un radical amino-sulfonyle, (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par : un groupe choisi parmi (C_1-C_6) alcoxy, hydroxy, cyano, carboxy, amino, (C_1-C_4) alkylamino, (C_1-C_4) dialkylamino, ou alors les deux radicaux alkyles portés par l'atome d'azote du groupe amino forment un
- 30
 - hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons et comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent à celui de l'atome d'azote ; préférentiellement R_a et R'_a ; forment ensemble un groupe benzo ;
- 35
 - ou alors deux groupements R_i et R_a ; et/ou un groupe R'_i et R'_a forment ensemble un (hétéro)cycloalkyle fusionné préférentiellement cycloalkyle tel que cyclohexyle ;
- 40
 - G représente i) un groupe $-NR_cR_d$, ii) $-OR$ avec R représentant a) un atome d'hydrogène, b) un groupe (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué, préférentiellement

non substitué c) un groupe (hétéro)aryle éventuellement substitué, d) un groupe (hétéro)aryl(C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué tel que benzyle, e) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué, f) (hétéro)cycloalkyl(C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué ; selon un mode de réalisation particulier G représente un

5 groupe -NR_cR_d, selon un autre mode de réalisation particulier G représente un groupe (C₁-C₆)alcoxy ;

ou alors lorsque G représente -NR_cR_d, deux groupements R_c et R'_a et/ou R_d et R_a ; forment ensemble un hétéroaryle ou hétérocycle saturé, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₆)alkyle, préférentiellement un hétérocycle contenant un ou deux

10 hétéroatomes choisis parmi l'azote et l'oxygène et comprenant entre 5 et 7 chaînons ; plus préférentiellement l'hétérocycle est choisi parmi les groupement morpholinyle, pypérazinyle, pypéridinyle et pyrrolidinyle ;

- R_c, et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe a) (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle, b) (hétéro)aryl(C₁-C₄)alkyle
- 15 éventuellement substitué, c) (hétéro)cycloalkyle éventuellement substitué, d) (hétéro)cycloalkyl(C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué, f) (C₂-C₆)alkyle ou g) (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, de préférence éventuellement substitué par un groupe hydroxy, carboxy, carboxylate, sulfate ou sulfonate ;

ou alors deux radicaux adjacents R_c et R_d, portés par le même atome d'azote forment

20 ensemble un groupe hétérocyclique éventuellement substitué ou hétéroaryle éventuellement substitué ;

- R_i, et R'_i, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₄)alkyle ;

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

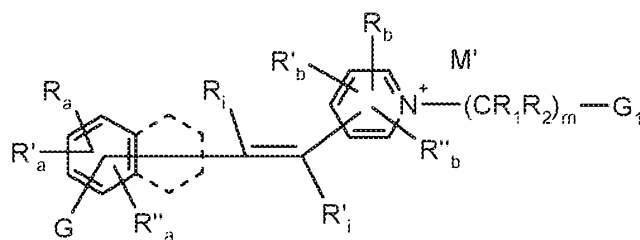
- m, représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 particulièrement un entier compris inclusivement entre 1 et 14 ; préférentiellement un entier compris
- 30 inclusivement entre 2 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 3 et 8 ; plus particulièrement un entier compris entre 4 et 6 ;

- M' représente contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité de la molécule ;

- Q⁺ représente un contre ion cationique issu de sel d'acide organique ou minéral, ou
- 35 d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité de la molécule tel que métal alcalin, alcalinoterreux, ou ammonium ;

étant entendu que lorsque la molécule comprend un groupe carboxylate, sulfonate, alcoolate ou alors M' et Q⁺ peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité de ladite molécule.

16. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel (b) le ou les colorants fluorescents sont choisis parmi les colorants styryles de formule (VIII) suivante :



(VIII)

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

Formule (VIII) dans laquelle G, G₁, R_a, R'_a, R''_a, R_b, R'_b, R''_b, R_i, R'_i, R₁, R₂, et m sont tels que définis dans la revendication précédente ;

particulièrement

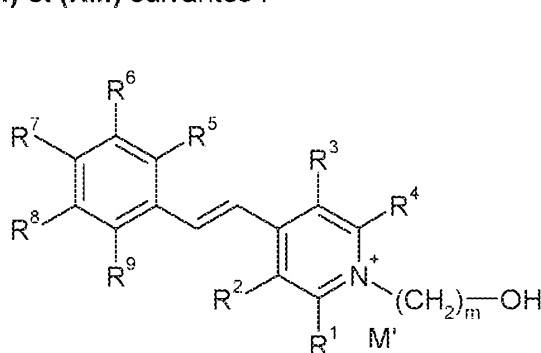
- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ;
- R_i et R'_i, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence hydrogène ;
- R_a, R'_a, et R''_a, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène tel que fluor, ou un groupe -OH, -O⁺Q⁺, (C₁-C₆)alcoxy, nitro, ou cyano, avec Q⁺ tel que défini dans la revendication précédente ;
- R_b, R'_b, et R''_b, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle ;
- ou alors 2 radicaux contigus R_b et R'_b forment ensembles avec les atomes de carbone qui les portent un groupe benzo accolé ou fusionné au groupe pyridinium ledit groupe benzo pouvant être substitué, de préférence ledit groupe benzo n'est pas substitué ;
- G représente un groupe -NR_cR_d, ou (C₁-C₆)alcoxy éventuellement substitué, préférentiellement non substitué ; selon un mode de réalisation particulier G représente un groupe -NR_cR_d, selon un autre mode de réalisation particulier G représente un groupe (C₁-C₆)alcoxy ;
- G₁ représente un atome d'hydrogène, ou un groupe OH ou NH₂, de préférence hydrogène ;
- R_i et R'_i, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₄)alkyle ;

-  représente un groupement aryle ou hétéroaryle fusionné au cycle phényle ; ou alors est absent du cycle phényle ; préférentiellement lorsque le cycle est présent le cycle est un benzo ;

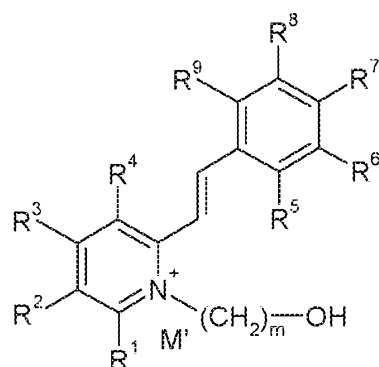
- m , représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ;
- R_c , et R_d , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe un groupe (C₂-C₄)alkyle, ou un groupe (C₁-C₈)alkyle substitué, de préférence (C₂-C₄)alkyle substitué en particulier par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) cyano, ii) (C₁-C₃)alcoxy, iii) hydroxy, et iv) (C₁-C₃)alkylcarbonyle, de préférence par un ou plusieurs groupes hydroxy ; et
- M' représentant contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité de la molécule ;

étant entendu que lorsque la molécule comprend un groupe alcoolate alors M' et Q^+ peuvent être absents en assurant l'électroneutralité de ladite molécule.

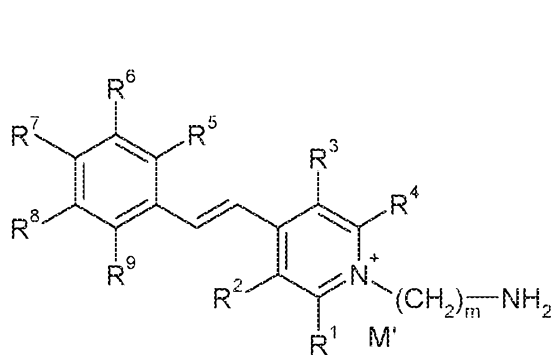
17. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel (b) le ou les colorants fluorescents sont choisis parmi les colorants les composés de formule (X), (XI), (XII) et (XIII) suivantes :



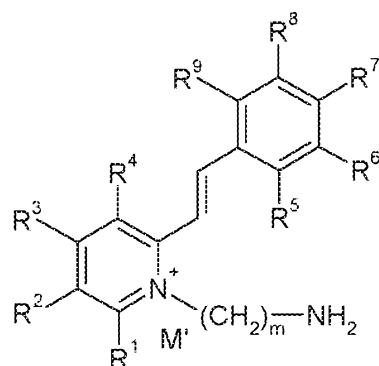
(X)



(XI)



(XII)

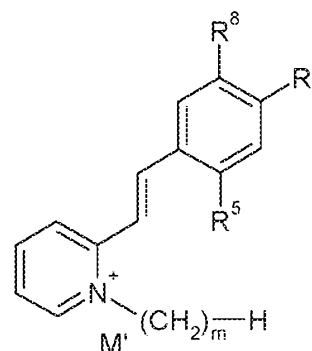
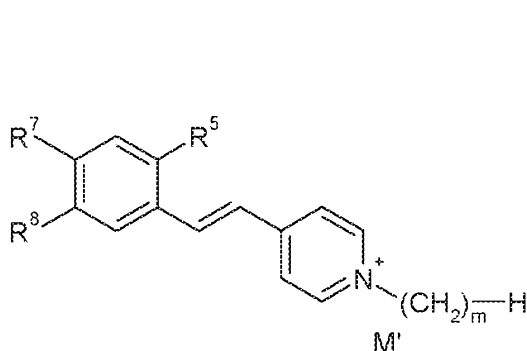


(XIII)

Ainsi que leurs sels d'acide organique ou minéral, leurs isomères optiques, géométriques, tautomères et leurs solvates tels que les hydrates,
Formules (X),(XI), (XII) ou (XIII) dans lesquelles :

- R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou groupe (C_1 - C_6)alkyle ; de préférence R^2 et R^3 représentent un atome d'hydrogène et R^1 et R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou groupe (C_1 - C_4)alkyle ;
- 5 • R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , et R^9 , identiques ou différents, représentent i) atome d'hydrogène, ou ii) d'halogène tel que Cl, Br, F iii) un groupe OR où R représente un atome d'hydrogène ou Q^+ tel que décrit précédemment, un groupe (C_1 - C_3)alkyle, iv) aryle tel que benzène, v) un groupe aryl(C_1 - C_3)alkyle tel que benzyle, vi) cyano, vii) nitro, viii) (C_1 - C_3)alkylthio, ix) amino $NR^{10}R^{11}$ avec R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, b) un groupe (C_2 - C_4)alkyle, ou c) un groupe (C_1 - C_8)alkyle substitué, de préférence (C_2 - C_4)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi :
 - cyano,
 - (C_1 - C_3)alcoxy,
 - 15 - hydroxy, et
 - (C_1 - C_3)alkylcarbonyle ;
 en particulier R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1 - C_6)alkyle substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, cyano ou (C_1 - C_3)alkylcarbonyle tel que hydroxyéthyle ;
- 20 • m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 2 et 16 ; préférentiellement un entier compris entre 3 et 10 ; plus préférentiellement un entier compris entre 4 et 6 ;
- M' représente un contre ion anionique tel que défini dans la revendication précédente ; étant entendu que lorsque la molécule comprend un groupe alcoolate ou alors M' et Q^+ peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité de ladite molécule
- 25

18. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel le ou les colorants fluorescents de l'invention (b) sont choisis parmi ceux de formules (XIV) et (XV) suivantes :



Formules (XIV) et (XV) dans lesquelles R^5 , R^7 , R^8 et m sont tels que définis précédemment pour (X) et (XI), en particulier :

- R^5 et R^8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alcoxy tel que méthoxy, de préférence R^5 et R^8 représentent un atome d'hydrogène ;
- R^7 représente un groupe (C₁-C₄)alcoxy ou NR¹⁰R¹¹ avec R¹⁰ et R¹¹, identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii) R-Z-C(X)-Y- avec X, Y et Z représentant un atome d'oxygène, de soufre ou N(R'), ou alors X et/ou Z représente(nt) une liaison, R et R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, de préférence X représente un atome d'oxygène, iii) sulfonique SO₃H, iv) sulfonate SO₃⁻, Q⁺, v) carboxylate C(O)O⁻, Q⁺ avec Q⁺ représentant un contre ion cationique tel que métal alcalin ou alcalino-terreux ; particulièrement R^7 représente un groupe NR¹⁰R¹¹ avec R¹⁰ et R¹¹, identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) hydroxy, ii) carboxy, iii) carboxylate, iv) sulfonique, et v) sulfonate, plus particulièrement choisi parmi identiques ou différents, représentant a) un atome d'hydrogène, ou b) un groupe (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un groupes choisi parmi i) hydroxy, ii) carboxy, et iii) carboxylate ;
- m représente un entier compris inclusivement entre 1 et 18 ; particulièrement un entier compris inclusivement entre 1 et 6 ; préférentiellement un entier compris entre 1 et 4 ; plus préférentiellement un entier compris entre 1 et 2 ; et
- M' représente contre-ion anionique, issu de sel d'acide organique ou minéral, ou d'une base organique ou minérale assurant l'électroneutralité de la molécule ;
- étant entendu que lorsque la molécule comprend un groupe alcoolate ou alors M' et Q⁺ peuvent être absents pour assurer l'électroneutralité de ladite molécule.

19. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel :

- le ou les colorants fluorescents (b) sont de formule (X) avec :

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	m
H	H	H	H	H	H	H	H	H	1
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	5
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	5
H	H	H	H	H	H	NH ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	NH ₂	H	OCH ₃	1

H	H	H	H	H	H	OH	Br	H	5
H	H	H	H	H	OCH ₃	OH	OCH ₃	H	5
H	H	H	H	Cl	H	OH	H	Cl	5
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	10
H	H	H	H	H	OCH ₃	OH	OCH ₃	H	10
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	10
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	t-Bu	OH	t-Bu	H	10
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ O H	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H	1
H	H	H	H	H	H	n-C ₆ H ₁₃	H	H	1
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(n-Bu) ₂	H	H	2
H	H	H	H	H	OCH ₃	OH	H	H	10

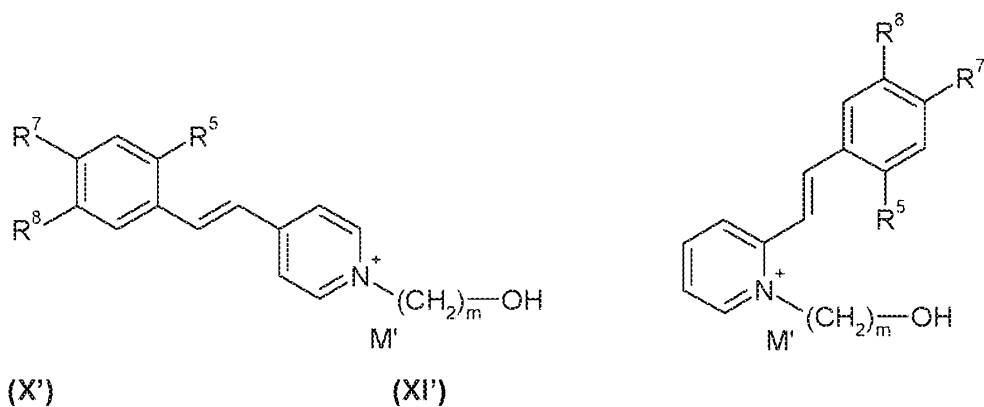
- le ou les colorants fluorescents (b) de formule (XI) avec :

[illegible]

CH ₃	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	6
H	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	2
H	H	H	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	2
H	H	H	H	H	H	H	H	Br	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	OH	OCH ₃	H	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	2
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	6
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CN	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₂ Ph	H	2
H	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₂ C(O)CH ₃) ₂	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	2
H	H	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	6
H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H	H	2

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

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



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

R ⁵	R ⁷	R ⁸	m
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	2
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	3
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	4
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	5
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	6
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	8
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	10
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	12
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	14
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	16
H	CH ₃ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ OH)	H	2
H	CH ₃ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ OH)	H	4

R ⁵	R ⁷	R ⁸	m
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	2
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	3
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	3
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	4
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	5
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	8
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	10
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	12
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	14
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	16

et

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

- le ou les colorants de formule (XII) avec :

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	m
H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	2

H	H	H	H	OH	OCH ₃	H	H	H	2
H	H	H	H	H	H	H	H	H	2
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OH	H	H	6
H	H	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	6
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	6
H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	F	2
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	Isopropyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₂ C(O)CH ₃) ₂	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
H	H	H	H	H	OCH ₃	OH	OH	H	2
H	H	H	H	H	CH ₃	OCH ₂ Ph	CH ₃	H	2
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	2
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	6
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	6
H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	6
H	H	H	H	H	H	Phényle	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	6
H	H	H	H	H	H	N(n-Butyle) ₂	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	3
H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	2
H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	5

H	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	3
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	3
H	H	H	H	H	H	H	H	H	3

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

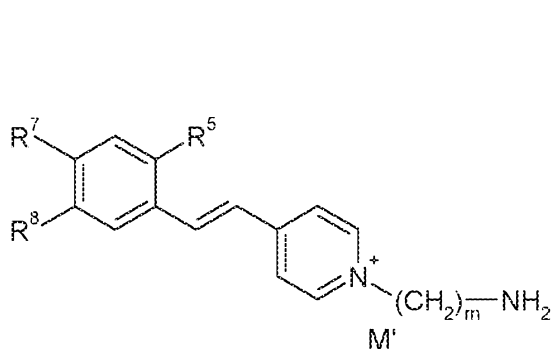
- le ou les colorants de formule (XIII) avec :

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	m
CH ₃	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₂ -Ph	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	2
CH ₃	H	H	H	F	H	H	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₂ OAc) ₂	H	H	2
CH ₃	H	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	2
CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OH	OH	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OH	2
CH ₃	H	H	H	H	H	N(n-butyl) ₂	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	6

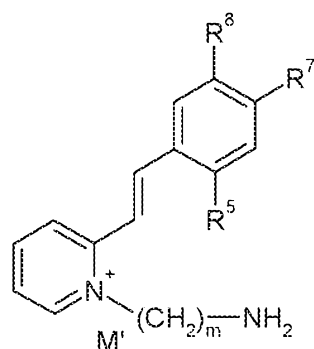
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	6
H	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	2
H	H	H	H	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	2
H	H	H	H	H	H	H	H	Br	2
H	H	H	H	H	H	OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	6
H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	OH	OCH ₃	H	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	2
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	6
H	H	H	H	H	H	C(O)-OH	H	H	2
H	H	H	H	H	H	i-propyle	H	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CN	H	H	2
H	H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₂ Ph	H	2
H	H	H	H	H	H	H	OPh	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₂ CH ₂ C(O)CH ₃) ₂	H	H	2
H	H	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H	6
H	H	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	2
H	H	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	6
H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	2
H	H	H	H	H	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H	H	2
CH ₃	H	H	H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	2

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

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



(XII')



(XIII')

avec :

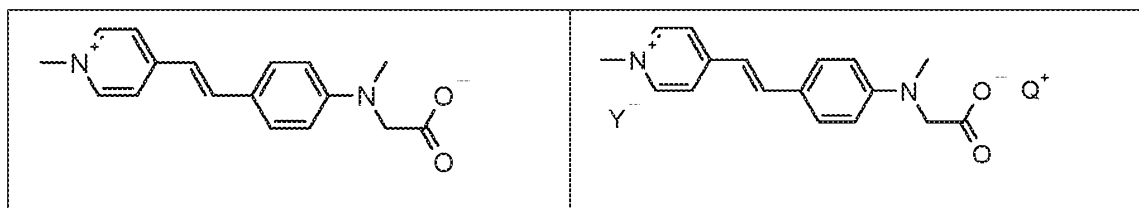
R ⁵	R ⁷	R ⁸	m
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	2
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	3
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	4
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	5
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	6
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	8
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	10
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	12
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	14
H	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	H	16

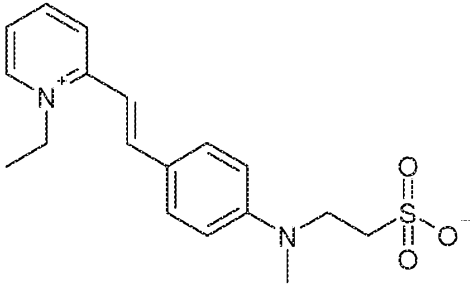
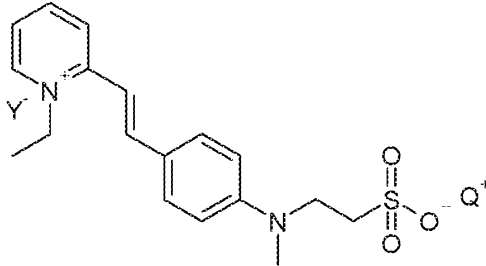
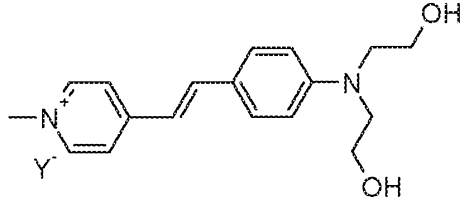
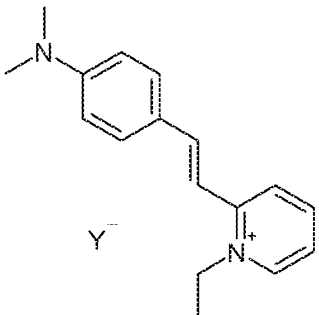
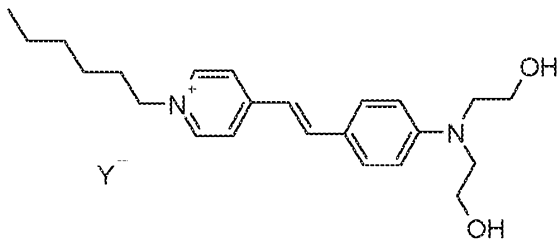
et

R ⁵	R ⁷	R ⁸	m
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	2
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	3
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	3
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	4
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	5
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	8
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	10
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	12
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	14
OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	16

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

- le ou les colorants fluorescents (b) choisis parmi les composés suivants :



(d)	(d')
	
(e)	(e')
	
(f)	
	
(g)	
	
(h)	

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

Avec Y, et Q⁺ tels que définis dans la revendication précédente.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition

cosmétique comprenant c) un ou plusieurs agents réducteurs, et de préférence choisis parmi i) les agents réducteurs de formule (XVI) suivante, ainsi que leurs sels d'addition et leurs mélanges

- 5
$$H(X)_q(R_{10})_t \quad (XVI)$$
- Formule (XVI) dans laquelle :
- X représente P, S ou SO_2 ,
 - q représente un nombre entier égal à 0 ou 1,
 - t représente un nombre entier égal à 1 ou 2, et
- 10 - R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_1 à C_{20} , éventuellement interrompu par un hétéroatome et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, halogéné, amine, carboxy, $((C_1-C_{30})\text{alcoxy})$ -carbonyle, amido, $((C_1-C_{30})\text{alkyl})$ -amino carbonyle, $((C_1-C_{30})\text{acyl})$ -amino, mono ou dialkylamino et mono ou dihydroxylamino ;
- 15 ii) l'acide thioglycolique, iii) l'acide thiolactique, iv) le monothioglycolate de glycérol, v) la cystéamine, vi) la N-acétyl-cystéamine, vii) la N-propionyl-cystéamine, viii) la cystéine, ix) la N-acétyl-cystéine, x) l'acide thiomalique, xi) la panthéine, xii) l'acide 2,3-dimercaptosuccinique, xiii) les N-(mercaptoalkyl)- ω -hydroxyalkylamides, xiv) les N-mono ou N,N-dialkylmercapto-4-butyramides, xv) les amino-mercaptoalkylamides, xvi) les dérivés des
- 20 acides N-(mercaptoalkyl)-succinamiques, xvii) les dérivés des acides N-(mercaptoalkyl)succinimides, xviii) les alkylamino mercaptoalkylamides, ix) le mélange azéotrope de thioglyconate de 2-hydroxypropyle et de thioglycolate de (2-hydroxy-1-méthyl)éthyle, x) les mercaptoalkylaminoamides, xi) les N-mercapto-alkylalcanediamides, xii) les dérivés d'acide formamidine sulfinique, leurs sels d'addition et leurs mélanges.

25

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

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le
- 30 ou les composés anthraquinones (a) tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 12 et le ou les colorants directs fluorescents (b) tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 13 à 19 sont appliqués conjointement sur les fibres kératiniques ; de préférence le procédé comprend un étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition cosmétique qui comprend a) un ou plusieurs colorants
- 35 anthraquinones de formule (I) et/ou (II), tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 12 et (b) un ou plusieurs colorants fluorescents, tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 13 à 19.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, qui comprend au moins deux étapes successives :

- une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant (b) un ou plusieurs colorants fluorescents, tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 13 à 19, suivie de
- une étape d'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant (a) un ou plusieurs colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II), tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 12.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, qui comprend au moins deux étapes successives :

- une étape d'application sur lesdites fibres d'une composition cosmétique comprenant (a) un ou plusieurs colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II), tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 12, suivie de
- une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant (b) un ou plusieurs colorants fluorescents, tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 13 à 19.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dont le pH de la ou des compositions cosmétiques est compris inclusivement entre 6 et 11 particulièrement entre 7 à 10 et plus particulièrement entre 7,5 et 9,5, tel que entre 9 et 9,5.

26. Composition cosmétique comprenant (a) un ou plusieurs colorants anthraquinones de formule (I) et/ou (II), tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 12, et (b) un ou plusieurs colorants fluorescents, tels que définis dans une quelconque des revendications 1, 13 à 19, éventuellement à un pH tel que défini dans la revendication précédente.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

EP 0 226 860 A1 (WELLA AG [DE]) 1 juillet 1987 (1987-07-01)

EP 0 852 943 A1 (SQUIBB BRISTOL MYERS CO [US]) 15 juillet 1998 (1998-07-15)

WO 2013/174987 A2 (OREAL [FR]) 28 novembre 2013 (2013-11-28)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT