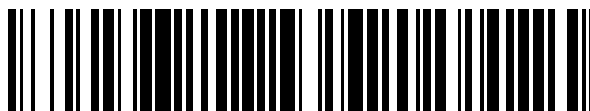


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 672**

51 Int. Cl.:
A61Q 5/06 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
C09B 43/26 (2006.01)
C09B 43/40 (2006.01)
C09B 44/16 (2006.01)
A61K 8/46 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)
C09B 23/14 (2006.01)
C09B 26/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08832948 .7**
96 Fecha de presentación: **23.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2205680**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **Tinte dicromóforo de carbonilo o heterocíclico, composición de tinte que comprende este tinte, y proceso para tinción de materiales de queratina que utiliza este tinte**

30 Prioridad:
24.09.2007 FR 0757807
11.10.2007 US 960741 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.10.2012

73 Titular/es:
L'OREAL (100.0%)
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR

72 Inventor/es:
GREAVES, ANDREW

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, Isabel

ES 2 389 672 T3

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

DESCRIPCIÓN

Tinte dicromóforo de carbonilo o heterocíclico, composición de tinte que comprende este tinte, y proceso para tinción de materiales de queratina que utiliza este tinte.

5 La invención se refiere a la tinción de materiales de queratina utilizando tintes dicromóforos con un enlazador de carbonilo o heterocíclico.

Es práctica conocida teñir las fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas, por tinción directa. El proceso utilizado convencionalmente en la tinción directa comprende aplicar a las fibras de queratina tintes directos que son moléculas coloreadas o colorantes que tienen afinidad para las fibras, dejar que los mismos se difundan, y lavar posteriormente las fibras.

10 Los tintes directos que se utilizan convencionalmente son, por ejemplo, tintes de tipo nitrobenzeno, tintes de antraquinona, tintes de nitropiridina, o tintes de de los tipos azo, xanteno, acridina, acina o triarilmetano.

Es también práctica conocida utilizar tintes directos de hemicianina-estirilo para teñir intensamente las fibras de queratina. Estos tintes que contienen grupos heteroarilo de benzotiazolio o benzoimidazolio son, por ejemplo, los descritos en las solicitudes de patente EP 1.166.753 y EP 1.166.757.

15 La coloración de las fibras de queratina utilizando estos tintes directos convencionales no permite aclarar significativamente las fibras de queratina.

El aclaramiento del color de las fibras oscuras de queratina a matices más claros, por modificación opcional del tono de las mismas, constituye una demanda importante.

20 Convencionalmente, para obtener una coloración más clara, se utiliza un proceso de decoloración químico. Este proceso comprende tratar las fibras de queratina, tales como el cabello, con un sistema oxidante fuerte, compuesto generalmente de peróxido de hidrógeno, posiblemente en combinación con persales, por regla general en un medio alcalino.

25 Este sistema de decoloración tiene el inconveniente de dañar fibras de queratina y de afectar perjudicialmente a sus propiedades cosméticas. De hecho, las fibras tienen cierta tendencia a volverse ásperas, más difíciles de desenredar y más quebradizas. Por último, el aclaramiento o el decoloración de las fibras de queratina con agentes oxidantes es incompatible con los tratamientos para modificar la forma dichas fibras, particularmente en tratamientos de alisado del cabello.

30 Otra técnica de aclaramiento comprende aplicar tintes directos fluorescentes a cabellos oscuros. Esta técnica, descrita en particular en los documentos WO 03/028.685 y WO 2004/091.473, hace posible conservar la calidad de la fibra de queratina durante el tratamiento. Sin embargo, estos tintes fluorescentes directos no exhiben solidez satisfactoria con respecto a los agentes externos.

35 Con objeto de aumentar la solidez de los tintes directos, es una práctica conocida utilizar tintes de disulfuro, en particular tintes cromóforos de imidazolio en las solicitudes de patente WO 2005/097.051 o EP 1.647.580, y tintes cromóforos de piridinio/indolizino-estirilo en las solicitudes de patente WO 2006/134.043 y WO 2006/136.617. Estos tintes utilizan agentes reductores para asegurar una solidez satisfactoria. Sin embargo, los agentes reductores pueden presentar inconvenientes en términos de olor, en términos de la percepción del deterioro de la fibra de queratina por el usuario y en términos de aplicaciones de pasos múltiples, que incluyen un paso de fijación con un agente oxidante.

40 La finalidad de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas para tinción de materiales de queratina, en particular fibras de queratina humana, especialmente cabello oscuro, que no tienen los inconvenientes de los procesos de decoloración existentes.

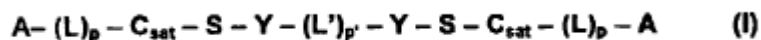
45 En particular, una finalidad de la invención es proporcionar sistemas de tinción directa para obtención de coloraciones, opcionalmente con efectos de aclaramiento o coloraciones visibles, especialmente sobre fibras oscuras de queratina, que son resistentes a operaciones sucesivas de lavado con champú, que no deterioran las fibras de queratina y que no afectan desfavorablemente a sus propiedades cosméticas.

Otra finalidad de la invención es teñir materiales de queratina cromáticamente, de modo natural y/o de una manera que es persistente con respecto a los ataques externos.

50 Otra finalidad de la invención es proporcionar tintes que son estables en los vehículos de formulación, y que tienen mejor coloración desde la raíz a la punta en todos los tipos de cabello, siendo al mismo tiempo relativamente no selectivos.

Esta finalidad se consigue con la presente invención, un objeto de la cual es un proceso para tinción de materiales de queratina, en particular fibras de queratina, especialmente fibras de queratina humana tales como el cabello, más particularmente cabello oscuro, que comprende aplicar a los materiales de queratina una composición de tinte que

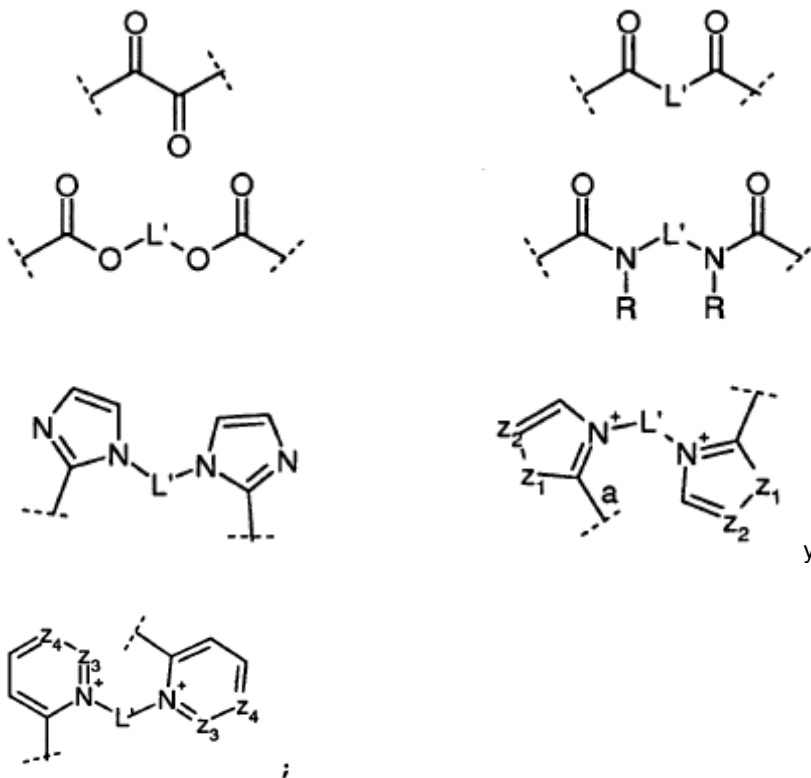
comprende, en un medio cosmético, al menos un tinte dicromóforo con un enlazador de carbonilo o heterocíclico, seleccionado de los tintes de fórmula (I) siguiente:



5 las sales de ácidos orgánicos o minerales, sus isómeros ópticos e isómeros geométricos, y los solvatos tales como hidratos:

en cuya fórmula (I):

- **A** representa un radical que contiene al menos un cromóforo que es opcionalmente catiónico, coloreado, o coloreado y fluorescente;
- **L y L'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan:
 - 10 ○ una cadena saturada o insaturada, lineal o ramificada C₁-C₂₀ de base hidrocarbonada que está opcionalmente sustituida, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos seleccionados de -N(R)-, -O-, -S-, -C(O)- y -SO₂-, seleccionándose R, y R', que pueden ser idénticos o diferentes, de hidrógeno y un radical C₁-C₄ alquilo, hidroxialquilo y aminoalquilo; entendiéndose que dicha combinación no puede formar un enlace disulfuro -S-S-;
 - un grupo arileno,
 - un grupo heteroarileno,
 - un grupo cicloalquileno, o
 - 20 ○ un grupo heterocicloalquileno;
- **Y** representa un grupo carbonilo -C(O)- o un grupo heteroarilo, que es catiónico o no catiónico, que comprende 5-13 miembros, que está sustituido opcionalmente, y que comprende de 1 a 5 heteroátomos seleccionados de átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno; en particular, el grupo divalente -Y-(L')_p-Y- se selecciona de los grupos divalentes para los cuales p' es 1, tales como



25

en cuyos grupos divalentes:

- Z_1 representa un átomo de oxígeno o azufre o un radical NR^1 ,
- Z_2 representa un átomo de nitrógeno o un radical CR^2 ,
- Z_3 representa un átomo de nitrógeno un radical CR^3 ,
- Z_4 representa un átomo de nitrógeno un radical CR^4 ,

5 representando R^2 , R^3 y R^4 un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo (C_1-C_4) alquilo opcionalmente sustituido o un grupo (C_1-C_4) alcoxi, hidroxilo, (poli)hidroxil(C₂-C₄) alcoxi o C(O)-N(R'), en los cuales R y R' son como se ha definido arriba, o un grupo amino, sustituido opcionalmente con 1 ó 2 radicales (hidroxil) (C_1-C_6) alquilo o hetero (C_5-C_7) cicloalquilo, que pueden ser idénticos o diferentes, tales como morfolino, etc. ,

10 o bien, dos grupos R^1 con R^2 y R^3 con R^4 forman, junto con los átomos de nitrógeno y/o carbono que los llevan, un grupo arilo condensado tal como benzo,

- representando **R** un átomo de hidrógeno o un grupo (C_1-C_4) alquilo opcionalmente sustituido;

- **p** y **p'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero igual a 0 ó 1;

15 • **C_{sat}** representa una cadena C_1-C_{18} alquilenol lineal o ramificada, opcionalmente sustituida.

Otro objeto de la invención es una composición de tinte para tinción de fibras de queratina, que comprende, en un medio cosmético, al menos un tinte de fórmula **(I)** como se define arriba, y opcionalmente un agente ácido o agente básico cosméticamente aceptable; en particular, un agente básico.

Un objeto de la invención son también nuevos tintes de fórmula **(I)** como se define arriba.

20 Otro objeto de la invención es un dispositivo de compartimientos múltiples en el cual un primer compartimiento contiene una composición de tinte que contiene al menos un tinte de fórmula **(I)** como se define arriba y un segundo compartimiento contiene un agente ácido o básico cosméticamente aceptable, en particular un agente básico.

25 El proceso de la invención hace posible obtener una coloración del cabello, sin deterioro del mismo, que es persistente con respecto a las operaciones de lavado con champú, los ataques diarios (luz del sol, transpiración) y los tratamientos del cabello. El proceso de tinción de acuerdo con la invención hace posible también colorear visiblemente los materiales de queratina oscuros, en particular fibras de queratina humana oscuras, especialmente cabello oscuro. Adicionalmente, cuando el cromóforo **A** es un cromóforo derivado de un tinte fluorescente, ello hace posible obtener un aclaramiento de los materiales de queratina tales como fibras de queratina que es particularmente visible sobre fibras de queratina oscuras tales como cabello oscuro.

30 Además, los nuevos tintes de acuerdo con la invención exhiben fotoestabilidad y estabilidad química que son muy satisfactorias. Estos tintes son solubles en los medios cosméticos adecuados para tinción del cabello, y muy particularmente en mezclas agua/etanol. Este proceso hace posible también teñir fibras de queratina decoloradas de una manera intensa y cromática.

35 El intervalo de tinción obtenido por los tintes de la invención abarca también los matices básicos que son más populares en la tinción del cabello.

Para el propósito de la presente invención, el término "material de queratina oscuro" tiene por objeto significar que el mismo exhibe una claridad L^* medida por el sistema C. I. E. $L^*a^*b^*$ menor que o igual a 45, y preferiblemente menor que o igual a 40, dado que, además, $L^*= 0$ es equivalente a negro y $L^*= 100$ es equivalente a blanco.

40 Para el propósito de la invención, la expresión "cabello natural o artificialmente oscuro" tiene por objeto significar aquellos cuya altura de tono es menor que o igual a 6 (rubio oscuro) y preferiblemente menor que o igual a 4 (castaño-moreno).

45 El aclaramiento del cabello o se evalúa por la variación en "altura de tono" antes y después de la aplicación del compuesto de fórmula **(I)**. La noción de "tono" está basada en la clasificación de los matices naturales, separando un tono cada matiz del matiz inmediatamente siguiente o inmediatamente anterior. Esta definición y la clasificación de los matices naturales son bien conocidas para los profesionales de estilización del cabello y están publicadas en el libro "Science des traitements capillaires" [Hair Treatment Sciences], por Charles Zviak 1988, publicado por Masson, pp. 215 y 278.

Las alturas del tono están comprendidas entre 1 (negro) y 10 (rubio muy claro), correspondiendo una unidad a un tono; cuanto mayor es el número, tanto más claro es el matiz.

50 Un cabello coloreado artificialmente es un cabello cuyo color ha sido modificado por un tratamiento de tinción, por ejemplo tinción con tintes directos o tintes de oxidación.

Para el propósito de la invención, el término "cabello decolorado" tiene por objeto significar un cabello cuya altura de tono es mayor que 6 y preferiblemente mayor que 7.

Para el propósito de la presente invención, y a no ser que se indique otra cosa:

- 5 - los radicales "arilo" o "heteroarilo" o la parte arilo o heteroarilo de un radical pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente seleccionado de:
- un radical alquilo C_1-C_{16} , preferiblemente C_1-C_8 , sustituido opcionalmente con uno o más radicales seleccionados de los radicales: hidroxilo, C_1-C_2 alcoxi, C_2-C_4 (poli)hidroxialcoxi, acilamino y amino sustituido con dos radicales C_1-C_4 alquilo, que pueden ser idénticos o diferentes, y que llevan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, en o formando posiblemente los dos radicales con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, preferiblemente 5 ó 6 miembros, que está saturado o insaturado, que está sustituido opcionalmente, y que comprende opcionalmente otro heteroátomo que puede ser idéntico o diferente del nitrógeno;
 - un átomo de halógeno tal como cloro, fluoro o bromo;
 - 15 • un grupo hidroxilo;
 - un radical C_1-C_2 alcoxi;
 - un radical C_1-C_2 alquiltio;
 - un radical C_2-C_4 (poli)hidroxialcoxi;
 - un radical amino;
 - 20 • un radical heterocicloalquilo de 5 ó 6 miembros;
 - un radical heteroarilo de 5 ó 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, sustituido opcionalmente con un radical C_1-C_4 alquilo, preferiblemente metilo;
 - un radical amino sustituido con 1 ó 2 radicales C_1-C_6 alquilo, que pueden ser idénticos o diferentes, llevando opcionalmente al menos:
 - 25 i) un grupo hidroxilo,
 - ii) un grupo amino sustituido opcionalmente con 1 ó 2 radicales C_1-C_3 alquilo opcionalmente sustituidos, formando posiblemente dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, que es saturado o insaturado, que está sustituido opcionalmente, y que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo que puede ser o no diferente de nitrógeno,
 - 30 • $-N(R)-C(O)R'$ en el cual el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical C_1-C_4 alquilo que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' es un radical C_1-C_2 alquilo;
 - $(R)_2N-C(O)-$ en el cual los radicales R, que pueden ser o no idénticos, representan un átomo de hidrógeno o un radical C_1-C_4 alquilo que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
 - 35 • $R'SO_2-NR-$ en el cual el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' representa un radical C_1-C_4 alquilo o un radical fenilo;
 - $(R)_2N-S(O)_2-$ en el cual los radicales R, que pueden o no ser idénticos, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo,
 - 40 • un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o amonio, que está sustituido o insustituido),
 - un grupo ciano;
 - un grupo polihaloalquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de halógeno, que pueden ser idénticos o diferentes; el grupo polihaloalquilo es, por ejemplo, trifluorometilo;
 - 45 - la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar sustituida con al menos un sustituyente, seleccionado de los grupos:
 - hidroxilo;
 - C_1-C_4 alcoxi;
 - C_1-C_4 alquilo;
 - 50 • C_2-C_4 (poli)hidroxialcoxi;
 - un radical C_1-C_2 alquiltio;
 - $RC(O)-N(R')-$ en el cual el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical C_1-C_4 alquilo que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical C_1-C_2 alquilo o un radical amino sustituido con dos grupos C_1-C_4 alquilo, que pueden ser idénticos o diferentes y que llevan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
 - 55 • $RC(O)-O-$ en el cual el radical R es un radical C_1-C_4 alquilo o un radical amino sustituido con 1 ó 2 radicales C_1-C_4 alquilo, que pueden ser idénticos o diferentes, llevando opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, que es saturado o insaturado, que está sustituido opcionalmente, y que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo que puede ser o no ser diferente de nitrógeno.
 - 60 • $RO-C(O)-$ en el cual el radical R es un radical C_1-C_4 alquilo que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
 - un radical cíclico o heterocíclico o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo puede estar sustituida también con uno o más grupos oxo o tioxo;
 - 65

- un radical "arilo" representa un grupo condensado o no condensado, monocíclico o policíclico que contiene de 6 a 22 átomos de carbono, y al menos un anillo de los cuales es aromático; preferiblemente, el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
- 5 - un "radical heteroarilo" representa un grupo opcionalmente catiónico, condensado o no condensado, monocíclico o policíclico que comprende de 5 a 22 miembros y de 1 a 6 heteroátomos seleccionados de un átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, y al menos uno de cuyos anillos es aromático; preferiblemente, un radical heteroarilo se selecciona de acridinilo, bencimidazolilo, benzobistiazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazopiridilo, fenacinilo, fenooxazolilo, piracinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
- 10 - un "radical cíclico o cicloalquilo" es un radical condensado o no condensado, monocíclico o policíclico, no aromático que contiene de 5 a 22 átomos de carbono, comprendiendo posiblemente una o más insaturaciones; en particular, el radical cíclico es un ciclohexilo;
- un "radical heterocíclico o heterociclo" es un radical condensado o no condensado, monocíclico o policíclico, y no aromático que contiene de 5 a 22 miembros, comprendiendo de 1 a 6 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio;
- 15 - los términos "arileno", "heteroarileno", "cicloalquileno" y "heterocicloalquileno" tienen por objeto significar grupos divalentes derivados de los respectivos grupos "arilo", "heteroarilo", "cicloalquilo" y "heterocicloalquilo" como se han definido arriba, siendo posible que dichos grupos divalentes estén sustituidos con los mismos grupos que los definidos para los grupos "arilo", "heteroarilo", "cicloalquilo" y "heterocicloalquilo"; en particular, el grupo arileno es un grupo fenileno, más particularmente 1,4-fenileno o 1, 3-fenileno; en particular, el grupo arileno es un grupo indolileno; el grupo cicloalquileno es un grupo ciclohexileno, y el grupo heterocicloalquileno es un grupo piperazeno;
- 20 - un "radical alquilo" es un radical lineal o ramificado, C₁-C₁₆, preferiblemente C₁-C₈, de base hidrocarbonada;
- una "cadena alquileno" representa una cadena divalente C₁-C₁₈; en particular C₁-C₆, más particularmente C₁-C₂ cuando la cadena es lineal; sustituida opcionalmente con uno o más grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados de grupos hidroxilo, (C₁-C₂)alcoxi, (poli)hidroxi(C₂-C₄)alcoxi(di)(C₁-C₂)(alquil)amino, R^a-Z^a-C(Z^b)⁻ y R^a-Z^a-S(O)t, representando Z^a, Z^b, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR^a, representando R^a un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, o bien está ausente si otra parte de la molécula catiónica y R^a representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y t es 1 ó 2;
- 25 - una "cadena C₁-C₂₀ de base hidrocarbonada saturada o insaturada, opcionalmente sustituida" representa una cadena de base hidrocarbonada, en particular C₁-C₈, que comprende opcionalmente uno o más enlaces dobles π, que pueden ser conjugados o no; en particular, la cadena de base hidrocarbonada es saturada; estando dicha cadena sustituida opcionalmente con uno o más grupos, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados de hidroxilo, representando Z^a y Z^b, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR^a, representando R^a un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, o bien está ausente si otra parte de la molécula catiónica y R^a representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y t es 1 ó 2;
- 30 - la expresión "opcionalmente sustituido" asignada al radical alquilo implica que dicho radical alquilo puede estar sustituido con uno o más radicales seleccionados de los radicales: i) hidroxilo; ii) C₁-C₄ alcoxi; iii) acilamino; iv) amino sustituido opcionalmente con 1 ó 2 radicales C₁-C₄ alquilo, que pueden ser idénticos o diferentes, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, comprendiendo opcionalmente otro heteroátomo que puede ser o no ser diferente del nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M' para el cual R', R'', R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo C₁-C₄ alquilo, o bien -N⁺R'R''R''' forma un heteroarilo tal como imidazolilo sustituido opcionalmente con un grupo C₁-C₄ alquilo, y M' representa el contraión aniónico;
- 35 - un "radical alcoxi" es un radical alquilo-O- para el cual el radical alquilo es un radical lineal o ramificado, C₁-C₁₆, preferiblemente C₁-C₈, de base hidrocarbonada;
- un "radical alquiltio" es un radical alquil-S- para el cual el radical alquilo es un radical lineal o ramificado, C₁-C₁₆, preferiblemente C₁-C₈, de base hidrocarbonada; cuando el grupo alquiltio está sustituido
- 40 - opcionalmente, esto implica que el grupo alquilo está sustituido opcionalmente como se ha definido arriba;
- 45 - los límites que delimitan la extensión del intervalo de valores están incluidos en este intervalo de valores;
- una "sal de ácido orgánico o mineral" se selecciona más particularmente de una sal derivada de ácidos cosméticamente aceptables tales como: i) de ácido clorhídrico HCl; ii) de ácido bromhídrico HBr; iii) de ácido sulfúrico H₂SO₄; i v) de ácidos alquilsulfónicos: Alk-S(O)₂OH tales como ácido metilsulfónico y ácido etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH tales como de ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico; vi) de ácido cítrico; vii) de ácido succínico; viii) de ácido tartárico; ix) de ácido láctico; x) ácidos alcoxisulfónicos: Alk-O-S(O)OH tales como ácido metoxisulfónico y ácido etoxisulfónico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos tales como ácido toluenooxisulfónico y ácido fenoxisulfónico; xii) de ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) de ácido acético CH₃C(O)OH; xiv) de ácido tríflico, CF₃SO₃H y xv) de ácido tetrafluorobórico, HBF₄;
- 50
- 55
- 60
- de

- un "contraión aniónico" es un anión o un grupo aniónico asociado con la carga catiónica del tinte; más particularmente, el contraión aniónico se selecciona de: i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, entre los cuales se encuentran C₁-C₆ alquilsulfonatos: Alk-S(O)₂O⁻ tales como metilsulfonato o mesilato and etilsulfonato; iv) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻ tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato
- 5 o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfatos: Alk-O-S(O)O⁻ tales como metilsulfato y etilsulfato; x) arilsulfatos: Ar-O-S(O)O⁻ tales como bencenosulfato y toluenosulfato; xi) alcoxisulfatos: Alk-O-S(O)₂O⁻ tales como metoxisulfato y etoxisulfato; xii) ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻; xiii) fosfato; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos tales como tetrafluoroborato;
- los "solvatos" representan los hidratos y también la asociación con alcoholes C₁-C₄ lineales o ramificados
- 10 tales como etanol, isopropanol o n-propanol.

Los tintes de fórmula **(I)** como se ha definido arriba son tintes, es decir compuestos que comprenden cromóforos **A** capaces de absorber luz en el espectro visible. Adicionalmente, algunos tintes de fórmula **(I)** de la invención son, además, tintes fluorescentes, es decir que comprenden cromóforos **A** capaces de absorber luz en la radiación UV o

15 intervalo visible a una longitud de onda λ_{abs} comprendida entre 250 y 800 nm y capaz de re-emitir luz en el intervalo visible a una longitud de onda de emisión mayor que la absorbida λ_{em} comprendida entre 400 y 800 nanómetros. La diferencia entre la longitud de onda de absorción y la longitud de onda de emisión se designa comúnmente como desplazamiento de Stoke, que está comprendido entre 1 nm y 100 nm.

Preferiblemente, los tintes de fórmula **(I)** de la invención que son también fluorescentes son tintes capaces de absorber en el campo visible λ_{abs} entre 400 y 800 nm y de re-emitir el campo visible λ_{em} entre 400 y 800 nm. Más preferiblemente, los tintes de fórmula **(I)** son tintes capaces de absorber a una λ_{abs} entre 420 y 550 nm y re-emitir en el campo visible a una λ_{em} entre 470 y 600 nm.

20

En cuanto a los cromóforos **A** que pueden utilizarse en la presente invención, puede hacerse mención de los radicales derivados de tintes de acridina, acridona, antrantrona, antrapirimidina, antraquinona, acina, azo, azometino, benzantrona, benzimidazol, benzimidazolona, benzindol, benzoxazol, benzopirano, benzotiazol, benzoquinona, bisacina, bisoindolina, carboxanilida, cumarina, cianina (tales como azacarbocianina, diazocarbocianina, diazahemicianina/hidrazona, hemicianina/estirilo, tetraazacarbocianina, diacina, dicetopirrolopirrol, dioxacina, difenilamina, difenilmetano, ditiacina, flavonoides, tales como flavantrona y flavona, fluorindina, formazano, hidrazona, en particular arilhidrazona, hidroxacetona, indamina, indantrona, indigoide y pseudoindigoide, indofenol, indoanilina, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, lactona, metino, naftalimida, naftanilida, naftolactama, naftoquinona, nitro, en particular nitro(hetero)-aromático, oxadiazol, oxacina, perilona, perinona, perileno, fenacina, fenotiacina, ftalocianina, polieno/carotenoide, porfirina, pirantrona, pirazolantrona, pirazolona, pirimidinoantrona, pironina, quinacridona, quinolina, quinoftalona, esquarano, estilbeno, tiacina, tioíndigo, tiopironina, triarilmetano y xanteno.

25

30

A modo de los cromóforos fluorescentes **A** que pueden utilizarse en la presente invención, se pueden mencionar los radicales derivados de tintes de benzimidazolona, benzoxazol, cumarina, difluoro-{2-[(2H-pirrol-2-ilideno-kN)metil]-1H-pirrolato-kN}boro (BODIPY®), dicetopirrolopirroles, fluorindina, (poli)metino (in particular cianina y estiril/hemicianina, naftalimida, naftanilida, naftilamina (tales como dansil), oxadiazol, oxacina, perilona, perinona, estilbeno y xanteno.

35

Puede hacerse mención también de los tintes fluorescentes descritos en los documentos EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954 y los enumerados en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dye" por K. Venkataraman, 1952, Academic Press vol. 1 a 7, en la enciclopedia "Kirk Othmer" "Chemical technology", capítulo "Dyes and Dye Intermediate", 1993, Wiley and Sons, y en varios capítulos de la enciclopedia "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 7ª edición, Wiley and Sons, en *The Handbook - A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, 10ª edición, Molecular Probes/Invitrogen - Oregon 2005, disponible en Internet o en las ediciones previas impresas.

40

45

Entre los cromóforos nitrados **A** que pueden utilizarse de acuerdo con la invención, puede hacerse mención, de manera no limitante, de los radicales derivados de los tintes siguientes:

- 1,4-diamino-2-nitrobencono
- 50 - 1-amino-2-nitro-4-β-hidroxietilaminobenceno
- 1-amino-2-nitro-4-bis(β-hidroxietil)aminobenceno
- 1,4-bis(β-hidroxietilamino)-2-nitrobencono
- 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-bis(β-hidroxietil-amino)benceno
- 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-aminobenceno
- 55 - 1-β-hidroxietilamino-2-nitro-4-(etil)(β-hidroxietil)aminobenceno

- 1-amino-3-metil-4-β-hidroxietilamino-6-nitrobenceno
- 1-amino-2-nitro-4-β-hidroxietilamino-5-clorobenceno
- 1,2-diamino-4-nitrobenceno
- 1-amino-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno
- 5 - 1,2-bis(β-hidroxietilamino)-4-nitrobenceno
- 1-amino-2-tris(hidroximetil)metilamino-5-nitrobenceno
- 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno
- 1-hidroxi-2-amino-4-nitrobenceno
- 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno
- 10 - 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno
- 1-β-hidroxietiloxi-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno
- 1-metoxi-2-β-hidroxietilamino-5-nitrobenceno
- 1-β-hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno
- 1-β,γ-dihidroxiopropiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno
- 15 - 1-β-hidroxietilamino-4-β,γ-dihidroxiopropiloxi-2-nitrobenceno
- 1-β,γ-dihidroxiopropilamino-4-trifluorometil-2-nitrobenceno
- 1-β-hidroxietilamino-4-trifluorometil-2-nitro-benceno
- 1-β-hidroxietilamino-3-metil-2-nitrobenceno
- 1-β-aminoetilamino-5-metoxi-2-nitrobenceno
- 20 - 1-hidroxi-2-cloro-6-etilamino-4-nitrobenceno
- 1-hidroxi-2-cloro-6-amino-4-nitrobenceno
- 1-hidroxi-6-bis(β-hidroxietil)amino-3-nitrobenceno
- 1-β-hidroxietilamino-2-nitrobenceno
- 1-hidroxi-4-β-hidroxietilamino-3-nitrobenceno.
- 25 Entre los cromóforos azoicos que pueden utilizarse de acuerdo con la invención, se pueden mencionar los radicales derivados de los tintes azoicos catiónicos descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP 714. 954.
- 30 Entre los cromóforos azoicos, puede hacerse mención también de los descritos en la 3ª edición del Colour Index International, y en particular los compuestos siguientes:
 - Rojo Disperso17
 - Amarillo Ácido 9
 - Negro ácido 1
 - Rojo Básico 22
 - 35 - Rojo Básico 76
 - Amarillo Básico 57
 - Castaño Básico 16
 - Amarillo Ácido 36
 - Anaranjado Ácido 7

- Rojo Ácido 33
- Rojo Ácido 35
- Castaño Básico 17
- Amarillo Ácido 23
- 5 - Anaranjado Ácido 24
- Negro Disperso 9.

Puede hacerse mención también de 1-(4'-aminodifenilazo)-2-metil-4-bis [β-hidroxietil]-aminobenceno y ácido 4-hidroxi-3-(2-metoxifenilazo)-1-naftalenosulfónico.

10 Entre los cromóforos de quinona **A**, son adecuados los mencionados en el Colour Index International arriba citado, y entre los últimos, puede hacerse mención, inter alia, de los radicales derivados de los tintes siguientes:

- Rojo Disperso 15
- Violeta Disolvente 13
- Violeta Ácido 43
- 15 - Violeta Disperso 1
- Violeta Disperso 4
- Azul Disperso 1
- Violeta Disperso 8
- Azul Disperso 3
- 20 - Rojo Disperso 11
- Azul Ácido 62
- Azul Disperso 7
- Azul Básico 22
- Violeta Disperso 15
- 25 - Azul Básico 99

así como los compuestos siguientes:

- 1-N-metilmorpholiniumpropilamino-4-hidroxiantraquinona
- 1-aminopropilamino-4-metilaminoantraquinona
- 30 - 1-aminopropilaminoantraquinona
- 5-β-hidroxietil-1,4-diaminoantraquinona
- 2-aminoetilaminoantraquinona
- 1,4-bis(β,γ-dihidroxipropilamino)antraquinona.

35 Entre los cromóforos de acina **A**, son adecuados los enumerados en el International Colour Index, y por ejemplo los radicales derivados de los tintes siguientes:

- Azul Básico 17
- Rojo Básico 2.

40 Entre los cromóforos de triarilmetano **A** que pueden utilizarse de acuerdo con la invención, puede hacerse mención, además de los citados en el Colour Index, de los radicales derivados de los tintes siguientes:

- Verde Básico 1

- Azul Ácido 9
- Violeta Básico 3
- Violeta Básico 14
- Azul Básico 7
- 5 - Violeta Ácido 49
- Azul Básico 26
- Azul Ácido 7.

Entre los cromóforos de indoamina **A** que pueden utilizarse de acuerdo con la invención, puede hacerse mención de los radicales derivados de los tintes siguientes:

- 10 - 2-β-hidroxietilamino-5-[bis(β -4'-hidroxietil)- amino]anilino-1,4-benzoquinona
- 2- β -hidroxietilamino-5-(2'-metoxi-4'-amino)- anilino-1,4-benzoquinona
- 3-N-(2'-chloro-4'-hidroxi)fenilacetilamino6-metoxi-1,4-benzoquinona imina
- 3-N-(3'-chloro-4'-metilamino)fenilureido-6-metil 1,4-benzoquinona imina
- 3-[4'-N-(etilcarbamilmetil)amino]fenilureido6-metil-1,4-benzoquinona imina.

- 15 También pueden mencionarse los cromóforos descritos en los documentos US 5888252, EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714954. Puede hacerse mención también de los enumerados en la enciclopedia "The chemistry of syntetic dye" por K. Venkataraman, 1952, Academic Press vol. 1 to 7, en la enciclopedia "Kirk Othmer" "Chemical technology", capítulo "Dyes y Dye Intermediate", 1993, Wiley and Sons, y en diversos capítulos de la enciclopedia "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 7ª edición, Wiley and Sons.

Preferiblemente, los cromóforos **A** se seleccionan entre los derivados de tintes de tipo azoico, de antraquinona y de hidrazona.

- 25 Preferiblemente, los cromóforos fluorescentes **A** se seleccionan de los derivados de tintes de cumarina, (poli)metino (en particular cianina y estilil/hemicianina) y de tipo naftalimida.

De acuerdo con una variante, **A** en la fórmula **(I)** contiene al menos un radical catiónico llevado por o incluido en al menos uno de los cromóforos.

- 30 Preferiblemente, el radical catiónico es un amonio cuaternario.

- Estos radicales catiónicos son, por ejemplo, un radical alquil-amonio, acridinio, bencimidazolio, benzobistriazolío, benzopirazolío, benzopiridazolinio, benzoquinolio, benzotiazolío, benzotriazolío, benzoxazolío, biperidinio, bistetrazolío, dihidrotiazolío, imidazopiridinio, imidazolío, indolío, isoquinolío, naftoimidazolío, naftooxazolío, naftopirazolío, oxadiazolío, oxazolío, oxazolopiridinio, oxonio, fenacinio, fenooxazolío, pirazolinio, pirazolío, pirazolotriazolío, piridinio, piridinoimidazolío, pirrolío, pirilío, quinolío, tetrazolío, tia- diazolío, tiazolío, tiazolopiridinio, tiazolimidazolío, tiopirilío, triazolío or xantilío.

- Ejemplos de cromóforos catiónicos **A** que pueden utilizarse en la presente invención se han mencionado anteriormente. Otros ejemplos se dan en las solicitudes de patente WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954, EP 318294y WO 03/029359.

- 40 De acuerdo con una realización específica, los radicales **A**, **A'** en la fórmula **(I)** o **(II)** comprenden al menos un cromóforo catiónico azoico descrito, por ejemplo, en EP 850636, FR 2788433, EP 920856, WO 9948465, FR 2757385, EP 850637, EP 918053, WO 9744004, FR 2570946, FR 2285851, DE 2538363, FR 2189006, FR 1560664, FR 1540423, FR 1567219, FR 1516943, FR 1221122, DE 4220388, DE 4137005, WO 0166646, US 5708151, WO 9501772, WO 515144, GB 1195386, US 3524842, US 5879413, EP 1062940, EP 1133976, GB 738585, DE 2527638, FR 2275462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52; Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5; Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202; Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14; Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei) (1998), 45(1), 209-211; Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83; Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7; Chim. Ind. (Milan) (1974), 56(9), 600-3; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79; Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72.

Preferiblemente, los cromóforos se seleccionan de los derivados de tintes de tipo azoico, de azometino y de cianina (tales como los tintes de azacarbocianina, diazacarbocianina, diazahemicianina/hidrazona, y hemicianina/estirilo). De acuerdo con una variante de la invención, los tintes de fórmula (I) son tintes catiónicos que comprenden al menos un radical amonio cuaternario **A** que representa:



en donde

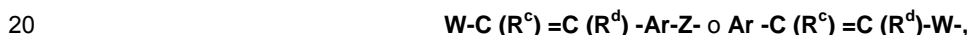
W representa un heteroarilo, que comprende un amonio cuaternario, sustituido opcionalmente de modo preferible con uno o más grupos (C₁-C₄) alquilo;

10 **Ar** representa i) un radical (hetero)arilo de 5 ó 6 miembros de tipo fenilo o piridio, o ii) un biciclo (hetero)aromático de tipo naftilo, benzopiridinilo, indolinilo o benzoindolinilo, sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno, preferiblemente cloro o flúor; con uno o más grupos alquilo preferiblemente de C₁-C₄; con uno o más grupos hidroxilo; con uno o más grupos alcoxi; con uno o más grupos hidroxialquilo, con uno o más grupos amino o (di)alquilamino, en los cuales preferiblemente la parte alquilo es C₁-C₄;

15 representando **Z** un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR', en el que R' representa un grupo (hidroxi)(C₁-C₄) alquilo.

De acuerdo con otra realización específica de la invención, los tintes catiónicos fluorescentes de la invención de fórmula (I) comprenden al menos un cromóforo fluorescente y un radical amonio cuaternario:

A representa:



donde:

W representa un heterociclo o un heteroarilo, que comprende un amonio cuaternario;

25 **Ar** representa i) un radical (hetero)arilo de 5 ó 6 miembros de tipo fenilo o piridinilo, o ii) un biciclo (hetero)aromático de tipo naftilo, benzopiridinilo, indolinilo o benzoindolinilo, sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno, preferiblemente, cloro o flúor; con uno o más grupos preferiblemente C₁-C₄ alquilo; con uno o más grupos hidroxilo; con uno o más grupos alcoxi, con uno o más grupos hidroxialquilo, con uno o más grupos amino o (di)alquilamino, en los cuales preferiblemente la parte alquilo es C₁-C₄, con uno o más grupos acilamino; con uno o más grupos heterocicloalquilo o heteroarilo que comprenden 5 ó 6 miembros, seleccionados preferiblemente de pirrolidinilo, piperazinilo, piperidinilo e imidazolinilo;

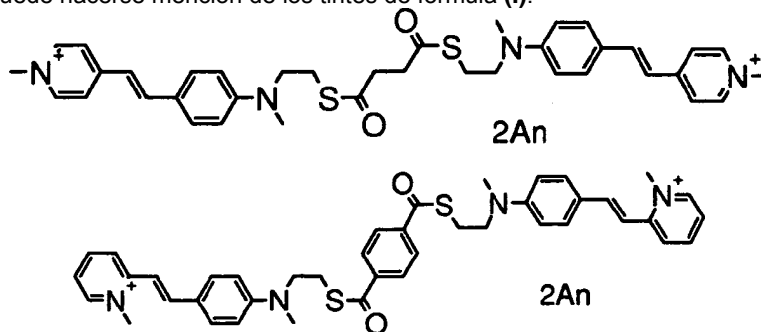
30 R^c, R^d, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo C₁-C₄ alquilo; representando **Z** un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR', donde R' representa un grupo (hidroxi) (C₁-C₄) alquilo.

35 De acuerdo con una realización específica, **Z** se encuentra en la posición para de Ar con relación a la función azo o del enlace doble -C(R^c)=C(R^d)-.

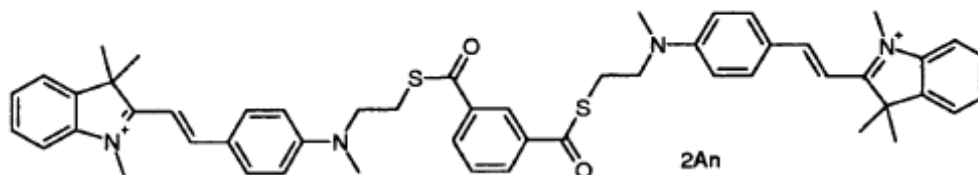
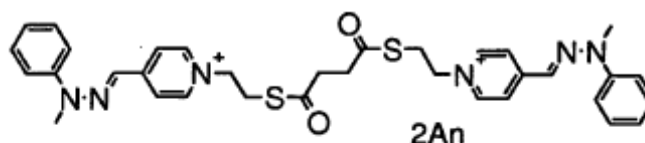
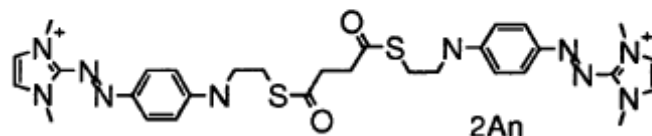
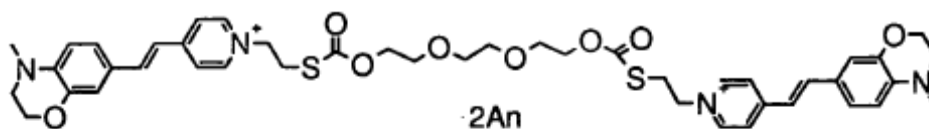
Otra realización específica de la invención se refiere a los tintes de fórmula (I) para los cuales p es 0. Otra realización se refiere a los tintes de fórmula (I) para los cuales p es 1.

40 De acuerdo con una realización específica de la invención, los tintes de fórmula (I) son tales que **Y** representa un grupo carbonilo, L' representa un grupo alquileo C₂-C₆ tal como etileno, o arileno, tal como fenileno, interrumpido opcionalmente con 1 ó 2 heteroátomos tales como oxígeno y terminado opcionalmente en cada uno de sus extremos con un heteroátomo, tal como oxígeno, o NR, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₄) alquilo.

45 A modo de ejemplo, puede hacerse mención de los tintes de fórmula (I):



50

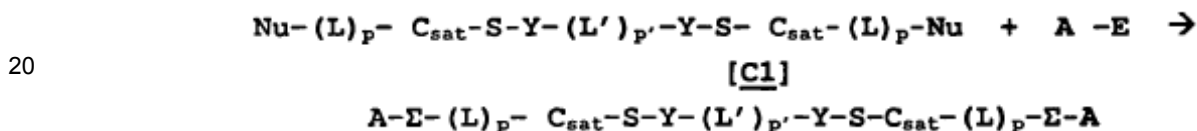


donde An representa un contraión aniónico.

5 Para todas las realizaciones ilustrativas que siguen, para la preparación de los nuevos tintes de fórmula (I), los expertos en la técnica conocen el modo de proteger previamente las funciones reactivas tales como funciones cetona y desproteger luego las mismas para las necesidades de la reacción de síntesis, por métodos convencionales conocidos de protección/desprotección tales como los descritos en los libros arriba mencionados T. W. Greene John Wiley & Sons ed. , NY, 1981, or P. Kocienski "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª edición, 2005.

10 Estos tintes se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos por los expertos en la técnica, tales como, por ejemplo, "Colour Chemistry, Heinrich Zollinger, Wiley-VCH, Weinheim, 2003".

15 De acuerdo con una primera posibilidad, un compuesto C1 que comprende al menos dos funciones nucleófilas Nu puede hacerse reaccionar con una cantidad suficiente de un "cromóforo A reactivo" o de un compuesto que comprende dicho "cromóforo reactivo" o, dicho de otro modo, que comprende una función electrófila E, a fin de formar un enlace covalente o un grupo enlazador divalente Σ:



25 representando Nu un grupo nucleófilo; representando E un grupo electrófilo; A, Y, L, L', Csat, p y p' son como se ha definido arriba, y, a modo de ejemplo, los enlaces covalentes o grupos divalentes Σ que pueden generarse se enumeran en la tabla siguiente basada en la condensación de electrófilos con nucleófilos:

Electrófilos E	Nucleófilos Nu	Enlaces covalentes Σ
Ésteres activados*	Aminas	Carboxamidas
Nitruros de acilo**	Aminas	Carboxamidas
Haluros de acilo	Aminas	Carboxamidas

ES 2 389 672 T3

Haluros de acilo	Alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilo	Alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilo	Aminas	Carboxamidas
Haluros de alquilo	Aminas	Alquilaminas
Haluros de alquilo	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Haluros de alquilo	Tioles	Tioésteres
Haluros de alquilo	Alcoholes	Éteres
Ácidos sulfónicos y sales de los mismos	Tioles	Tioéteres
Ácidos sulfónicos y sales de los mismos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ácidos sulfónicos y sales de los mismos	Alcoholes	Éteres
Anhídridos	Alcoholes	Ésteres
Anhídridos	Aminas	Carboxamidas
Haluros de arilo	Tioles	Tioéteres
Haluros de arilo	Aminas	Arilaminas
Aziridinas	Tioles	Tioéteres
Ácidos carboxílicos	Aminas	Carboxamidas
Ácidos carboxílicos	Alcoholes	Ésteres
Carbodiimidas	Ácidos carboxílicos	N-acilureas
Diazoalcanos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Epóxidos	Tioles	Tioéteres
Haloacetamidas	Tioles	Tioéteres
Imidoésteres	Aminas	Amidinas
Isocianatos	Aminas	Ureas
Isocianatos	Alcoholes	Uretanos
Isotiocianatos	Aminas	Tioureas
Maleimidas	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Aminas	Alquilaminas
Ésteres sulfónicos	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ésteres sulfónicos	Alcoholes	Éteres
Haluros de sulfonilo	Aminas	Sulfonamidas

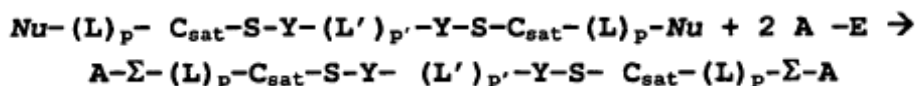
*los ésteres activados de fórmula general –CO-Part, representando Part un grupo lábil tal como oxisuccinimidilo, oxibenzotriazolilo, ariloxi que está opcionalmente sustituido;

** los nitruros de acilo pueden sufrir reordenamiento para dar isocianatos.

Puede hacerse especialmente referencia al libro *Advanced Organic Chemistry*, J. March, 4ª edición, John Wiley & Sons, 1992.

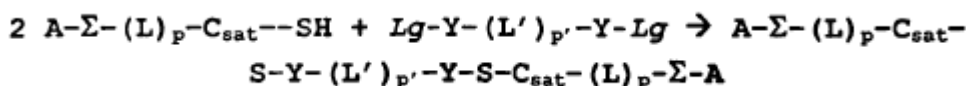
De acuerdo con otras variantes, es posible sintetizar los tintes de la invención de acuerdo con los esquemas de reacción siguientes:

5



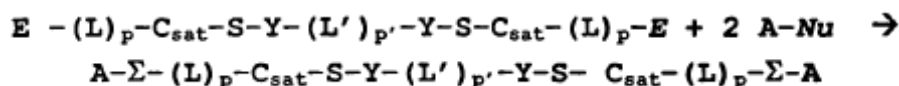
donde A, Y, L, L', p, p', C_{sat}, Σ, Nu y E son como se ha definido arriba;

10



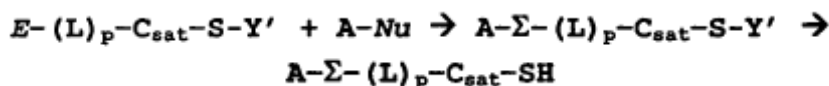
donde A, Y, L, L', p, p', C_{sat} y Σ son como se ha definido arriba; Lg representa un grupo nucleófilo lábil tal como haluro, en particular bromuro o cloruro, mesilato o tosilato;

15



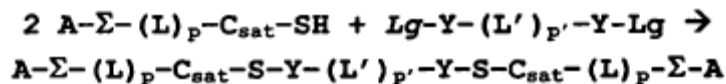
donde A, Y, L, L', p, p', C_{sat}, Σ, Nu y E son como se ha definido arriba;

20



representando Y' un grupo protector de la función tiol, y A, L, p, C_{sat}, Σ, Nu y E son como se ha definido arriba;

25



donde A, Y, L, L', p, p', C_{sat}, Lg y Σ son como se ha definido arriba.

30

Otro objeto de la invención se refiere a una composición que comprende al menos un tinte de fórmula (I). Además de la presencia de al menos un tinte de fórmula (I), la composición de la invención puede contener también un agente ácido o básico cosméticamente aceptable; en particular un agente básico.

35

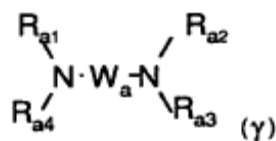
El pH de la composición de tinte está comprendido por regla general entre 5 y 12 aproximadamente, preferiblemente entre 9 y 11. El mismo puede ajustarse al valor deseado por medio de agentes acidificantes o basificantes como se definen más adelante, utilizados normalmente en la tinción de fibras de queratina, o utilizando alternativamente sistemas tampón convencionales.

40

Entre los agentes ácidos o acidificantes cosméticamente aceptables, puede hacerse mención de ácidos minerales u orgánicos tales como ácido clorhídrico HCl, ácido bromhídrico HBr, ácido sulfúrico H₂SO₄, ácido fosfórico H₃PO₄, ácidos alquilsulfónicos: Alk-S(O)₂OH tales como ácido metilsulfónico y ácido etilsulfónico, ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH tales como ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido tartárico; ácido láctico; ácidos alcoxisulfónicos: Alk-O-S(O)OH tales como ácido metoxisulfónico y ácido etoxisulfónico; ácidos ariloxisulfónicos tales como ácido toluenooxisulfónico y ácido fenoxisulfónico; ácidos carboxílicos tales como ácido acético CH₃C(O)OH, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido triflico, CF₃SO₃H y ácido tetrafluorobórico, HBF₄.

45

Entre los agentes básicos o basificantes cosméticamente aceptables, puede hacerse mención, a modo de ejemplo, de amoníaco acuoso, carbonato de metal alcalino, alcanolaminas tales como mono-, di- y trietanolaminas así como derivados de las mismas, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, y los compuestos de fórmula (y) siguientes:



en la cual W_a es un residuo propileno sustituido opcionalmente con un grupo hidroxilo o un radical C_1-C_4 alquilo; y R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} y R_{a4} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un radical C_1-C_4 alquilo o C_1-C_4 hidroxialquilo.

La composición de tinte que puede utilizarse en la invención contiene generalmente una cantidad de tinte de fórmula (I) comprendida entre 0,001% y 50% con relación al peso total de la composición. Preferiblemente, esta cantidad está comprendida entre 0,005% y 20% en peso, y aún más preferiblemente entre 0,01% y 5% en peso, con relación al peso total de la composición.

La composición de tinte puede contener también tintes directos adicionales. Estos tintes directos se seleccionan, por ejemplo, de tintes directos neutros, ácidos o catiónicos de nitrobenzeno, tintes directos neutros, ácidos o catiónicos azoicos, tintes de tetraazapentametino, tintes neutros, ácidos o catiónicos de quinona, en particular de antraquinona, tintes directos de acina, tintes directos de triarilmetano, tintes directos de indoamina y tintes directos naturales.

Entre los tintes directos naturales, puede hacerse mención de lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina y apigenindina. También pueden utilizarse extractos o decocciones que contienen estos tintes naturales, y en particular cataplasmas o extractos basados en alheña.

La composición de tinte puede contener una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores utilizados convencionalmente para tinción de fibras de queratina.

Entre las bases de oxidación, puede hacerse mención de parafenilendiaminas, bisfenilalquilenodiaminas, paraaminofenoles, bis-para-aminofenoles, ortoaminofenoles, bases heterocíclicas y sales de adición de los mismos.

Entre estos acopladores, puede hacerse mención en particular de meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores de naftaleno, acopladores heterocíclicos, y sales de adición de los mismos.

El o los acopladores están presentes generalmente cada uno en una cantidad comprendida entre 0,001% y 10% referida al peso total de la composición de tinte, preferiblemente entre 0,005% y 6%.

La o las bases de oxidación presentes en la composición de tinte está (están) presentes en general cada una en una cantidad comprendida entre 0,001% y 10% en peso referido al peso total de la composición de tinte, con preferencia entre 0,005% y 6% en peso.

En general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los acopladores que pueden utilizarse en el contexto de la invención se seleccionan en particular de sales de adición con un ácido, tales como hidrocioruros, hidrobromuros, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos, y sales de adición con una base, tales como hidróxidos de un metal alcalino tal como sodio o potasio, amoniaco acuoso, aminas o alcanolaminas.

El medio adecuado para la tinción, denominado también soporte de tinte, es un medio cosmético que contiene generalmente agua o una mixtura de agua y al menos un disolvente orgánico. A título de disolvente orgánico, puede hacerse mención, por ejemplo, de alcanoles inferiores C_1-C_4 , tales como etanol e isopropanol; polioles y poliésteres, tales como 2-butoxietanol, propilén-glicol, propilén-glicol-monometiléter, dietilenglicol monoetil-éter y dietilenglicol-monometiléter, así como alcoholes aromáticos tales como alcohol bencilico o fenoxietanol, y mixturas de los mismos.

Los disolventes, en su caso, están presentes preferiblemente en proporciones comprendidas con preferencia entre 1% y 99% en peso aproximadamente, con relación al peso total de la composición de tinte, y aún más preferiblemente entre 5% y 95% en peso aproximadamente.

La composición de tinte pueden contener también diversos adyuvantes utilizados convencionalmente en composiciones de tinción del cabello, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o híbridos o mixturas de los mismos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o híbridos, o mezclas de los mismos, espesantes minerales u orgánicos, y en particular espesantes polímeros asociativos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, agentes penetrantes, agentes secuestrantes, fragancias, tampones, agentes dispersantes, agentes de acondicionamiento tales como, por ejemplo, siliconas modificadas o no

modificadas volátiles o no volátiles, tales como amino siliconas, agentes formadores de película, ceramidas, conservantes, opacificadores o polímeros conductores.

5 Los adyuvantes arriba indicados están presentes generalmente en una cantidad, para cada uno de ellos, comprendida entre 0,01% y 20% en peso con relación al peso de la composición.

10 Por supuesto, los expertos en la técnica se asegurarán de seleccionar este o estos compuestos adicionales posibles de tal modo que las propiedades ventajosas asociadas intrínsecamente con la composición de tinte de acuerdo con la invención no se vean deterioradas, o al menos no sustancialmente, por la o las adiciones consideradas.

15 La composición de tinte puede encontrarse en diversas formas, tales como en forma de un líquido, una crema o un gel, o en cualquier otra forma adecuada para la tinción de las fibras de queratina, y en particular del cabello.

Otro objeto de la invención es un proceso de tinción que consiste en aplicar una composición cosmética que comprende al menos un tinte de fórmula (I) como se define arriba a fibras de queratina, opcionalmente en presencia de un agente ácido o básico, preferiblemente un agente básico.

20 El proceso para tinción de las fibras de queratina, en particular fibras de queratina oscuras, de acuerdo con la invención consiste en aplicar a los materiales de queratina una composición de tinte que comprende, en un medio cosmético adecuado, al menos un tinte de fórmula (I) o al menos un tinte fluorescente de fórmula (I).

De acuerdo con una realización específica, en el proceso de la invención, el agente básico se aplica como un post-tratamiento después de la aplicación de la composición que contiene al menos un tinte de fórmula (I).

Este post-tratamiento puede ser de duración corta, en particular desde 1 segundo a 30 minutos, con preferencia desde 1 minuto a 15 minutos, con un agente ácido o básico.

25 De acuerdo con una realización específica, en el proceso de la invención, el agente básico se aplica al mismo tiempo que se realiza la aplicación de la composición que contiene al menos un tinte de fórmula (I).

De acuerdo con otra realización específica, en el proceso de la invención, se aplica un agente reductor como post-tratamiento después de la aplicación de la composición que contiene al menos un tinte de fórmula (I).

De acuerdo con otra realización específica, en el proceso de la invención, se aplica un agente reductor como un pretratamiento antes de la aplicación de la composición que contiene al menos un tinte de fórmula (I).

30 De acuerdo con otra realización específica, en el proceso de la invención, se aplica un agente reductor al mismo tiempo que la composición que contiene al menos un tinte de fórmula (I).

35 Este agente reductor puede seleccionarse de tioles, por ejemplo cisteína, homocisteína o ácido tioláctico, las sales de estos tioles, fosfinas, bisulfito, sulfitos, ácido tioglicólico, así como sus ésteres, en particular monotioglicolato de glicerilo, y tioglicerol. Este agente reductor puede seleccionarse también de borohidruros y derivados de los mismos, por ejemplo las sales de borohidruro, de cianoborohidruro, de triacetoxiborohidruro o de trimetoxiborohidruro: sales de sodio, sales de litio, sales de potasio, sales de calcio, sales de amonio cuaternario (tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra-n-butilamonio o benciltrietilamonio); y catecol-borano.

Una realización específica de la invención se refiere a un proceso en el cual el tinte fluorescente de fórmula (I) se aplica directamente al cabello sin agentes reductores, exento de post-tratamiento ácido o básico.

40 Puede combinarse opcionalmente un tratamiento con un agente oxidante. Preferiblemente, el proceso de tinción de fibras de queratina de acuerdo con la invención comprende un paso adicional que consiste en aplicar un agente oxidante a las fibras de queratina. Puede utilizarse cualquier tipo de agente oxidante convencional en el campo. Así, el mismo puede seleccionarse de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metal alcalino, persales tales como perboratos y persulfatos, así como enzimas, entre las cuales puede hacerse mención de peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones tales como uricasas y oxigenasas de 4 electrones tales como lacasas. El uso de peróxido de hidrógeno es particularmente preferido. La duración de dicho tratamiento está comprendida entre 1 segundo y 40 minutos, preferiblemente entre 15 segundos y 15 minutos.

45 La aplicación de la composición de tinte de acuerdo con la invención se lleva a cabo generalmente a la temperatura ambiente. La misma puede, sin embargo, llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 20 y 180 °C.

50 Un objeto de la invención es también un dispositivo de tinción o "kit" de tinción con compartimientos múltiples en el cual un primer compartimiento contiene una composición de tinte que comprende al menos un de fórmula (I) y un segundo compartimiento contiene un agente ácido o básico cosméticamente aceptable capaz de liberar la función tiol del enlazador heterocíclico o de carbonilo.

55 Uno de estos compartimientos puede contener también uno o más tintes distintos del tipo de los tintes directos o tintes de oxidación.

La invención se refiere también a un dispositivo de compartimientos múltiples en el cual un primer compartimiento contiene una composición de tinte que comprende al menos un tinte de fórmula (I); un agente ácido o básico cosméticamente aceptable capaz de liberar la función tiol del enlazador de carbonilo o heterocíclico; y un tercer compartimiento contiene un agente oxidante.

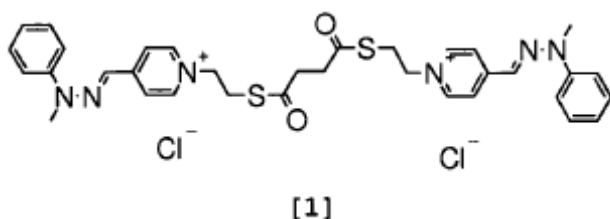
5 Cada uno de los dispositivos arriba mencionados puede estar equipado con un medio para suministrar la mezcla deseada al cabello, por ejemplo tal como los dispositivos descritos en la patente FR 2. 586. 913.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención. Los tintes de los ejemplos expuestos a continuación se han caracterizado plenamente por métodos convencionales espectroscópicos y espectrométricos.

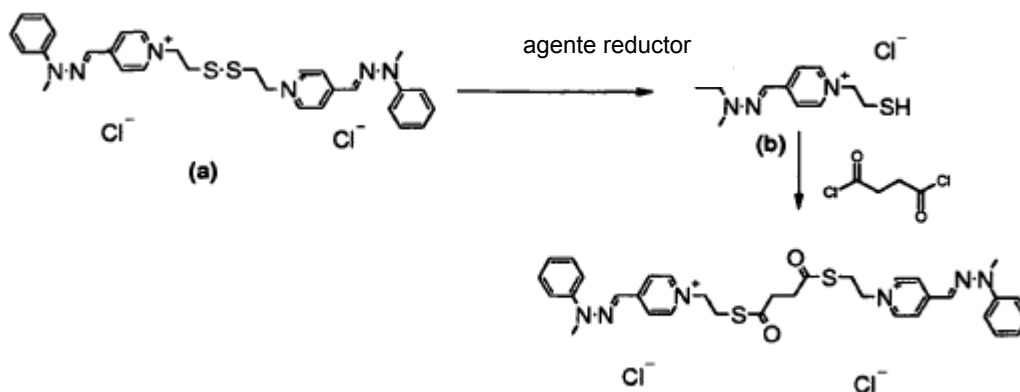
10 EJEMPLOS

EJEMPLOS DE SÍNTESIS

Ejemplo 1: Síntesis de dicloruro de 1,1'-[(1,4-dioxobutano-1,4-diil) bis (sulfanodiilheptano-2,1-diil)] bis (4-[[metil(fenil) hidrazono] metil]piridinio) [1]



15 Esquema de Síntesis



Procedimiento

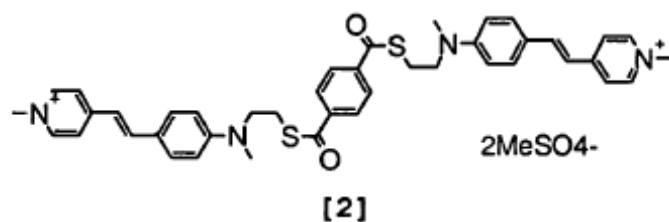
Etapa 1: Síntesis de cloruro de 4-[[metil(fenil)hidrazono]-metil]-1-(2-sulfaniletil)piridinio

20 Se disuelve 1 g de compuesto [a] en 50 ml de una mezcla 1/1 de agua/etanol. Se añaden a la mezcla 2 equivalentes de hidrato de hidrócloruro de ácido 3-[bis (2-carboxietil) fosfino] propanoico en solución en 20 ml de agua y 4 equivalentes de bicarbonato de sodio en solución en 10 ml de agua. Después de agitar durante 30 minutos a 40 °C en atmósfera inerte, la mezcla de reacción se vierte en 2-propanol y el precipitado amarillo se separa por filtración.

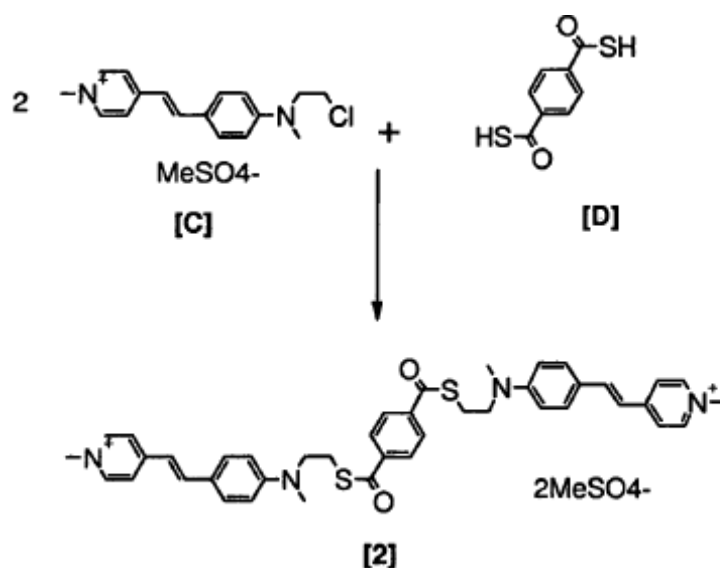
25 Etapa 2: Síntesis de dicloruro de 1,1'-[(1,4-dioxobutano-1,4-diil)bis(sulfanodiiletano-2,1-diil)]bis(4-[[metil(fenil)hidrazono]metil]piridinio) [1]

Se diluyen 200 mg de compuesto [b] y 2 equivalentes de trimetilamina en 10 ml de N-metil pirrolidiona (NMP). A 0 °C, se añaden gota a gota al medio de reacción 0, 5 equivalentes de cloruro de succinilo (CAS 543-20-4) diluido en 5 ml de NMP (anhidra) con agitación enérgica. Se continúa la agitación a la temperatura ambiente durante 6 horas y la mezcla de reacción se vierte luego en 2-propanol, después de lo cual se separa por filtración el precipitado amarillo.

Ejemplo 2: Síntesis de sulfato de 4,4'-{1,4-fenilenobis[carbonilsulfanodiiletano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenilenoeteno-2,1-diil]}bis(1-metil-piridinio)bis(metilo) [2]



Esquema de síntesis



Procedimiento

- 5 Se diluyen 500 mg de compuesto [C] y 2 equivalentes de trimetilamina en 25 ml de N-metil pirrolidinona (NMP). A 0 °C, se añaden gota a gota al medio de reacción 0,5 equivalentes de ácido ditiotereftálico [D] (CAS 1076-98-8) diluido en 5 ml de NMP (anhidra) con agitación enérgica. Se continúa la agitación a la temperatura ambiente durante 4 horas y la mezcla de reacción se vierte luego en 2-propanol, después de lo cual se separa por filtración el precipitado anaranjado brillante. Los análisis indican el producto esperado [2].

10 EJEMPLOS DE TINCIÓN

Se prepararon las composiciones de tinte en las proporciones siguientes.

Solución 1

Hidroxietilcelulosa Natrosol 250MR	0,72 g
C8/C10 (50:50) alquilhidroxietilcelulosa	5 g
CG110	
Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 400	4 g
Agua	cant. suf. 100 g

Solución 2: TAMPÓN de pH 7

KH ₂ PO ₄	0,026 mol/l
Na ₂ PO ₄	0,041 mol/l
Agua desmineralizada	cant. suf. 500 ml

Las composiciones de tinte se obtienen disolviendo el tinte [1] o [2] arriba indicado (5×10^{-3} mol/l) en la solución 1 y añadiendo luego un volumen equivalente de solución tampón 2.

- 5 Se aplica cada composición a cabello decolorado (SA40), cabello gris natural que comprende 90% de canas, cabello gris con ondulación permanente que comprende 90% de canas (1 g de mechón por 6 g de solución) y cabello oscuro (TH4). Después de un tiempo de permanencia de 30 minutos, se enjuagan los mechones. A continuación, se aplica la solución 3 a cabello decolorado (SA40), cabello gris natural que comprende 90% de canas, cabello gris con una relación permanente que comprende 90% de canas y cabello oscuro (TH4) (1 g de mechón por 6g de solución) y se calienta el cabello a 45 °C. Después de un tiempo de permanencia de 60 minutos, se enjuagan los mechones, se lavan con un champú estándar, se enjuagan de nuevo, y se secan finalmente.
- 10

Solución 3:

Cloruro de amonio (NH ₄ Cl)	5,4 g
Amoniaco acuoso como solución al 20%	cant. suf. pH=9,5
Agua desmineralizada	cant. suf. 100 ml

Se obtuvieron los resultados de tinción siguientes:

	Después de la tinción	
	Tinte [1]	Tinte [2]
Cabello decolorado (SA40)	Amarillo brillante	Anaranjado brillante
Cabello gris natural que comprende 90% de canas	Amarillo brillante	Anaranjado brillante
Cabello gris con ondulación permanente que comprende 90% de canas	Amarillo brillante	Anaranjado brillante

- 15
- Aclaramiento de las fibras de queratina TH4:
- Se observa el aclaramiento del cabello así tratado con el tinte 2: los mechones de altura de tono 4 eran visualmente más claros que los mechones de control sin tratar.

Solidez con respecto a operaciones sucesivas de lavado con champú:

- 20 Los mechones así tratados se someten a 5 operaciones sucesivas de lavado con champú se dividen en 2; la mitad se someten a 5 operaciones sucesivas de lavado con champú de acuerdo con un ciclo que comprende mojado de los mechones con agua, operaciones de lavado con champú (champú convencional), y enjuagado con agua, seguido por secado.

Observaciones visuales

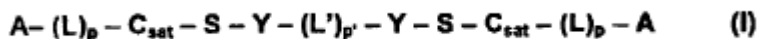
- 25 Durante las operaciones de lavado con champú, se produce una dilución poco visible del color; la espuma de champú y el agua de enjuagado no se colorean prácticamente.

ES 2 389 672 T3

El color observado en los mechones se conserva y el efecto de aclarado se mantiene visible en el cabello de altura de tono 4 así tratado.

REIVINDICACIONES

1. Un tinte de fórmula (I):

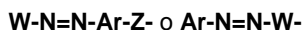


5 las sales de ácidos orgánicos o minerales, sus isómeros ópticos e isómeros geométricos, y los solvatos tales como hidratos:

en cuya fórmula (I):

- **A** representa un radical que contiene al menos un cromóforo que es opcionalmente catiónico, coloreado, o coloreado y fluorescente;
- 10 • **L y L'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan:
 - una cadena saturada o insaturada, lineal o ramificada C₁-C₂₀ de base hidrocarbonada que está opcionalmente sustituida, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o ambos de sus extremos con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos seleccionados de -N(R)-, -O-, -S-, -C(O)- y -SO₂-, seleccionándose R, que pueden ser idénticos o diferentes, de hidrógeno y un radical C₁-C₄ alquilo, hidroxialquilo y aminoalquilo; entendiéndose que dicha combinación no puede formar un enlace disulfuro -S-S-;
 - un grupo arileno,
 - un grupo heteroarileno,
 - un grupo cicloalquileno, o
 - 20 ○ un grupo heterocicloalquileno;
- **Y** representa un grupo carbonilo -C(O)- o un grupo heteroarilo, que es catiónico o no catiónico, que comprende 5-13 miembros, que está sustituido opcionalmente, y que comprende de 1 a 5 heteroátomos seleccionados de átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno;
- **p y p'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un número entero igual a 0 ó 1;
- 25 • **Csat** representa una cadena C₁-C₁₈ alquileno lineal o ramificada, opcionalmente sustituida.

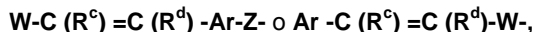
2. El tinte fluorescente de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación anterior, en el cual el cromóforo **A** representa:



en donde

- 30 **W** representa un heteroarilo, que comprende un amonio cuaternario, sustituido opcionalmente de modo preferible con uno o más grupos (C₁-C₄) alquilo;
- Ar** representa i) un radical (hetero)arilo de 5 ó 6 miembros de tipo fenilo o piridino, o ii) un biciclo (hetero)aromático de tipo naftilo, benzopiridinilo, indolinilo o benzoindolinilo, sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno, con uno o más grupos alquilo, con uno o más grupos hidroxilo, con uno o más grupos alcoxi, con uno o más grupos hidroxialquilo, con uno o más grupos amino o (di)alquilamino;
- 35 representando **Z** un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR' en el que R' representa un grupo (hidroxi)(C₁-C₄) alquilo.

3. El tinte fluorescente de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el cromóforo **A** representa:



40 donde:

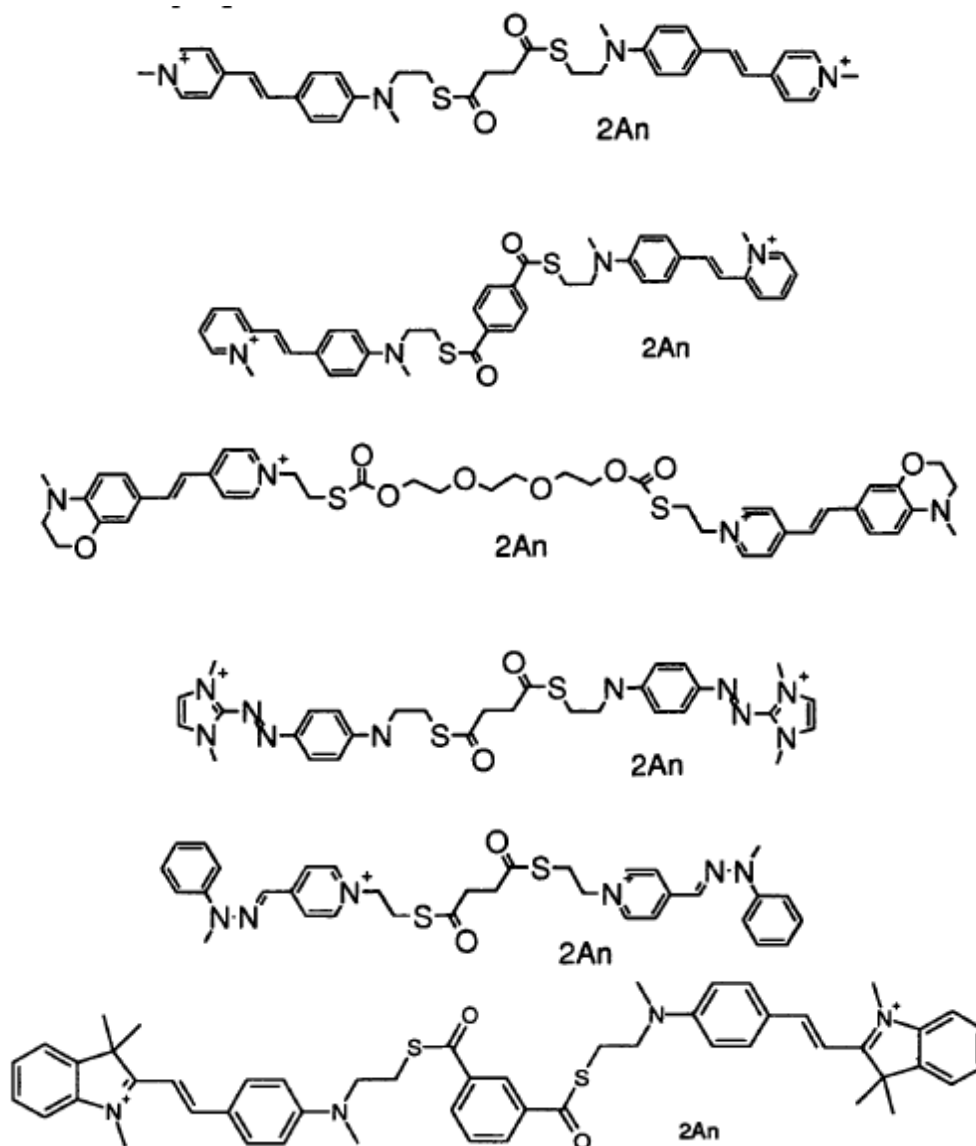
- W** representa un heterociclo o un heteroarilo, que comprende un amonio cuaternario;
- Ar** representa i) un radical (hetero)arilo de 5 ó 6 miembros de tipo fenilo o piridinio, o ii) un biciclo (hetero)aromático de tipo naftilo, benzopiridinio, indolinilo o benzoindolinilo, sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno, con uno o más grupos alquilo, con uno o más grupos hidroxilo; con uno o más grupos alcoxi, con uno o más grupos hidroxialquilo, con uno o más grupos amino o (di)alquilamino, con uno o más grupos acilamino; con uno o más grupos heterocicloalquilo o heteroarilo que comprenden 5 ó 6 miembros;
- 45 **R^c, R^d**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo C₁-C₄ alquilo; representando **Z** un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo NR', donde R' representa un grupo (hidroxi) (C₁-C₄) alquilo.

50 4. El tinte de fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual **Z** se encuentra en la posición para de Ar con relación a la función azo o del enlace doble -C(R^c)=C(R^d)-.

5. El tinte fluorescente de fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, tal que **Y** representa un grupo carbonilo, L' representa un grupo C₂-C₆ alquileno o arileno, interrumpido opcionalmente con 1 ó 2 heteroátomos y terminado opcionalmente en cada uno de sus extremos con un heteroátomo, tal como oxígeno, o NR, donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₄) alquilo.

55

6. El tinte fluorescente de fórmula **(I)** de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, seleccionado de los tintes siguientes:



5 donde **An** representa un contraión aniónico.

7. Una composición de tinte que comprende, en un medio cosmético adecuado, un tinte de fórmula **(I)** como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. La composición de tinte de acuerdo con la reivindicación anterior, que comprende, en un medio cosmético adecuado:

- 10
- o al menos un tinte de fórmula **(I)** como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
 - o y al menos un agente básico cosméticamente aceptable.

9. Un proceso para teñir materiales de queratina, en el cual se aplica a los materiales una composición de tinte adecuada que comprende al menos un tinte de fórmula **(I)** de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

15 10. El proceso para teñir materiales de queratina de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que los materiales de queratina son fibras de queratina oscuras que tienen una altura de tono menor que o igual a 6.

11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, en el cual el agente ácido o básico se aplica después de la aplicación del tinte de fórmula **(I)** como se define en las reivindicaciones 1 a 6.

12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el cual la composición comprende un agente oxidante.
13. Un dispositivo de compartimientos múltiples en el cual un primer compartimiento contiene una composición de tinte que comprende un tinte de fórmula **(I)** como se define en la reivindicaciones 1 a 6, y un segundo compartimiento contiene un agente básico.
- 5
14. El uso del tinte de fórmula **(I)** como se define en la reivindicaciones 1 a 6, para tinción de fibras de queratina humana, particularmente fibras de queratina oscuras que tienen una altura de tono menor que 6.
15. El uso del tinte fluorescente de fórmula **(I)** de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 6, para aclaramiento de fibras de queratina oscuras que tienen particularmente una altura de tono menor que 6.