



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0709371-3 B1



(22) Data do Depósito: 23/03/2007

(45) Data de Concessão: 07/01/2020

(54) Título: CORANTE FLUORESCENTE, COMPOSIÇÕES DE TINTURA, PROCESSO DAS COLORAÇÃO DE MATÉRIAS QUERATÍNICAS, DISPOSITIVO E USO DOS CORANTES FLUORESCENTES

(51) Int.Cl.: A61K 8/49; A61Q 5/06; A61Q 5/08; C09B 23/14.

(52) CPC: A61K 8/4933; A61Q 5/065; A61Q 5/08; C09B 23/145.

(30) Prioridade Unionista: 05/02/2007 FR 0753065; 15/02/2007 US 60/901,319; 19/04/2006 US 60/792,941; 24/03/2006 FR 0651035.

(73) Titular(es): L'OREAL.

(72) Inventor(es): ANDREW GREAVES; NICOLAS DAUBRESSE.

(86) Pedido PCT: PCT FR2007050999 de 23/03/2007

(87) Publicação PCT: WO 2007/110533 de 04/10/2007

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/09/2008

(57) Resumo: CORANTE FLUORESCENTE, COMPOSIÇÃO CORANTE, PROCESSO DE COLORAÇÃO DOS MATERIAIS DE QUERATINA, DISPOSITIVO MULTICOMPARTIMENTO E USO DOS CORANTES FLUORESCENTES A presente invenção se refere a uma composição corante que compreende um corante fluorescente de tiol/ dissulfeto piridinio, que compreende uma carga catiônica externa e uma cadeia de alquilenos interrompida, e a um processo de tingimento que possui um efeito de clareamento nos materiais de queratina, em particular, nas fibras de queratina, em especial, nas fibras de queratina humana, tais como o cabelo, utilizando dita composição. Ela se refere de modo similar aos corantes fluorescentes de tiol/ dissulfeto novos e às suas utilizações no clareamento dos materiais de queratina. Esta composição torna possível obter um efeito de clareamento visível e particularmente resistente nas fibras de queratina escuras.

**“CORANTE FLUORESCENTE, COMPOSIÇÕES DE TINTURA, PROCESSO
DAS COLORAÇÃO DE MATÉRIAS QUERATÍNICAS, DISPOSITIVO E USO
DOS CORANTES FLUORESCENTES”**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere à coloração das fibras queratínicas com a ajuda de corantes fluorescentes de tióis/ dissulfetos piridínio que compreendem uma carga catiônica externa e uma cadeia alquilenos interrompida.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Costuma-se tingir as fibras queratínicas, em particular, humanas, com uma coloração direta. O processo classicamente utilizado em coloração direta consiste em aplicar sobre as fibras queratínicas corantes diretos que são moléculas coloridas e corantes que possuem uma afinidade com as fibras, no sentido de deixar com que eles se propaguem e, a seguir, em enxaguar as fibras.

[003] Os corantes diretos classicamente utilizados são, por exemplo, corantes do tipo nitrados benzênicos, corantes antraquinônicos, nitropiridinas, corantes do tipo azóico, xantênico, acridínico, azínico ou triarilmetano.

[004] As colorações que resultam do uso de corantes diretos são colorações temporárias ou semipermanentes, pois a natureza das interações que ligam os corantes diretos à fibra queratínica, e sua dessorção da superfície e/ou do núcleo da fibra são responsáveis por sua baixa potência de tintura e por sua má resistência às lavagens ou à transpiração.

[005] Além disso, a coloração das fibras queratínicas a partir dos corantes diretos clássicos não permite clarear significativamente as fibras queratínicas.

[006] O clareamento da cor das fibras queratínicas, mais

particularmente, escuras, para tons mais claros, eventualmente modificando a tonalidade das mesmas, constitui uma demanda importante.

[007] Classicamente, de modo a obter uma coloração mais clara, é utilizado um processo para a descoloração química. Este processo compreende o tratamento das matérias queratínicas, tais como as fibras queratínicas, em particular, o cabelo, com um forte sistema de oxidação, em geral, composto de peróxido de hidrogênio associado ou não a persais, na maior parte das vezes em meio alcalino.

[008] Este sistema de descoloração possui a desvantagem de danificar as matérias queratínicas, em particular, as fibras queratínicas, em especial, as fibras queratínicas humanas, tais como os cabelos, e alterar suas propriedades cosméticas. As fibras possuem, de fato, tendência a se tornarem ásperas, mais difíceis de desembaraçar e mais frágeis. Finalmente, o clareamento ou a descoloração das fibras queratínicas por meio de agentes oxidantes é incompatível com os tratamentos de modificação da forma das referidas fibras, particularmente nos tratamentos de alisamento.

[009] Outra técnica de clareamento compreende em aplicar sobre os cabelos escuros corantes diretos fluorescentes. Esta técnica descrita, em particular, nos documentos FR 2.830.189 e WO 2004/091473, torna possível a retenção da qualidade da fibra queratínica durante o tratamento, mas os corantes fluorescentes empregados não exibem a resistência satisfatória às operações de lavagem.

[010] Para aumentar a tenacidade das colorações diretas, costuma-se fixar corantes diretos por ligação covalente ao cabelo. Por exemplo, costuma-se fazer reagir corantes que contêm grupos reagentes com os resíduos de cistina ou de cisteína muito numerosos nas fibras queratínicas. Ver por exemplo *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Guise & Stapleton, 91, 259-264 (1975); *Journal of Cosmetic Chemistry*, 42, 1-17 (1991);

CA 2024509.

[011] Além disso, costuma-se proteger a(s) função(ões) tiol(óis) contida(s) em uma molécula a ser enxertada nos cabelos antes de aplicá-las nos referidos cabelos WO 99/51194. Entretanto, esse pedido não menciona a utilização de corantes fluorescentes que permitem colorir ou clarear cabelos.

[012] Outros corantes dissulfetos conhecidos para a coloração das fibras queratínicas são os derivados dissulfetos dos derivados de aminotiofenol. Tais corantes são descritos, por exemplo, na patente FR 1.156.407. Estes corantes podem ser utilizados em condições relativamente suaves, na presença de um meio ligeiramente redutor ou após um pré-tratamento redutor do cabelo. Entretanto, estes corantes podem ocasionar mudanças na coloração durante a aplicação.

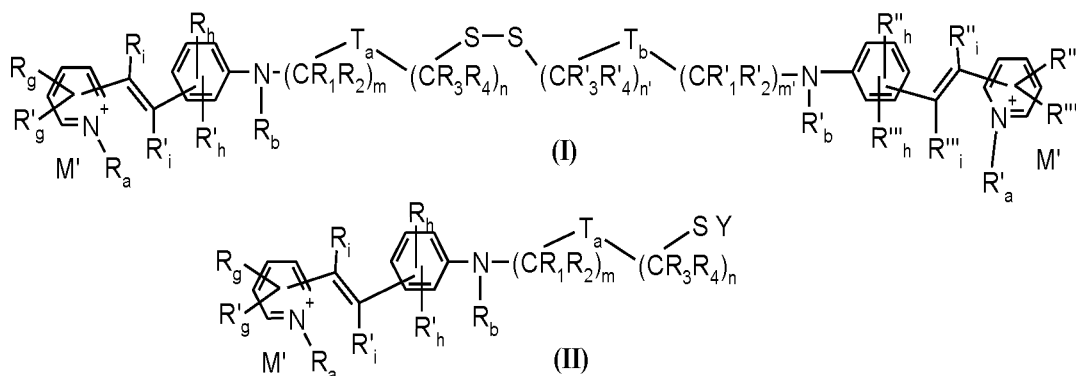
[013] Finalmente, o documento WO 2005/097051 descreve os corantes dissulfetos aza-imidazólios para a coloração direta de fibras queratínicas.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[014] O objetivo da presente invenção é apresentar e fornecer sistemas de coloração de matérias queratínicas, em particular, as fibras queratínicas humanas, em especial os cabelos, que não possui as desvantagens dos processos de descoloração existentes. Em particular, um dos objetivos da presente invenção é fornecer sistemas de coloração direta para a obtenção dos efeitos clareadores, em especial, nas fibras queratínicas natural ou artificialmente escuras, resistentes às operações de lavagem sucessivas, que não degradem as fibras queratínicas e que não alterem suas propriedades cosméticas.

[015] Este objetivo é alcançado com a presente invenção, um objeto do qual é um processo de coloração de matérias queratínicas, em particular, das fibras queratínicas, em especial, das fibras queratínicas

humanas, tais como os cabelos, particularmente, os cabelos escuros, que consiste em aplicar sobre as matérias queratínicas uma composição de tintura que compreende, em um meio cosmeticamente aceitável, pelo menos um corante fluorescente tiol piridínio que compreende uma carga catiônica externa, selecionada a partir dos corantes de fórmulas (I) ou (II) indicadas a seguir:



seus sais de ácido orgânico ou inorgânico, seus isômeros ópticos, isômeros geométricos, e os solvatos, tais como os hidratos;

em que na fórmula (I):

- R_a e R'_a , idênticos ou diferentes, representam um grupo arilalquila (C_1 - C_4) ou um grupo alquila (C_1 - C_6), opcionalmente substituído com um grupo hidroxila ou amino, alquilamino (C_1 - C_4), dialquilamino (C_1 - C_4), em que os mencionados radicais alquila podem formar, com o átomo de nitrogênio que os carrega, um heterociclo que compreende de 5 a 7 membros, que compreende opcionalmente outro heteroátomo diferente ou não diferente de nitrogênio; de preferência, R_a e R'_a representam um grupo alquila (C_1 - C_3) opcionalmente substituído com um grupo hidroxila ou um grupo benzila;

- R'_b e R''_b , idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, um grupo arilalquila (C_1 - C_4) ou um grupo alquila (C_1 - C_6), opcionalmente substituído; em particular, R'_b e R''_b representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila (C_1 - C_3) ou benzila;

- R_g , R'_g , R''_g e R'''_g , idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, um grupo amino, alquilamino (C_1 - C_4), dialquilamino (C_1 -

C₄) ou trifluorometila, um radical acilamino, alcóxi (C₁-C₄), alquilcarbonilóxi (C₁-C₄), alcoxicarbonila (C₁-C₄), alquilcarbonilamino (C₁-C₄), alquilsulfonilamino (C₁-C₄), ou um radical alquila (C₁-C₃);

- R_h, R'_h, R''_h e R'''_h, idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo dialquilamino (C₁-C₄), alquilcarbonilamino (C₁-C₄), um radical acilamino, alquilsulfonilamino (C₁-C₄), ou um radical alquila (C₁-C₄); em particular, R_h, R'_h, R''_h e R'''_h representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila (C₁-C₃);

- ou dois grupos R_g e R'_g; R''_g e R'''_g; R_h e R'_h; R''_h e R'''_h, ligados por dois átomos de carbono adjacentes, formam juntos um anel benzo ou indeno, um grupo heterocicloalquila fundido ou heteroarila fundido; o anel benzo, indeno, heterocicloalquila ou heteroarila sendo opcionalmente substituído com um átomo de halogênio, um grupo amino, alquilamino (C₁-C₄), dialquilamino (C₁-C₄), ciano, carboxila, hidroxila, trifluorometila, acilamino, alcóxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcóxi C₂-C₄, alquilcarbonilóxi (C₁-C₄), alcoxicarbonila (C₁-C₄), alquilcarbonilamino (C₁-C₄), um radical acilamino, carbamoíla ou alquilsulfonilamino (C₁-C₄), um radical amino-sulfonila ou um radical alquila (C₁-C₁₆) opcionalmente substituído com um grupo selecionado a partir do alcóxi (C₁-C₁₂), hidroxila, ciano, carboxila, amino, alquilamino (C₁-C₄) e dialquilamino (C₁-C₄), ou outros dos dois radicais alquila ligados pelo átomo de nitrogênio do grupo amino formam um heterociclo compreendendo de 5 a 7 membros e, opcionalmente, compreendendo outro heteroátomo idêntico ou diferente daquele do átomo de nitrogênio; em particular, R_g e R'_g; R''_g e R'''_g juntos formam um grupo benzo;

- R_i, R'_i, R''_i e R'''_i, idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila (C₁-C₄); em particular, um átomo de hidrogênio;

- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃ e R'₄, idênticos ou diferentes,

representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila (C₁-C₄), alcóxi (C₁-C₁₂), hidroxila, ciano, carboxila ou (di)(alquil)amino(C₁-C₄), em que os mencionados radicais alquila podem formar, com o átomo de nitrogênio que os carrega, um heterociclo que compreende de 5 a 7 membros, compreendendo opcionalmente outro heteroátomo diferente ou não diferente de nitrogênio; em particular, R₁, R₂, R₃ e R₄, são átomos de hidrogênio ou um grupo (di)(alquil)amino(C₁-C₄); de preferência, R₁, R₂, R'₁ ou R'₂ representam um átomo de hidrogênio e R₃, R₄, R'₃ ou R'₄ representam um átomo de hidrogênio ou um grupo (di)(alquil)amino(C₁-C₄); o grupo (di)(alquil)amino(C₁-C₄) estando, em particular, na posição α com relação à ligação T_a ou T_b quando n ou n' é superior a 1; em particular, R₃, R₄, R'₃ ou R'₄ representam um átomo de hidrogênio ou um grupo amino, e apenas um dos grupos R₃ e R₄ e/ou apenas um dos grupos R'₃ e R'₄ pode representar apenas um grupo amino, dito grupo amino estando, de preferência, na posição α com relação à ligação T_a e/ou T_b quando n ou n' é superior a 1; de maior preferência, R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃ e R'₄ representam um átomo de hidrogênio;

- T_a e T_b, idênticos ou diferentes, representam as combinações dos radicais selecionados a partir de -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -CO-, com R representa um átomo de hidrogênio, um radical alquila C₁-C₄ ou hidroxialquila C₁-C₄ ou um arilalquila (C₁-C₄); em particular, representam um grupo selecionado a partir de -C(O)-N(R)- e -N(R)-C(O)-;

- m, m', n e n', idênticos ou diferentes, representam um número inteiro entre 0 e 6 inclusive, com m+n e m'+n', idênticos ou diferentes, representando um número inteiro entre 1 e 10 inclusive; em particular, a soma m+n = m'+n' é um número inteiro entre 4 e 6 inclusive;

- M' representa um contra-íon aniônico; e

- Y representa: (i) um átomo de hidrogênio; (ii) um metal alcalino; (iii) um metal alcalino terroso; (iv) um grupo amônio: N⁺R ^{α} R ^{β} R ^{γ} R ^{δ} ou um grupo

fosfônio: $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ com R^α , R^β , R^γ e R^δ , idênticos ou diferentes, representando um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila (C_1 - C_4); ou (v) um grupo protetor da função tiol;

ficando entendido que quando o composto de fórmula (I) ou (II) contém outras partes catiônicas, se encontra associado a um ou mais contra-íons aniônicos que permitem atingir a eletroneutralidade da fórmula (I) ou (II).

[016] Outro objeto da presente invenção é uma composição de tintura que compreende, em um meio cosmético aceitável, pelo menos um corante fluorescente selecionado a partir dos corantes de fórmula (I) ou (II) conforme definido acima e, opcionalmente, um agente redutor.

[017] Um objeto da presente invenção também são os corantes fluorescentes novos de fórmula (I) ou (II) conforme definida acima.

[018] O processo de coloração de acordo com a presente invenção torna possível colorir visivelmente as matérias queratínicas escuras, em particular, as fibras queratínicas humana escuras, em especial, o cabelo escuro.

[019] Além disso, o processo da presente invenção torna possível obter a coloração das matérias queratínicas, em particular, das fibras queratínicas humana, em especial, do cabelo, sem danificar dito material, que é persistente com relação às operações de lavagem, aos ataques comuns (luz solar, perspiração) e outros tratamentos capilares. O processo da presente invenção também torna possível obter o clareamento das matérias queratínicas, tais como as fibras queratínicas, de preferência, as fibras queratínicas escuras e, de maior preferência, o cabelo escuro.

[020] Para o propósito da presente invenção, o termo “matéria queratínica escura” pretende significar que este exibe uma claridade de L^* medido no sistema C.I.E. $L^*a^*b^*$ menor ou igual a 45 e, de preferência, menor ou igual a 40, dado que, além disso, $L^*=0$ é equivalente a preto e $L^*=100$ é equivalente a branco.

[021] Para o propósito da presente invenção, a expressão “cabelo naturalmente ou artificialmente escuro” pretende significar o cabelo cuja altura de tom é inferior ou igual a 6 (loiro escuro) e, de preferência, inferior ou igual a 4 (marrom acastanhado).

[022] O clareamento do cabelo é avaliado pela variação na “altura de tom” antes ou após a aplicação do composto de fórmula (I) ou (II).

[023] A noção de tom está baseada na classificação das tonalidades naturais, um tom separando cada tonalidade da tonalidade que imediatamente se segue ou precede. Esta definição e a classificação das tonalidades naturais são bem conhecidas pelos profissionais de modelagem dos cabelos e estão publicadas no livro *Science des traitements capillaires* [*Hair treatment sciences*], por Charles Zviak 1988, publicado por Masson, págs 215 e 278.

[024] As alturas dos tons variam de 1 (preto) a 10 (loiro muito claro), uma unidade correspondendo a um tom; quanto maior a figura, mais clara a tonalidade.

[025] Um cabelo colorido artificialmente é um cabelo cuja coloração foi modificada por um tratamento de coloração, por exemplo, a coloração com corantes diretos ou corantes de oxidação.

[026] De preferência, a composição deve, após a aplicação no cabelo, por exemplo, no cabelo marrom acastanhado, levar aos resultados abaixo:

- o interesse está focado nos níveis de desempenho da refletância do cabelo quando ele é irradiado com luz visível no intervalo do comprimento de onda de 400 a 700 nm;

- as curvas da refletância como uma função do comprimento de onda, do cabelo tratado com a composição da presente invenção e o cabelo não tratado, são então comparados;

- a curva correspondente ao cabelo tratado deve mostrar uma refletância no intervalo do comprimento de onda de 500 a 700 nm que é maior do que a curva correspondendo ao cabelo não tratado;

- isto significa que, no intervalo do comprimento de onda de 540 a 700 nm, há pelo menos um intervalo onde a curva de refletância correspondente ao cabelo tratado é maior do que a curva de refletância correspondendo ao cabelo não tratado. O termo “maior” pretende significar uma diferença de pelo menos 0,05% na refletância, de preferência, de pelo menos 0,1%. Ainda assim, pode haver, no intervalo do comprimento de onda, de 540 a 700 nm, pelo menos um intervalo onde a curva de refletância correspondendo ao cabelo tratado é sobreposta ou inferior à curva de refletância correspondendo ao cabelo não tratado.

[027] De preferência, o comprimento de onda onde a diferença está no máximo entre a curva de refletância do cabelo tratado e do cabelo não tratado está dentro do intervalo do comprimento de onda de 500 a 650 nm e, de preferência, dentro do intervalo de comprimento de onda de 550 a 620 nm.

[028] Para o propósito da presente invenção, e salvo indicações em contrário:

- os radicais “arila” ou “heteroarila” podem ser substituídos com pelo menos um substituinte carregado por um átomo de carbono, selecionado a partir de:

- um radical alquila C₁-C₁₆, de preferência, C₁-C₆;
- um átomo de halogênio, tal como o cloro, flúor ou bromo;
- um grupo hidroxila;
- um radical alcóxi C₁-C₂;
- um radical alquiltio C₁-C₂;
- um radical (poli)hidroxialcóxi C₂-C₄;
- um radical amino;

- um radical amino substituído com um ou dois radicais alquila C₁-C₆, idênticos ou diferentes, carregando opcionalmente pelo menos:

(i) um grupo hidroxila,

(ii) um grupo amino,

- um radical acilamino (-NR-COR') em que o radical R é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C₁-C₄ carregando opcionalmente pelo menos um grupo hidroxila e o radical R' é um radical alquila C₁-C₂;

- um radical carbamoíla ((R)₂N-CO-), em que os radicais R, que podem ou não ser idênticos, representam um átomo de hidrogênio, ou radical alquila C₁-C₄, carregando opcionalmente pelo menos um grupo hidroxila;

- um radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-) em que o radical R representa um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C₁-C₄, carregando, opcionalmente, pelo menos um grupo hidroxila, e o radical R' representa um radical alquila C₁-C₄;

- um radical amino-sulfonila ((R)₂N-SO₂) em que os radicais R, que podem ou não serem idênticos, representam um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C₁-C₄, carregando, opcionalmente, pelo menos um grupo hidroxila;

- um radical carboxílico na forma de ácido ou salificado (de preferência, com um metal alcalino ou um amônio que é substituído ou não substituído);

- um grupo ciano;

- um grupo polialoalquila contendo de 1 a 6 átomos de carbono e de 1 a 6 átomos de halogênio, idênticos ou diferentes; o grupo polialoalquila é, por exemplo, a trifluorometila;

- a parte cíclica ou heterocíclica de um radical não aromático pode ser substituída com pelo menos um substituinte carregado por um átomo de carbono, selecionado a partir dos grupos:

- hidroxila;

- alquila C₁-C₄;

- alcóxi C₁-C₄;
- (poli)hidroxialcóxi C₂-C₄;
- um radical alquiltio C₁-C₂;
- RCO-NR'- em que o radical R' é um átomo de hidrogênio ou um

radical alquila C₁-C₄, e o radical R é um átomo de hidrogênio, um radical alquila C₁-C₂ ou um radical amino substituído com dois grupos alquila C₁-C₄, idênticos ou diferentes, sendo possível para ditos radicais alquila formar, com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, um heterociclo opcionalmente substituído, saturado ou insaturado, compreendendo de 5 a 7 membros do anel, compreendendo opcionalmente pelo menos um outro heteroátomo que pode ou não ser diferente do nitrogênio,

- RCO-O- em que o radical R é um radical alquila C₁-C₄ ou um radical amino substituído com dois grupos alquila C₁-C₄, idênticos ou diferentes, ditos radicais alquila formando possivelmente, com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, um heterociclo que compreende de 5 a 7 membros, que é saturado ou insaturado, que é opcionalmente substituído e que compreende opcionalmente pelo menos um outro heteroátomo que pode ou não ser diferente do nitrogênio;

- RO-CO- em que o radical R é um radical alquila C₁-C₄ ou um radical amino substituído com dois grupos alquila C₁-C₄, idênticos ou diferentes, sendo possível para ditos radicais alquila formar, com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, um heterociclo opcionalmente substituído, saturado ou insaturado, que compreende de 5 a 7 membros, compreendendo opcionalmente pelo menos um outro heteroátomo que pode ou não ser diferente do nitrogênio;

- um radical "arila" representa um grupo monocíclico ou policíclico, condensado ou não condensado, contendo de 6 a 22 átomos de carbono, e pelo menos um anel o qual é aromático; de preferência, o radical

arila é uma fenila, bifenila, naftila, indenila, antracenila ou tetrahidronaftila;

- um radical “diarilalquila” representa um grupo que compreende, no mesmo átomo de carbono de um grupo alquila, dois grupos arila, idênticos ou diferentes, tais como a difenilmetila ou a 1,1-difeniletila;

- um “radical heteroarila” representa um grupo monocíclico ou policíclico, condensado ou não condensado, opcionalmente catiônico que compreende de 5 a 22 membros e de 1 a 6 heteroátomos selecionados a partir de um átomo de nitrogênio, oxigênio e enxofre, e pelo menos um anel que é aromático; de preferência, um radical heteroarila é selecionado a partir da acridinila, benzimidazolil, benzobistriazolil, benzopirazolil, benzopiridazinil, benzoquinolil, benzotiazolil, benzotriazolil, benzoxazolil, piridinil, tetrazolil, dihidrotiazolil, imidazopiridinil, imidazolil, indolil, isoquimolil, naftoimidazolil, naftooxazolil, naftopirazolil, oxadiazolil, oxazolil, oxazolopiridil, fenazinil, fenooxazolil, pirazinil, pirazolil, pirilil, pirazoiltriaxil, piridil, piridinoimidazolil, pirrolil, quinolil, tetrazolil, tiadiazolil, tiazolil, tiazolopiridinil, tiazoilimidazolil, tiopirilil, triazolil, xantilil e seus sais de amônio;

- um radical “diheteroarilalquila” representa um grupo que compreende no mesmo átomo de carbono de um grupo alquila, dois grupos heteroarila, idênticos ou diferentes, tais como difurilmetila, 1,1-difuriletila, dipirrolilmetila ou ditienilmetila;

- um radical “cíclico” é um radical cicloalquila não aromático, monocíclico ou policíclico, condensado ou não condensado, contendo de 5 a 22 átomos de carbono, possivelmente compreendendo uma ou mais insaturações; em particular, o radical cíclico é uma cicloexila;

- um radical “cíclico estericamente impedido” é um radical cíclico substituído ou não substituído, aromático ou não aromático, impedido por efeitos estéricos ou restrições, compreendendo de 6 a 14 membros, ponteados; por meio de radicais estericamente impedidos, pode ser feita menção ao

biciclo[1.1.0]butano, mesitilas, tais como o 1,3,5-trimetilfenila, 1,3,5-tri-*terc*-butilfenila, 1,3,5-isobutilfenila, 1,3,5-trimetilsililfenila e adamantila;

- um “radical heterocíclico” é um radical não aromático condensado ou não condensado, monocíclico ou policíclico contendo de 5 a 22 membros, compreendendo de 1 a 6 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio, enxofre e selênio;

- um “radical alquila” é um radical de base hidrocarboneto C₁-C₁₆, de preferência, C₁-C₈, linear ou ramificado;

- a expressão “opcionalmente substituído” designada para o radical alquila implica que dito radical alquila pode ser substituído com um ou mais radicais selecionados a partir dos radicais: (i) hidroxila; (ii) alcóxi C₁-C₄; (iii) acilamino; (iv) amino opcionalmente substituído com um ou dois radicais alquila C₁-C₄, idênticos ou diferentes, ditos radicais alquila formam possivelmente, com o átomo de nitrogênio que os carrega, um heterociclo compreendendo de 5 a 7 membros, compreendendo opcionalmente outro heteroátomo que pode ou não ser diferente do nitrogênio;

- um “radical alcóxi” é um radical alquilóxi ou alquil-O- para o qual o radical alquila é um radical de base hidrocarboneto linear ou ramificado C₁-C₁₆, de preferência, C₁-C₈;

- um “radical alquiltio” é um radical alquil-S- para o qual o radical alquila é um radical de base hidrocarboneto linear ou ramificado C₁-C₁₆, de preferência, C₁-C₈;

- os limites que delimitam a extensão do intervalo dos valores estão incluídos neste intervalo de valores;

- um “sal de ácido orgânico ou inorgânico” é mais particularmente selecionado a partir de um sal derivado: (i) do ácido clorídrico HCl; (ii) do ácido bromídrico HBr; (iii) do ácido sulfúrico H₂SO₄; (iv) dos ácidos alquilssulfônicos: Alq-S(O)₂OH, tal como o ácido metilssulfônico e o ácido etilssulfônico; (v) dos

ácidos arilssulfônicos: $\text{Ar-S(O)}_2\text{OH}$ tal como do ácido benzenossulfônico e do ácido toluenossulfônico; (vi) do ácido cítrico; (vii) do ácido succínico; (viii) do ácido tartárico; (ix) do ácido láctico; (x) dos ácidos alcoxissulfínicos: Alq-O-S(O)OH tal como do ácido metoxissulfínico e do ácido etoxissulfínico; (xi) dos ácidos ariloxissulfínicos, tais como a partir do ácido toluenoxissulfínico e do ácido fenoxissulfínico; (xii) do ácido fosfórico H_3PO_4 ; (xiii) do ácido acético CH_3COOH ; (xiv) do ácido trifílico $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ e (xv) do ácido tetrafluorobórico HBF_4 ;

- um “contra-íon aniônico” é um ânion ou um grupo aniônico associado à carga catiônica do corante; em particular, o contra-íon aniônico é selecionado a partir de: (i) haletos, tais como o cloreto ou brometo; (ii) nitratos; (iii) sulfonatos, entre os quais estão o alquil sulfonato $\text{C}_1\text{-C}_6$: $\text{Alq-S(O)}_2\text{O}^-$ tal como o metil sulfonato ou o mesilato e o etil sulfonato; (iv) aril sulfonatos: $\text{Ar-S(O)}_2\text{O}^-$ tal como o benzeno sulfonato e o toluenossulfonato ou o tosilato; (v) citrato; (vi) succinato; (vii) tartarato; (viii) lactato; (ix) alquil sulfatos: Alq-O-S(O)O^- tal como o metil sulfato e o etil sulfato; (x) arilsulfatos: Ar-O-S(O)O^- tal como o benzenossulfato e o toluenossulfato; (xi) alcoxissulfatos: $\text{Alq-O-S(O)}_2\text{O}^-$ tal como o metóxi sulfato e o etóxi sulfato; (xii) ariloxissulfatos: $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$; (xiii) fosfato; (xiv) acetato; (xv) triflato; e (xvi) boratos, tais como o tetrafluoroborato.

[029] Os corantes fluorescentes de fórmula (I) ou (II) são compostos capazes de absorver na radiação UV ou na faixa visível em um comprimento de onda λ_{abs} entre 250 e 700 nm e capaz de re-emitir na faixa do visível em uma emissão do comprimento de onda λ_{em} entre 400 e 700 nm.

[030] De preferência, os compostos fluorescentes de fórmula (I) ou (II) são corantes capazes de absorver na faixa do visível λ_{abs} entre 400 e 700 nm e de re-emitir na faixa do visível λ_{em} entre 500 e 650 nm. De maior preferência, os corantes fluorescentes são corantes capazes de absorverem em um λ_{abs} entre 420 nm e 550 nm e re-emitir na faixa do visível em um comprimento de onda λ_{em} entre 550 e 620 nm.

[031] Uma realização específica se refere aos corantes fluorescentes de fórmula (I) ou (II) que compreendem uma função SY, em que Y representa um átomo de hidrogênio ou um metal alcalino. Vantajosamente, Y representa um átomo de hidrogênio.

[032] Os compostos fluorescentes da presente invenção de fórmula (II) contêm uma função SY que pode estar na forma covalente –S-Y ou na forma iônica –S-Y⁺ dependendo da natureza de Y e do pH do meio.

[033] De acordo com outra realização específica da presente invenção, na fórmula mencionada acima (II), Y é um grupo protetor conhecido pelos técnicos no assunto, por exemplo, aqueles descritos nos livros *Protective Groups in Organic Synthesis*, T.W. Greene, editora John Willey & Sons, NY, 1981, págs 193 – 217; *Protecting Groups*, P. Kocienski, Thieme, 3^a ed., 2005, cap. 5.

[034] Em particular, quando Y representa um grupo protetor da função tiol, Y é selecionado a partir dos seguintes radicais:

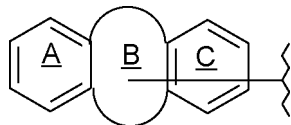
- alquilcarbonila (C₁-C₄);
- alquiltiocarbonila (C₁-C₄);
- alcoxicarbonila (C₁-C₄);
- alcoxitiocarbonila (C₁-C₄);
- alquiltio-tiocarbonila (C₁-C₄);
- (di)(alquil)aminocarbonila (C₁-C₄);
- (di)(alquil)aminotiocarbonila (C₁-C₄);
- arilcarbonila, tal como um fenilcarbonila;
- ariloxicarbonila;
- arilalcovicarbonila (C₁-C₄);
- (di)(alquil)aminocarbonila (C₁-C₄), tal como dimetilamino carbonila;
- (alquil)arilaminocarbonila (C₁-C₄);

- carboxila;
- SO_3^- ; M^+ em que M^+ representa um metal alcalino, tal como o sódio ou potássio, ou SO_3^- ; quando M' de fórmula (II) e M^+ estão ausentes;
- arila opcionalmente substituída, tal como a fenila, dibenzosuberila ou 1,3,5-cicloheptatrienila,
- heteroarila opcionalmente substituída; incluindo, em particular, a heteroarila catiônica ou não catiônica que compreende de 1 a 4 heteroátomos abaixo:

(i) monocíclicos compreendendo 5, 6 ou 7 membros, tais como a furanila ou a furila, pirrolil ou pirril, tiofenil or tienil, pirazolil, oxazolil, oxazólio, isoxazolil, isoxazólio, tiazolil, tiazólio, isotiazolil, isotiazólio, 1,2,4-triazolil, 1,2,4-triazólio, 1,2,3-triazolil, 1,2,3-triazólio, 1,2,4-oxazolil, 1,2,4-oxazólio, 1,2,4-tiadiazolil, 1,2,4-tiadiazólio, pirílio, tiopiridil, piridínio, pirimidinil, pirimidínio, pirazinil, pirazínio, piridazinil, piridazínio, triazinil, triazínio, tetrazinil, tetrazínio, azepina, azepínio, oxazepinil, oxazepínio, tiepinil, tiepínio, imidazolil, imidazólio;

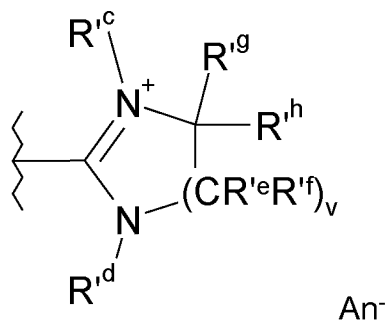
(ii) bicíclicos compreendendo de 8 a 11 membros, tais como o indolil, indolínio, benzoimidazolil, benzoimidazólio, benzoxazolil, benzoxazólio, dihidrobenzoxazolinil, benzotiazolil, benzotiazólio, piridoimidazolil, piridoimidazólio, tienocicloheptadienil, estes grupos monocíclicos ou bicíclicos sendo opcionalmente substituídos com um ou mais grupos, tais como a alquila ($\text{C}_1\text{-C}_4$), por exemplo a metila ou polihaloalquila ($\text{C}_1\text{-C}_4$), por exemplo, a trifluorometila;

(iii) ou o tricíclico ABC abaixo:



em que os dois anéis A, C compreendem opcionalmente um heteroátomo, e o anel B é um anel de 5, 6 ou 7 membros, particularmente 6 membros e contém pelo menos um heteroátomo, por exemplo, a piperidila ou a piranila;

- heterocicloalquila opcionalmente catiônica, opcionalmente substituída, o grupo heterocicloalquila representa, em particular, um grupo monocíclico de 5, 6 ou 7 membros saturado ou parcialmente saturado compreendendo de 1 a 4 heteroátomos selecionados a partir do oxigênio, enxofre e nitrogênio, tal como o di/tetrahidrofuranil, di/tetrahidrotiofenil, di/tetrahidropirrolil, di/tetrahidropirranil, di/tetra/hexahidrotiopiranil, dihidropiridil, piperazinil, piperidinil, tetrametilpiperidinil, morfolinil, di/tetra/hexahidroazepinil ou di/tetrahidropirimidinil, estes grupos sendo opcionalmente substituídos com um ou mais grupos, tais como a alquila (C₁-C₄), oxo ou tioxo; ou o heterociclo representa o seguinte grupo:



em que R'^c, R'^d, R'^e, R'^f, R'^g e R'^h, idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila (C₁-C₄) ou dois grupos R'^g com R'^h, e/ou R'^e com R'^f, formam um grupo oxo ou tioxo, ou R'^g com R'^e juntos formam uma cicloalquila; e v representa um número inteiro entre 1 e 3 inclusive; de preferência, R'^c a R'^h representa um átomo de hidrogênio; e An⁻ representa um contra-íon;

- isotiourônio -C(NR'^cR'^d)=N⁺R'^eR'^f; An⁻ com R'^c, R'^d, R'^e e R'^f, idênticos ou diferentes, representa um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila (C₁-C₄); de preferência, R'^c a R'^f representa um átomo de hidrogênio; e An⁻ representa um contra-íon;

- isotiouréia -C(NR'^cR'^d)=NR'^e com R'^c, R'^d, e R'^e conforme definido acima;

- (di)arilalquila (C₁-C₄) opcionalmente substituída, tal com o 9-

antracenilmetil, fenilmetil ou difenilmetil opcionalmente substituído com um ou mais grupos, em particular, selecionado a partir de alquila (C₁-C₄), alcóxi (C₁-C₄), tal como metóxi, hidroxila, alquilcarbonila (C₁-C₄) e (di)(alquil)amino (C₁-C₄), tal como o dimetilamino;

- (di)heteroarilalquila (C₁-C₄) opcionalmente substituído, o grupo heteroarila é, em particular, catiônico ou não catiônico, e monocíclico, compreendendo 5 ou 6 membros e de 1 a 4 heteroátomos selecionados a partir do nitrogênio, oxigênio e enxofre, tais como os grupos pirrolil, furanil, tiofenil, piridil, piridil N-óxido, tal como o 4-piridil ou 2-piridil N-óxido, pirílio, piridínio ou triazinil, opcionalmente substituídos com um ou mais grupos, tais como a alquila, particularmente a metila, vantajosamente o (di)heteroarilalquila (C₁-C₄) é o (di)heteroarilmetila ou (di)heteroariletila;

- CR¹R²R³ com R¹, R² e R³, idênticos ou diferentes, representando um átomo de halogênio ou um grupo selecionado a partir de:

- alquila (C₁-C₄);
- alcóxi (C₁-C₄);
- arila opcionalmente substituída, tal como a fenila opcionalmente substituída com um ou mais grupos, tais como a alquila (C₁-C₄); alcóxi (C₁-C₄) ou hidroxila;

- heteroarila opcionalmente substituída, tal como a tiofenila, furanila, pirrolil, piranil ou piridil, opcionalmente substituído com um grupo alquila (C₁-C₄);

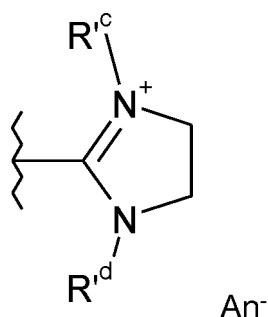
- P(Z¹)R¹R²R³ com R¹ e R², idêntico ou diferente, representando uma hidroxila, um grupo alquila ou alcóxi (C₁-C₄); R³ representando uma hidroxila ou grupo alcóxi (C₁-C₄); e Z¹ representando um átomo de oxigênio ou enxofre;

- um grupo cíclico estericamente impedido, tal como o grupo adamantila; e

- alcoxialquila (C₁-C₄) opcionalmente substituída, tal como a

metoximetila (MOM), etoxietila (EOM) ou isobutoximetila.

[035] De acordo com uma realização específica, os corantes fluorescentes de tiol protegido de fórmula (II) compreendendo um grupo Y (i) que é um grupo heteroarila monocíclico de 5 ou 6 membros aromático, catiônico, compreendendo de 1 a 4 heteroátomos selecionados a partir do oxigênio, enxofre e nitrogênio, tal como o oxazólio, isoxazólio, tiazólio, isotiazólio, 1,2,4-triazólio, 1,2,3-triazólio, 1,2,4-oxazólio, 1,2,4-tiadiazólio, pirílio, piridínio, pirimidínio, pirazinil, pirazínio, piridazínio, triazínio, tetrazínio, oxazepínio, tiepinil, tiepínio ou imidazólio; (ii) grupo heteroarila bicíclico de 8 a 11 membros catiônico, tal como o indolínio, benzoimidazólio, benzoxazólio ou benzotiazólio, estes grupos heteroarila monocíclico ou bicíclico sendo opcionalmente substituídos com um ou mais grupos, tais como a alquila, por exemplo, a metila, ou a polialoalquila (C₁-C₄), por exemplo, a trifluorometila (iii) ou um grupo heterocíclico abaixo:

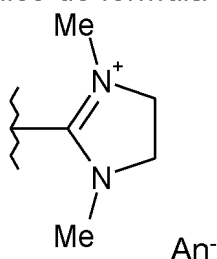


em que R'^c e R'^d, idêntico ou diferente, representa um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila (C₁-C₄); de preferência, R'^c to R'^d representa um grupo alquila (C₁-C₄); tal como a metila; e An⁻ representa um contra-íon.

[036] Em particular, Y representa um grupo selecionado a partir de oxazólio, isoxazólio, tiazólio, isotiazólio, 1,2,4-triazólio, 1,2,3-triazólio, 1,2,4-oxazólio, 1,2,4-tiadiazólio, pirílio, piridínio, pirimidínio, pirazínio, piridazínio, triazínio, imidazólio, benzoimidazólio, benzoxazólio e benzotiazólio, estes grupos sendo opcionalmente substituídos com um ou mais grupos alquila (C₁-C₄), em particular, a metila.

[037] Em particular, os corantes de fórmula (II) possuem um grupo Y representam um metal alcalino ou um grupo protetor, tal como:

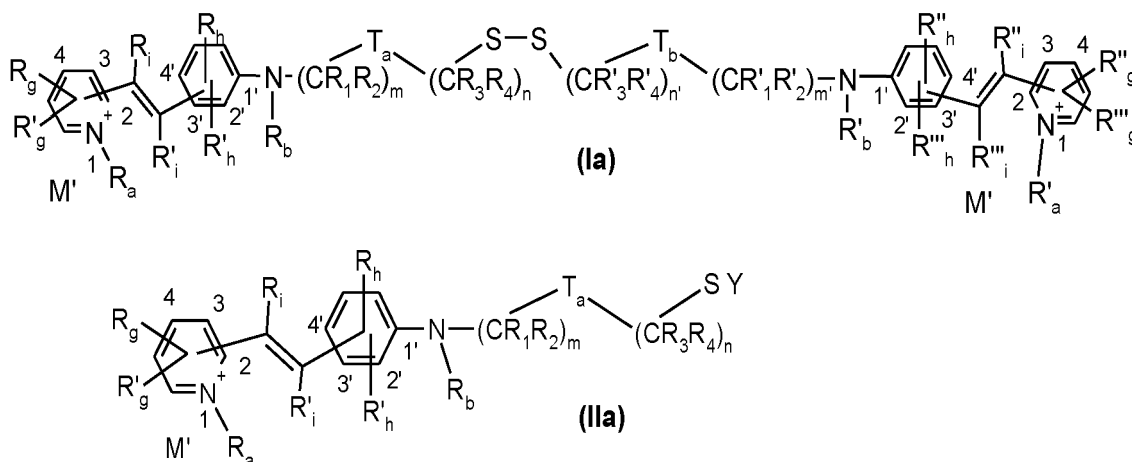
- alquilcarbonila (C₁-C₄), tal como a metilcarbonila ou a etilcarbonila;
- arilcarbonila, tal como a fenilcarbonila;
- alcóxicarbonila (C₁-C₄);
- arilóxicarbonila;
- arilalcóxicarbonila (C₁-C₄);
- (di)(alquil)aminocarbonila (C₁-C₄), tal como a dimetilaminocarbonila;
- (alquil)arilaminocarbonila (C₁-C₄);
- arila opcionalmente substituída, tal como a fenila;
- heteroarila monocíclica catiônica de 5 ou 6 membros, tal como o pirílio, piridínio, pirimidínio, pirazínio, piridazínio, triazínio ou imidazólio; estes grupos sendo opcionalmente substituídos com um ou mais grupos alquila (C₁-C₄) idênticos ou diferentes, tais como a metila;
- heteroarila bicíclica catiônica de 8 a 11 membros, tal como o benzoimidazólio ou benzoxazólio; estes grupos sendo opcionalmente substituídos com um ou mais grupos alquila (C₁-C₄) idênticos ou diferentes, tais como a metila;
- heterociclo catiônico de fórmula abaixo:



- isotiourônio -C(NH₂)=N⁺H₂; An⁻;
- isotiouréia -C(NH₂)=NH;
- SO₃⁻, M⁺ com M⁺ representando um metal alcalino, tal como o sódio ou potássio, ou SO₃⁻ quando M' de fórmula (II) e M⁺ estão ausentes.

[038] De acordo com uma realização específica da presente

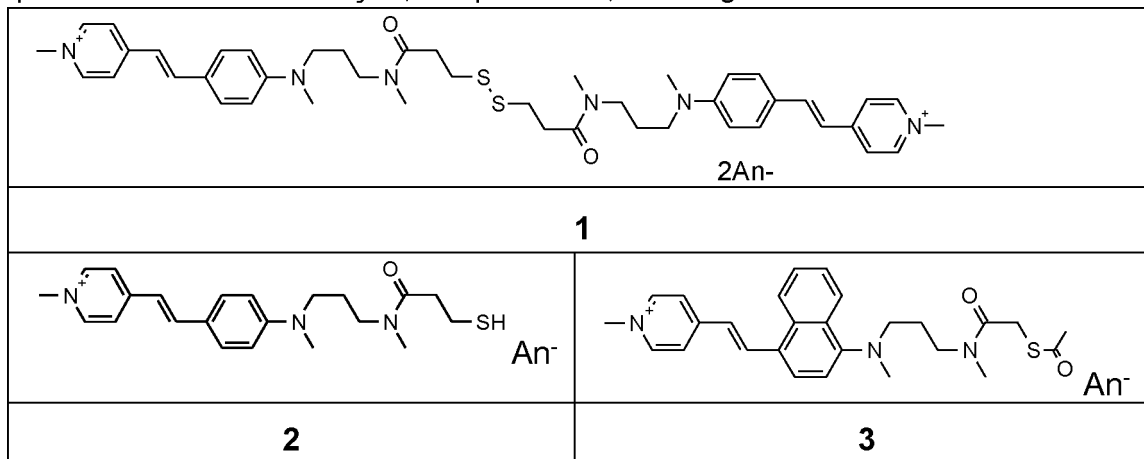
invenção, os corantes fluorescentes da presente invenção são de fórmula (I) ou (II), cada um possui o grupo etileno ligando a parte piridínio na fenila na posição *orto* ou *para*, isto é, na posição 2-4', 4-2', 4-4';



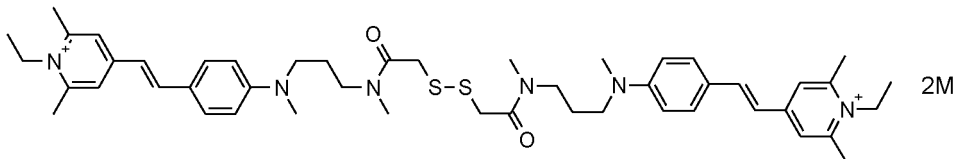
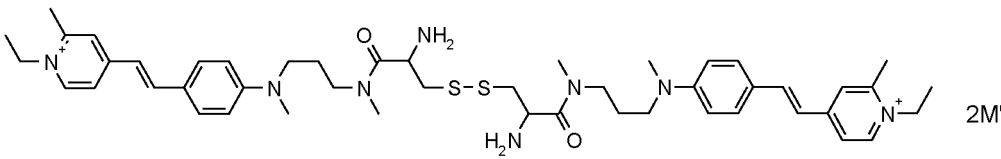
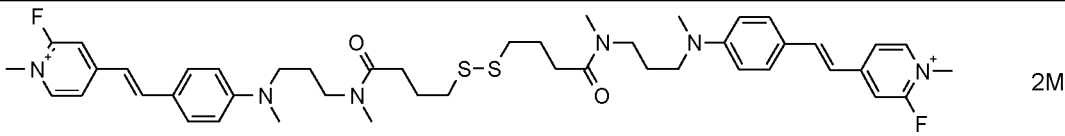
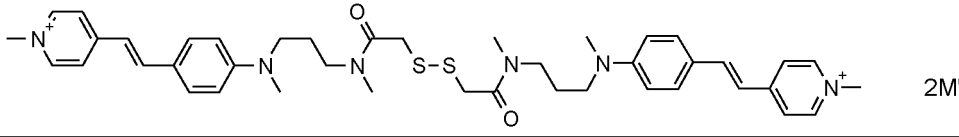
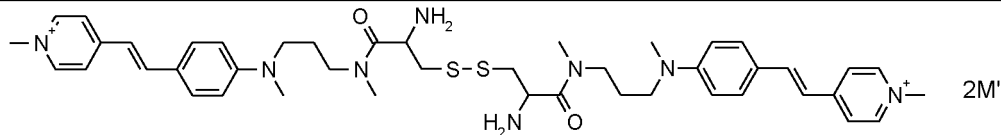
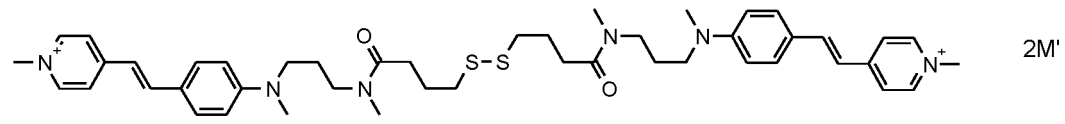
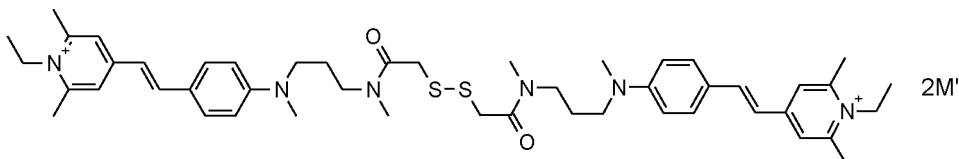
as fórmulas (Ia) e (IIa) em que R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R_i, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R''₁, R''₂, R''₃, R''₄, R'_a, R'_b, R''_a, R''_b, R'_i, R''_i, R'_g, R''_g, R'_h, R''_h, m, n, Y, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'_a, R'_b, R''₁, R''₂, R''₃, R''₄, R'_a, R'_b, R''_a, R''_b, R'_i, R''_i, R'_g, R''_g, R'_h, R''_h, m' e n' conforme definido acima.

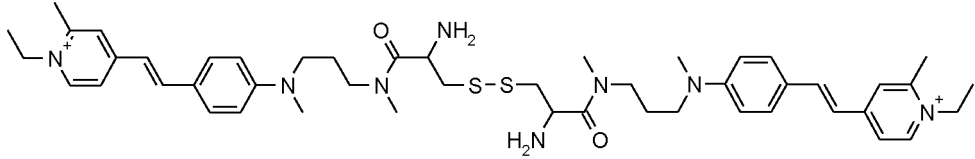
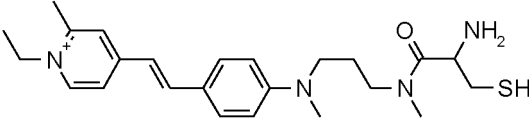
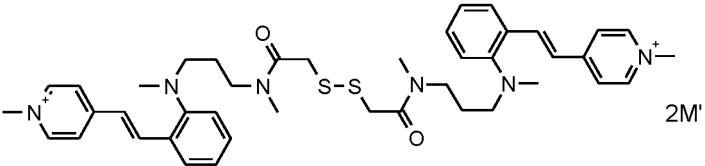
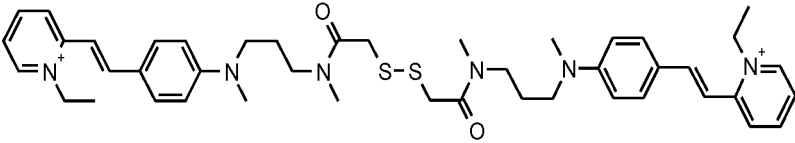
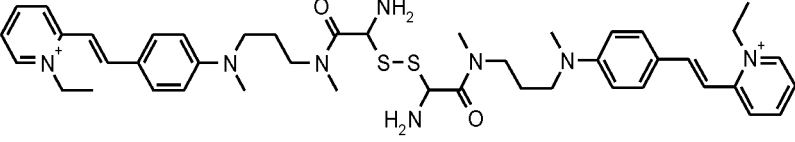
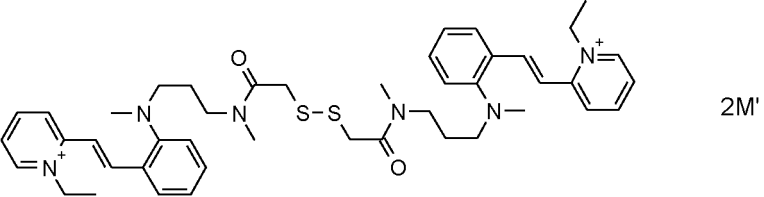
[039] Outra realização específica da presente invenção se refere aos corantes fluorescentes dissulfeto simétricos de fórmula (I) ou (Ia), isto é, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, R₁, R₂, R₃, R₄, T_a, m e n são idênticos a R'_a, R'_b, R''_g, R'''_g, R''_h, R'''_h, R''_i, R'''_i, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, T_b, m' e n', respectivamente.

[040] A título de exemplo dos corantes fluorescentes de tiol, pode ser feita uma menção, em particular, aos seguintes corantes:



3	4
5	6
7	8
9	10
11	12
13	
14	
15	

15

16

17

18

19

20

21

22

	2M'
23	
	An ⁻
24	
	2M'
25	
	2M'
26	
	2M'
27	
	2M'
28	

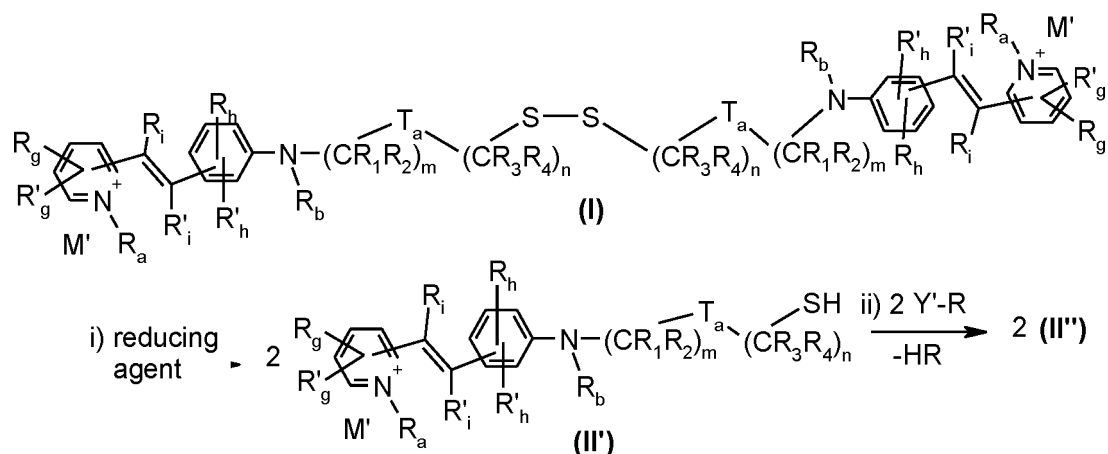
- com M' e An⁻, idênticos ou diferentes, representando um contra-íon aniônico.

[041] Com M' e An⁻, idênticos ou diferentes, representando, em particular, um contra-íon, tais como os haletos, por exemplo, o cloreto ou brometo; nitratos; sulfonatos, entre os quais os alquilsulfonatos C₁-C₆:

Alq-S(O)₂⁻, tal como o metilssulfonato ou mesilato e o etilsulfonato; arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻, tal como o benzenossulfonato e o toluenossulfonato ou o tosilato; citrato; succinato; tartarato; lactato; alquil sulfatos: Alq-O-S(O)O⁻, tal como o metil sulfato e o etil sulfato; aril sulfatos: Ar-O-S(O)O⁻, tal como o benzeno sulfato e o tolueno sulfato; alcóxi sulfatos: Alq-O-S(O)₂O⁻, tal como o metóxi sulfato e o etóxi sulfato; arilóxi sulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻, fosfato; acetato; triflato; e boratos, tais como o tetrafluoroborato.

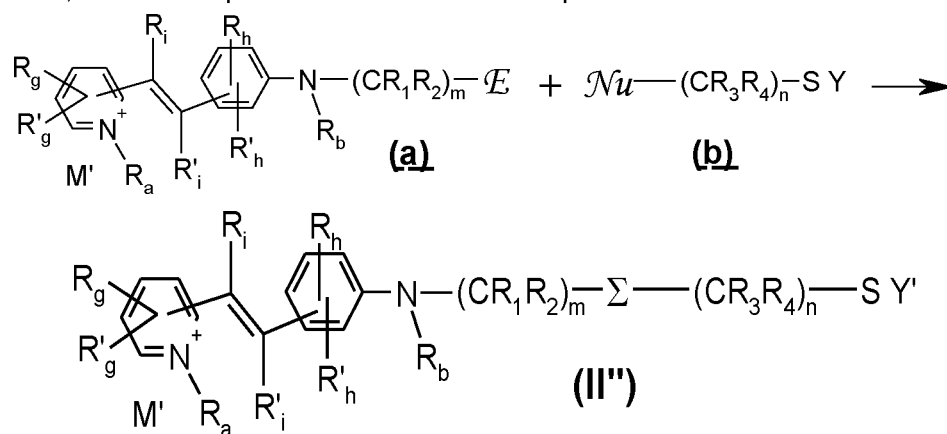
[042] Os corantes tiol protegidos de fórmula (II) podem ser sintetizados em dois estágios. O primeiro estágio consiste na preparação do corante tiol não protegido de acordo com os métodos conhecidos pelos técnicos no assunto, por exemplo, *Thiols and organic Sulfides, Thiocyanates and Isothiocyanates, organic*, Ullmann's Encyclopaedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Em adição, o segundo estágio consiste na proteção da função tiol de acordo com os métodos convencionais conhecidos pelos técnicos no assunto para a produção dos corantes tiol protegidos de fórmula (II). Como meio de exemplo para a proteção da função tiol -SH do corante tiol, pode ser feita a utilização dos métodos nos livros *Protective Groups in Organic Synthesis*, T.W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pág 193-217; *Protecting Groups*, P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, cap. 5.

[043] Este método pode ser ilustrado por meio do método que consiste (i) na produção de corantes fluorescentes de tiol heterocíclicos pela redução de um corante fluorescente bi-cromóforo heterocíclico carregando uma função dissulfeto -S-S- tal como (I) e (ii) na proteção, de acordo com os métodos convencionais, de dita função tiol dos compostos (II') de modo a obter os corantes fluorescentes de tiol protegidos de fórmula (II'').



com R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_a , R_g , R'_g , R_h , R'_h , R_i , R'_i , T_a , m , n e M' sendo conforme definido acima e R representando um grupo de partida nucleófilo, por exemplo, mesilato, tosilato, triflato ou haleto, e Y' representando um grupo protetor da função tiol.

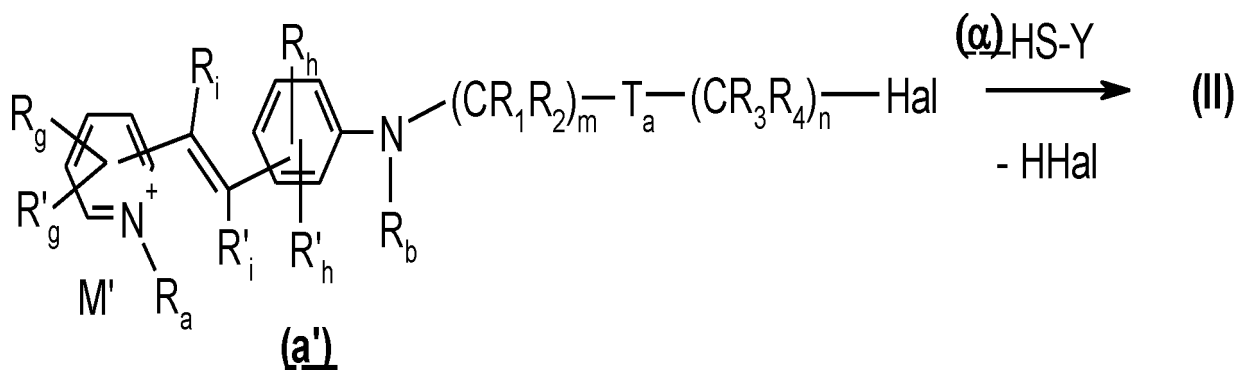
[044] De acordo com outra possibilidade, um composto tiol protegido em (b) por um grupo protetor Y' conforme definido acima, preparado de acordo com um dos procedimentos descritos nos livros mencionados acima, dito composto de tiol protetor compreendendo pelo menos uma função nucleofílica, pode ser reagido com uma quantidade suficiente, de preferência, equimolar de um “cromóforo fluorescente reativo” ou de um composto que compreende tal “cromóforo fluorescente reativo” (a). Em outras palavras, (a) compreende uma função eletrofílica de modo a formar uma ligação Σ covalente, conforme pode ser observado esquematicamente abaixo:



com R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_a , R_b , R_g , R'_g , R_h , R'_h , R_i , R'_i , Y' , m , n e

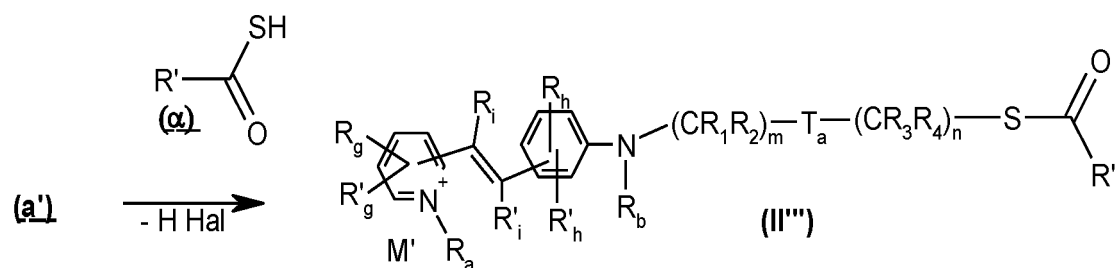
M' sendo conforme definidos acima; Nu representando um grupo nucleofílico aminado ou oxigenado, tal como uma amina primaria, hidroxila ou tiol; E representando um grupo eletrofílico compreendendo uma carbonila ou uma tiocarbonila, tal como um haleto de acila, um tiohaleto de acila, um éster ou um tioéster. Se segue que Σ representa um série de radicais selecionados a partir de $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R})-$ e $-\text{CO}-$, com R representando um átomo de hidrogênio, um radical alquila C₁-C₄ ou um radical hidroxialquila C₁-C₄; ou uma arilalquila (C₁-C₄), em particular, Σ representa um grupo selecionado a partir de $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{S})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{S})-\text{S}-$ ou $-\text{C}(\text{S})-\text{N}(\text{R})-$.

[045] Também pode ser feita a utilização de um reagente tiol Y-SH compreendendo um grupo Y, a função SH nucleofílica a qual pode reagir com o átomo de carbono na posição alfa com relação ao átomo de halogênio transportado pelo cromóforo fluorescente (a') de modo a fornecer o corante fluorescente de tiol protegido de fórmula (II):



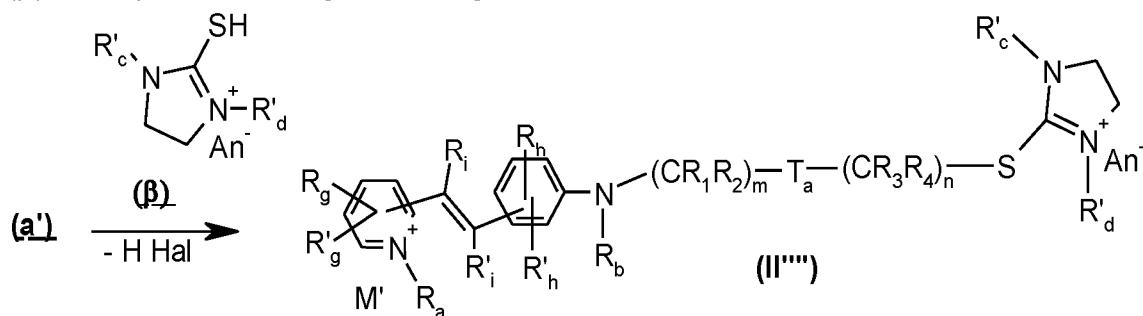
com R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, T_a, Y, m, n, e M' sendo conforme definidos acima; e Hal representando um átomo de halogênio nucleófilo, tal como o bromo, iodo ou cloro.

[046] Também pode ser utilizado um tio ácido (α) (por exemplo, o ácido tioacético) que irá reagir com um haleto ligado ao cromóforo fluorescente (a').



com $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, T_a, M'$ sendo conforme definidos acima e R' representando um grupo alquila (C_1-C_6).

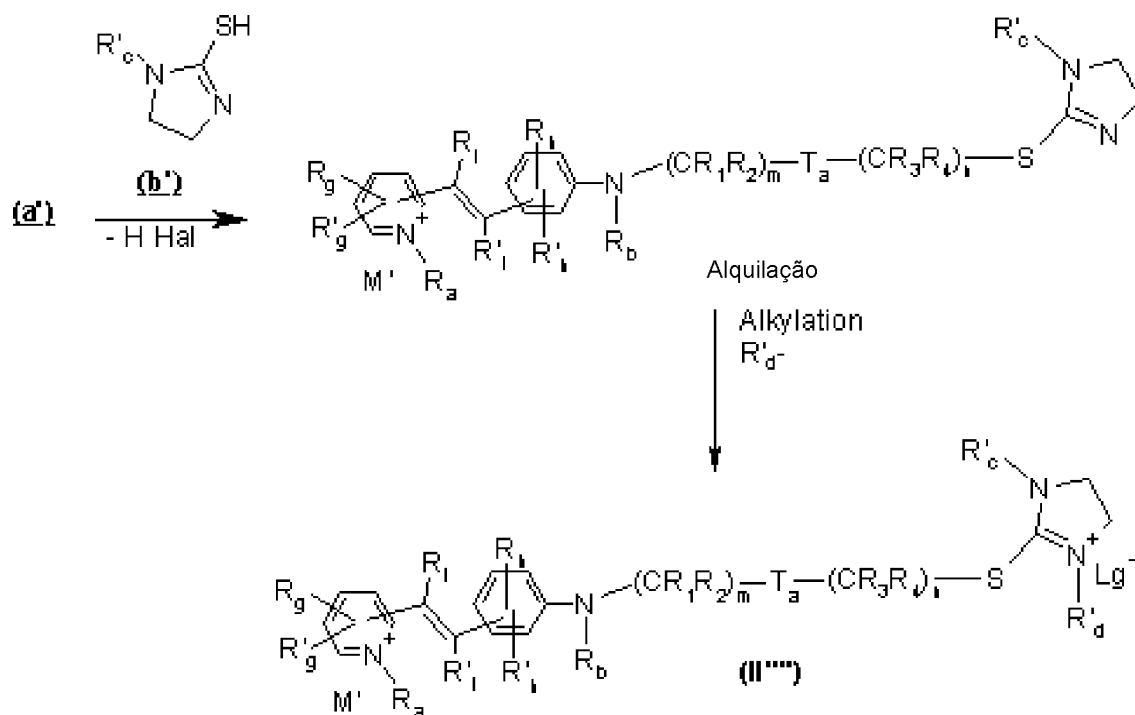
[047] Mais particularmente, um grupo de partida nucleófilo pode ser substituído com um grupo tiouréia ($S=C(NRR)NRR$) de modo a produzir o isotiourônio. Por exemplo, se o grupo tiouréia for um tioimidazólio (β), o esquema de reação é o seguinte:



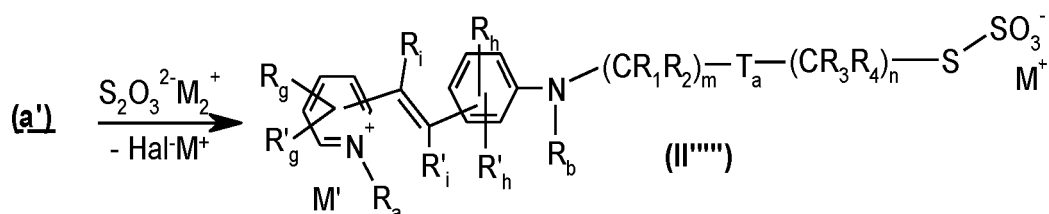
com $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_b, R'_c, R'_d, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, T_a, Na^+$ e M' , sendo conforme definidos acima.

[048] Uma variação é utilizar, no lugar do haleto que compreende o cromóforo fluorescente (a'), um cromóforo que compreende outro tipo de nucleófilo, tal como o tosilato ou o mesilato.

[049] De acordo com outra variação, é possível produzir um intermediário de imidazolina utilizando o haleto que compreende o cromóforo fluorescente (a') e uma tioimidazolina (b') de modo a produzir, após a alquilação com um reagente $R'Lg$, com R representado um grupo alquila e Lg um grupo de partida, tal como halogênio, por exemplo, o cloro, bromo ou o iodo, ou um grupo mesilato ou tosilato, o corante de fórmula (II''').

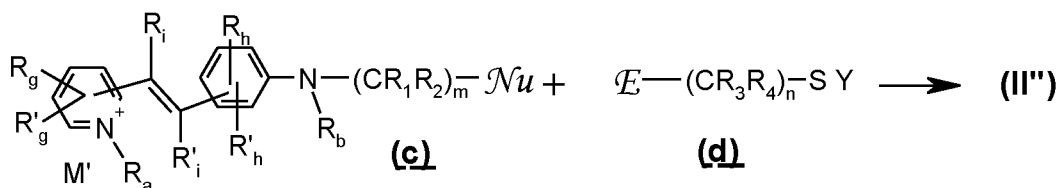


[050] Também é possível substituir um grupo de partida nucleófilo com os sais de tiosulfato (por exemplo, o tiosulfato de sódio ou o tiosulfato de potássio), de modo a produzir os sais de Bunte ($-SSO_3^-$, Na^+ ou K^+):



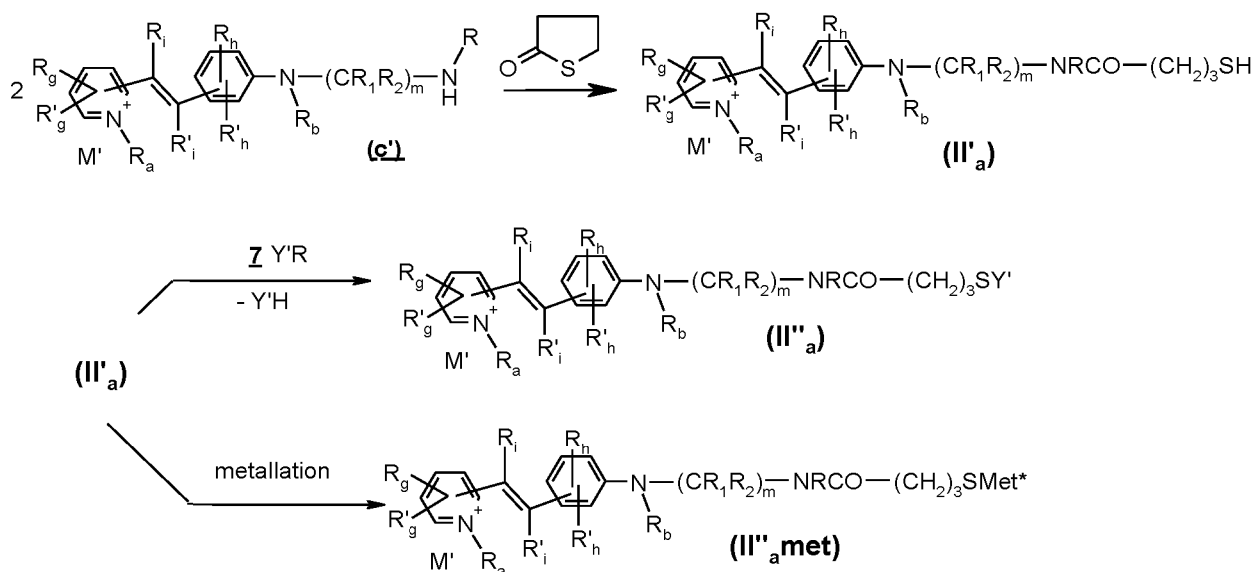
com $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, T_a$ e M' , sendo conforme definidos acima, e M^+ representando um metal alcalino, tal como o sódio ou o potássio.

[051] De acordo com outra possibilidade, certos corantes fluorescentes de tiol protegidos (II'') podem ser obtidos pela reação de um composto de tiol protegido com um composto que carrega uma função nucleófila ou uma função carbonila do tipo haleto de acila (d), que é reagido com um cromóforo fluorescente que carrega uma função nucleofílica (c), do tipo amina primária ou secundária:



com $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_a, \text{R}_b, \text{R}_g, \text{R}'_g, \text{R}_h, \text{R}'_h, \text{R}_i, \text{R}'_i, \text{Het}, \text{Ta}, \text{Y}, m, n, \text{M}', \text{Nu}$ e (II''') sendo conforme definidos acima e E representa um grupo eletrofílico que compreende uma carbonila ou uma tiocarbonila, tal como um haleto de acila, um tiohaleto de acila, um éster ou um tioéster. Se segue que Σ representa uma série de radicais selecionados a partir de $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R})-$ e $-\text{CO}-$, com R representando um átomo de hidrogênio, um radical alquila C_1 - C_4 ou um radical hidroxialquila C_1 - C_4 ; ou uma arilalquila (C_1 - C_4), ou uma arilalquila (C_1 - C_4), em particular, Σ representa um grupo selecionado a partir de $-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{S})-$, $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{S}-\text{C}(\text{S})-$ ou $-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{S})-$.

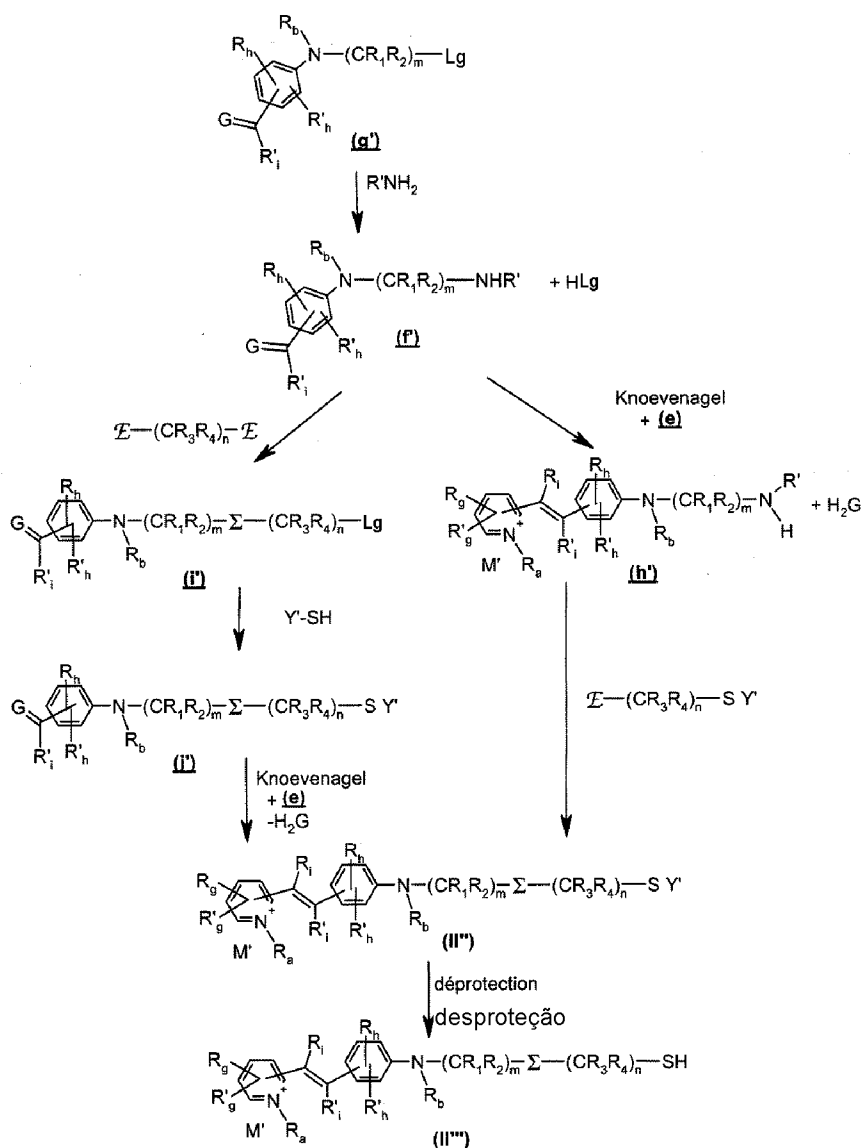
[052] Uma variação é a utilização de um tiolactona que pode sofrer um ataque nucleofílico de um grupo amino carregado pelo cromóforo stilirpiridínio (c') de modo a fornecer o corante fluorescente tiol (II'_a) , que pode ser protegido ou pode ser metalizado para fornecer, respectivamente, dois corantes (II''_a) e $(\text{II}''_{a\text{met}})$ conforme ilustrado pelo seguinte esquema:



[053] De acordo com outra possibilidade, os corantes fluorescentes de tiol protegidos de fórmula (II) podem ser obtidos pela reação

com R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_a , R_b , R_g , R'_g , R_h , R'_h , R'_i , T_a , Y , m , n e M' são conforme definidos acima e G representa um átomo de oxigênio ou enxofre ou um grupo NR'' com R'' representando um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila.

[055] Uma outra variação deste processo é realizar uma condensação “Knoevenagel” subsequente, isto é, utilizando o intermediário (f), o grupo amino $R'NH$ pode reagir com um equivalente do reagente $E-(CR_3R_4)_n-E$ de modo a fornecer (i') que pode por si reagir com um derivado de tiol protegido $Y'SH$ para fornecer o intermediário de aldeído (j'). Este intermediário pode sofrer a reação de condensação “Knoevenagel” com o alquilpiridínio (e) de modo a fornecer o corante fluorescente de tiol protegido (II').



[056] Com R' , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_a , R_b , R_g , R'_g , R_h , R'_h , R_i , R'_i , E , m , n , Y' e M' conforme definidos acima, e Σ representa, em particular, um $N(R)$ - $C(O)$ - ou $-N(R)-C(S)$ -.

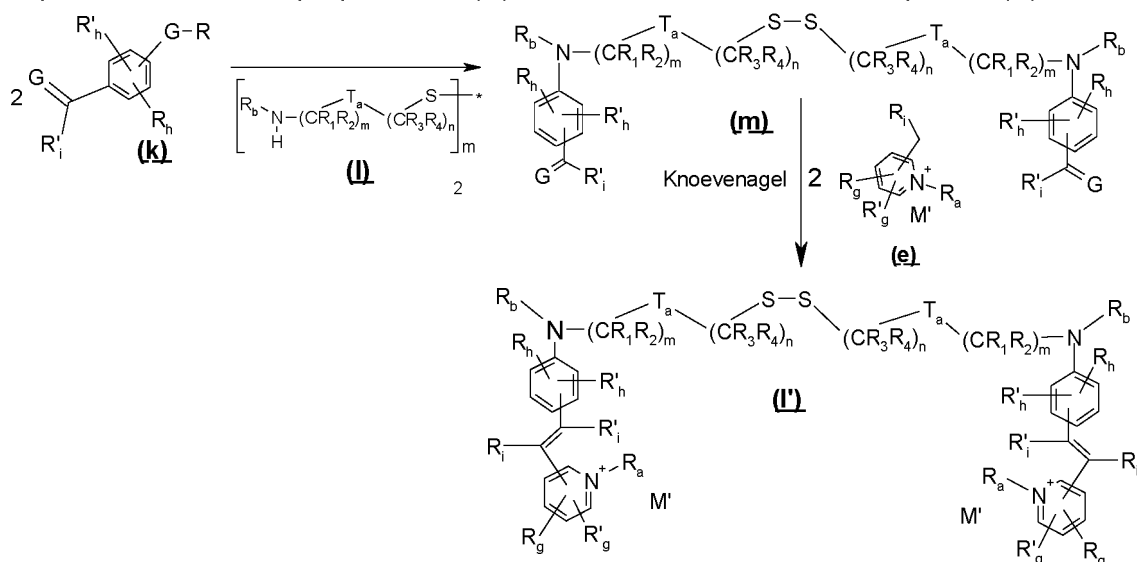
[057] Pode ser feita uma referência ao livro *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structures*, J. March, 4ª ed. John Wiley & Sons, 1992 ou T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, para mais detalhes nas condições de operação utilizadas para os processos mencionados acima.

[058] Os corantes fluorescentes tiol formados podem ser convertidos para os corantes fluorescentes de tiol protegido $-S Y'$ pela proteção do tiol $-SH$ utilizando os grupos protetores convencionais. Os corantes fluorescentes de tiol também podem ser metalizados ao também utilizar os métodos convencionais conhecidos pelos técnicos no assunto, tais como aqueles descritos em *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structures*, J. March, 4ª ed. John Wiley & Sons, NY, 1992.

[059] Os corantes tiol protegidos também podem ser desprotegidos pelas vias convencionais, tais como aquelas descritas nos livros *Protective Groups in Organic Synthesis*, T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981; *Protecting Groups*, P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005.

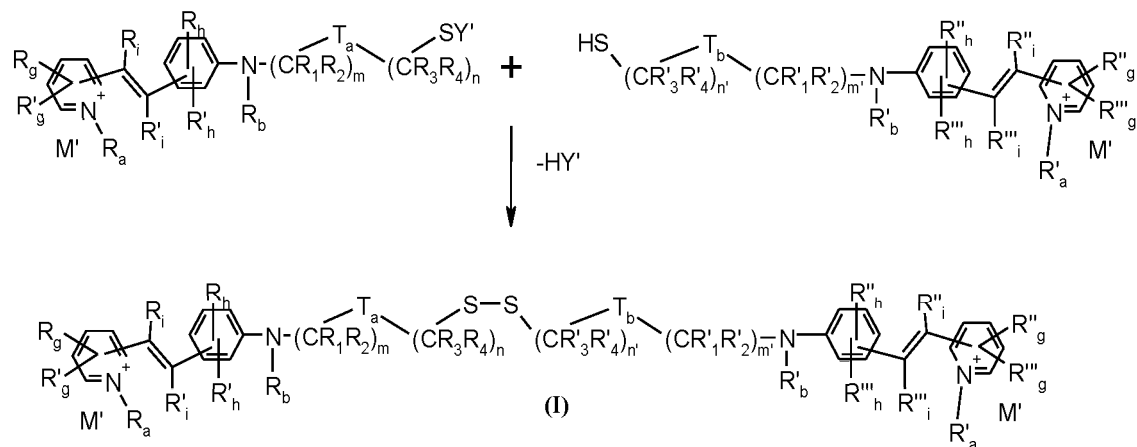
[060] Os reagentes estão disponíveis comercialmente ou acessíveis pelas vias convencionais conhecidas pelos técnicos no assunto. A título de exemplo, para sintetizar o corante fluorescente de dois cromóforos que carrega uma função dissulfeto $-S-S (I')$, é possível iniciar a partir de um reagente difuncionalizado (k), que compreende na posição 1 um grupo nucleófilo $G-R$ com R representando os grupos alquila (C_1-C_4), mesilato, tosilato ou triflato e G representando um átomo de oxigênio ou enxofre ou um haleto, tal como o flúor, cloro ou iodo, e compreendendo na posição 2 ou 4 um grupo eletrofílico aldeído ou

tioaldeído. Os dois equivalentes deste reagente podem reagir com a diamina-dialquil-dissulfeto (1) para fornecer, após a condensação, o dissulfato de dicetona/ tioacetona (m), que pode condensar com dois equivalentes de alquilpiridínio (e), de modo a formar o composto (I').



[061] Pode ser feita uma referência ao livro *Advanced Organic Chemistry*, J. March, 4^a ed. John Willey & Sons, 1992 ou T. W. Greene *Protective Groups in Organic Synthesis*, para mais detalhes nas condições operantes utilizadas para os processos mencionados acima.

[062] Os corantes de dissulfeto dissimétricos de fórmula (I) podem ser sintetizados em um estágio único pela reação de um corante fluorescente de tiol não protegido com um corante fluorescente de tiol protegido, de modo a formar o corante de dissulfeto de fórmula (I).



com R_a , R'_a , R_b , R'_b , R_g , R'_g , R''_g , R'''_g , R_h , R'_h , R''_h , R'''_h , R_i , R'_i , R''_i , R'''_i , R_1 , R_2 , R'_2 , R_3 , R'_3 , R_4 , R'_4 , m , m' , n , n' , T_a , T_b e M' conforme definido acima; Y' representa um grupo protetor da função tiol.

[063] A composição da presente invenção contém pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II). Em adição à presença de pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I), a composição da presente invenção também pode conter um agente redutor. Este agente redutor também pode ser selecionado a partir dos tióis, por exemplo, a cisteína, homocisteína ou ácido tioláctico, os sais destes tióis, as fosfinas, o bissulfeto, os sulfetos, o ácido tioglicólico, e também seus ésteres, em particular, o monotioglicolato de glicerol, e o tioglicerol. Este agente redutor também pode ser selecionado a partir de boroidretos e seus derivados, por exemplo, os sais de boroidreto, de cianoborohidreto, ou triacetoxiborohidreto ou de trimetoxiborohidreto: sais de sódio, sais de lítio, sais de potássio, sais de cálcio, sais de amônio quaternário (tetrametilamônio, tetraetilamônio, tetra-n-butilamônio ou benziltriethylamônio); catecolborano.

[064] A composição de tintura que pode ser utilizada na presente invenção contém, em geral, uma quantidade de corante fluorescente de fórmula (I) ou (II) entre 0,001% e 50% com relação ao peso total da composição. De preferência, esta quantidade está entre 0,005% e 20% em peso, e de maior preferência entre 0,01% e 5% em peso, com relação ao peso total da composição.

[065] A composição de tintura também pode conter corantes diretos adicionais. Estes corantes diretos são, por exemplo, selecionados a partir dos corantes diretos de nitrobenzeno neutros, ácidos ou catiônicos, os corantes diretos azo neutros, ácidos ou catiônicos, os corantes de tetraazopentametina, quinona neutra, ácida ou catiônica, em particular, os corantes de antraquinona, corantes diretos de azina, corantes diretos de

triarilmetano, corantes diretos de indoamina e os corantes diretos naturais.

[066] Entre os corantes diretos naturais, podem ser citados a lawsona, a juglona, a alizarina, a purpurina, o ácido carmínico, o ácido quermésico, a purpurogalina, o protocatecaldeído, o índigo, a isatina, a curcumina, a espinulosina, a apigenidina. Podem ser também utilizados os extratos ou decocções que contêm esses corantes naturais e, em particular, as cataplasmas ou os extratos à base de henna.

[067] A composição de tintura pode conter uma ou mais bases de oxidação e/ou um ou mais acopladores convencionalmente utilizado para a coloração das fibras queratínicas.

[068] Entre as bases de oxidação, pode ser feita menção das *para*-fenilenodiaminas, bis-fenilalquilenodiaminas, *para*-aminofenóis, bis-*para*-aminofenóis, *orto*-aminofenóis, bases heterocíclicas e seus sais de adição.

[069] Entre estes acopladores, pode ser feita uma menção particular às *meta*-fenilenodiaminas, *meta*-aminofenóis, *meta*-difenois, acopladores de naftaleno, acopladores heterocíclicos e seus sais de adição.

[070] O(s) acoplador(es) está(ão) cada um presente, em geral, em uma quantidade entre 0,001% e 10% em peso do peso total da composição de tintura, de preferência, entre 0,005% e 6%.

[071] A oxidação da(s) base(s) presente(s) na composição de tintura está(ão), em geral, cada um presente em uma quantidade entre 0,001% e 10% em peso do peso total da composição de tintura, de preferência, entre 0,005% e 6% em peso.

[072] Em geral, a adição de sais das bases de oxidação e dos acopladores que podem ser utilizados no contexto da presente invenção são, em particular, selecionados a partir da adição de sais com um ácido, tal como o cloretos, brometos, sulfatos, citratos, succinatos, tartaratos, lactatos, tosilatos, benzeno sulfonatos, fosfatos e acetatos, e os sais de adição com uma base, tal

como os hidróxidos de um metal alcalino, tal como o sódio ou potássio, amônio aquoso, aminas ou alcanolaminas.

[073] O meio apropriado para tingir, também denominado suporte de corante, é um meio cosmético constituído, em geral, constituído de água ou de uma mistura de água e pelo menos um solvente orgânico. A título de solvente orgânico, pode ser feita menção, por exemplo, aos alcanóis inferiores C₁-C₄, tal como o etanol e o isopropanol; polióis e éteres de polióis, tais como 2-butoxietanol, propileno glicol, propileno glicol monometiléter, dietileno glicol monoetiléter e dietileno glicol monometiléter, e também os álcoois aromáticos, tais como o álcool benzílico ou o fenoxietanol, e suas misturas.

[074] Os solventes, quando eles estão presentes, estão preferencialmente nas proporções entre, de preferência, 1% e 40% em peso aproximadamente, com relação ao peso total da composição de tintura, e ainda mesmo, de preferência, entre cerca de 5% e 30% em peso.

[075] A composição de tintura também pode conter diversos adjuvantes convencionalmente utilizados nas composições de tintura do cabelo, tais como tensoativos aniônicos, catiônicos, não iônicos, anfóteros ou zwitteriônico ou suas misturas, polímeros aniônicos, catiônicos, não iônicos, anfóteros ou zwitteriônico ou suas misturas, espessantes inorgânicos ou orgânicos e, em particular, espessantes poliméricos associativos aniônicos, catiônicos, não iônicos, anfóteros, antioxidantes, agentes de penetração, agentes seqüestrantes, fragrâncias, tampões, agentes dispersantes, agentes condicionantes tais como, por exemplo, silicones modificados ou não modificados, voláteis ou não voláteis, tais como os silicones de amino, agentes formadores de filme, ceramidas, conservantes, opacificantes ou polímeros condutores.

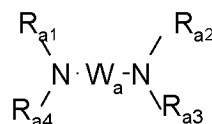
[076] Os adjuvantes acima estão, em geral, presentes em uma quantidade, para cada um deles, entre 0,01% e 20% em peso, com relação ao peso da composição.

[077] Obviamente, os técnicos no assunto irão tomar cuidado ao selecionar este ou estes compostos adicionais possíveis, de tal maneira que as propriedades vantajosas associadas intrinsecamente à composição de tintura, de acordo com a presente invenção, não são ou, não são substancialmente prejudicadas pela(s) adição(ões) contemplada(s).

[078] O pH da composição de tintura está, em geral, entre cerca de 4 e 14 e, de preferência, entre cerca de 5 e 11. Ele pode ser ajustado ao valor desejado por meio de agentes acidificantes ou basificantes normalmente utilizados na coloração das fibras queratínicas ou então por meio de sistemas de tampão convencionais.

[079] Entre os agentes acidificantes, pode ser feita uma menção, como exemplo, aos ácidos orgânicos ou inorgânicos, tais como o ácido clorídrico, ácido orto-fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, por exemplo, ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico ou ácido láctico, ou ácidos sulfônicos.

[080] Entre os agentes basificantes, pode ser feita menção, a título de exemplo, à amônia aquosa, carbonatos alcalinos, alcanolaminas, tais como a mono, di e trietanolaminas, e também seus derivados, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio e os compostos de fórmula (Y) abaixo:



em que W_a é um resíduo de propileno opcionalmente substituído com um grupo hidroxila ou um radical alquila C_1-C_4 ; R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} e R_{a4} , idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, um radical alquila C_1-C_4 ou um radical hidroxialquila.

[081] A composição de tintura pode estar em diversas formas, tais como na forma de um líquido, um creme ou um gel, ou em qualquer outra forma apropriada para a coloração das fibras queratínicas e, em particular, do cabelo.

[082] O processo de coloração da presente invenção consiste na aplicação da composição da presente invenção sobre as matérias queratínicas, em particular, as fibras queratínicas, em especial, as fibras queratínicas humanas, tais como o cabelo, particularmente, o cabelo escuro, a composição de tintura da presente invenção compreende pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II).

[083] De acordo com uma realização específica no processo da presente invenção, um agente redutor pode ser aplicado como um tratamento prévio antes da aplicação da composição contendo pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II).

[084] Este agente redutor pode ser selecionado a partir dos tióis, por exemplo, a cisteína, homocisteína ou ácido tioláctico, os sais destes tióis, as fosfinas, o bissulfito, os sulfitos, o ácido tioglicólico e também seus ésteres, em particular, o monotioglicolato de glicerila e o tioglicerol. Este agente redutor também pode ser selecionado a partir dos boroidretos e seus derivados, por exemplo, os sais de boroidretos, de cianoborohidreto, de triacetoxiborohidreto ou de trimetoxiborohidreto: sais de sódio, sais de lítio, sais de potássio, sais de cálcio, sais de amônio quaternário (tetrametilamônio, tetraetilamônio, tetra-n-butilamônio ou benziltriethylamônio); catecolborano.

[085] Este tratamento prévio pode ser de curta duração, em particular, de 0,1 segundo a 30 minutos, de preferência, de 1 minuto a 15 minutos, com um agente redutor conforme mencionado acima.

[086] De acordo com outro processo, a composição que compreende pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II) também

contém pelo menos um agente redutor conforme definido acima. A composição é então aplicada ao cabelo.

[087] Quando o corante fluorescente tiol de fórmula (I) ou (II) compreende um grupo protetor da função tiol Y, o processo da presente invenção pode ser precedido por uma etapa de desproteção, que visa restaurar a função SH *in situ*.

[088] A título de exemplo, é possível desproteger a função S-Y com um grupo protetor Y pelo ajuste do pH, conforme segue:

TABELA 1

Y: grupo protetor	Desproteção
Alquilcarbonila	pH > 9
Arilcarbonila	pH > 9
Alcoxicarbonila	pH > 9
Ariloxicarbonila	pH > 9
Arilalcoxicarbonila	pH > 9
(di)(alquil)aminocarbonila	pH > 9
(alquil)arilaminocarbonila	pH > 9
Arila opcionalmente substituída, tal como a fenila	pH > 9
Heteroarila monocíclica de 5-, 6- ou 7 membros, tal como oxazólio	pH > 9
Heteroarila bicíclica de 8- a 11 membros, tal como o benzoimidazólio ou o benzoxazólio	pH > 9

[089] A etapa de desproteção também pode ser realizada durante uma etapa de tratamento prévio do cabelo, por exemplo, o tratamento prévio redutor do cabelo.

[090] De acordo com outro processo de coloração, a composição que compreende pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II) também contém pelo menos um agente redutor conforme definido

acima. Esta composição é então aplicada ao cabelo.

[091] De acordo com uma variação, o agente de redução é adicionado à composição de tintura contendo pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II) no momento do uso.

[092] De acordo com outra variação, o agente redutor é aplicado como um dos pós tratamento, após a aplicação da composição contendo pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II). A duração dos pós tratamento com o agente de redução pode ser curta, por exemplo, de 0,1 segundos a 30 minutos, de preferência, de 1 minutos a 15 minutos, com um agente redutor conforme descrito acima. De acordo com uma realização específica, o agente redutor é um agente do tipo tiol ou boroidrato, conforme descrito acima.

[093] Uma realização específica da presente invenção se refere a um processo em que o corante fluorescente de fórmula (I) ou (II) pode ser aplicado diretamente ao cabelo sem os agentes de redução, livres do tratamento prévio de redução ou dos pós tratamento de redução.

[094] Um tratamento com um agente de oxidação pode ser opcionalmente combinado. Qualquer tipo de oxidante convencional no campo pode ser utilizado. Portanto, ele pode ser selecionado a partir do peróxido de hidrogênio, peróxido de uréia, bromatos de metal alcalino, persais, tais como os perboratos e os persulfatos e também as enzimas, entre as quais podem ser mencionadas as peroxidases, as oxidorredutases de 2 elétrons, tais como as uricases e as oxigenases de 4 elétrons, tais como as lacases. A utilização do peróxido de hidrogênio é particularmente preferida.

[095] Este agente de oxidação pode ser aplicado às fibras antes ou após a aplicação da composição contendo pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II).

[096] A aplicação da composição de tintura de acordo com a presente invenção é, em geral, realizada na temperatura ambiente. Entretanto, ela pode ser realizada em temperaturas que variam de 20 a 180° C.

[097] Um objeto da presente invenção também é um dispositivo com vários compartimentos ou kit de coloração em que um primeiro compartimento contém uma composição de tintura que compreende pelo menos um corante fluorescente heterocíclico de fórmula (I) ou (II) e um segundo compartimento contém um agente de redução capaz de reduzir as funções dissulfeto das matérias queratínicas.

[098] Um destes compartimentos também pode conter um ou mais de outros corantes do tipo corante direto ou corante de oxidação.

[099] A presente invenção também se refere a um dispositivo com vários compartimentos em que um primeiro compartimento contém uma composição de tintura que compreende pelo menos um corante fluorescente de tiol de fórmula (I) ou (II); ou um segundo compartimento contém um agente redutor capaz de reduzir a ligação dissulfeto das matérias queratínicas; e um terceiro compartimento contém um agente oxidante.

[0100] Outra variação se refere a um dispositivo de coloração com vários compartimentos ou “kit” de coloração, que compreende um primeiro compartimento contendo uma composição com pelo menos um corante fluorescente protegido de fórmula (II) e um segundo compartimento contendo um agente de desproteção, tal como uma base.

[0101] Cada um dos dispositivos mencionados acima pode ser equipado com meios para fornecer a mistura desejada ao cabelo, por exemplo, tal como os dispositivos descritos na patente FR 2.586.913.

[0102] Os exemplos que se seguem servem para ilustrar a presente invenção sem, entretanto, serem passíveis de limitação. Os corantes fluorescentes dos exemplos a seguir foram inteiramente caracterizados pelos

métodos de espectroscopia e espectrometria convencionais.

EXEMPLOS

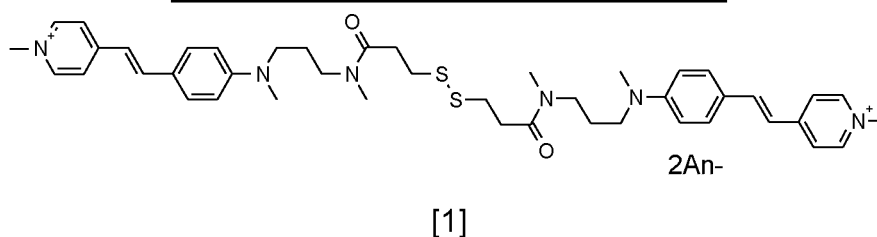
EXEMPLO DE SÍNTESE

EXEMPLO 1

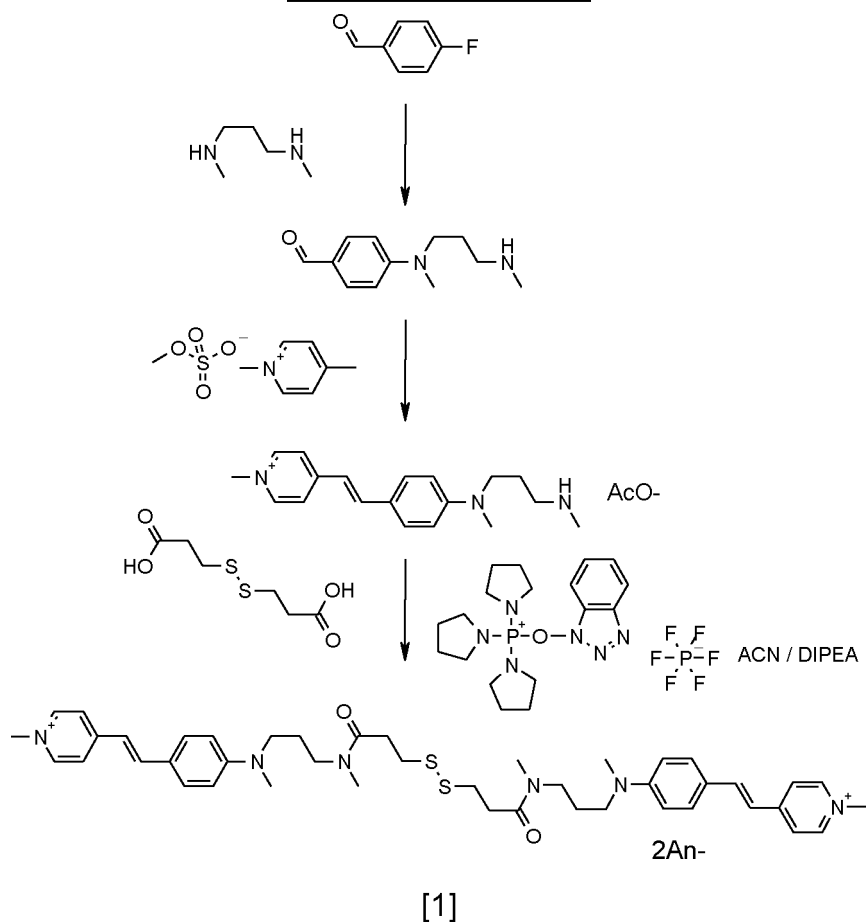
SÍNTESE DO SAL DE 4-((E)-2-{4-[(4,13-DIMETIL-17-{4-[(E)-2-(1-METILPIRIDÍNIO-4-

IL)VINIL]FENIL}-5,12-DIOXO-8,9-DITIO-4,13,17-TRIAZOCTADEC-1-IL)(METIL

AMINO]FENIL}VINIL)-1-METILPIRIDÍNIO [1]



ESQUEMA DE SÍNTESE.



ESTÁGIO 1: SÍNTESE DO 4-{METIL-3-(METILAMINO)PROPIL}AMINO} BENZALDEÍDO

[0103] 8,64 ml de 4-fluorobenzaldeído, 13,36 g de carbonato de

potássio e 30 ml de N-metilpirrolidinona (NMP) são misturados com agitação e aquecidos a 110°C. 11,9 ml de 1,3-bis(metilamino)propano são adicionados em gotas ao meio de reação, que é mantido sob agitação e aquecido a 110° C por 3 dias. A mistura de reação é concentrada e 54 g de óleo são recuperados.

ESTÁGIO 2: SÍNTESE DO ACETATO DE 1-METIL-4-[(E)-2-(4-{METIL[3-(METILAMINO)PROPILO]AMINO}FENIL)VINIL]PIRIDÍNIO

[0104] 25 g de 4-{metil[3-(metilamino)propil]amino}benzaldeído em solução em 30 mL de isopropanol e 10,9 ml de pirrolidina são agitados à temperatura ambiente por 10 minutos. 7,6 ml de ácido acético são adicionados ao meio de reação, que é mantido em agitação a 20° C por 20 min. 26,55 g de metil sulfato de 1,4-dimetil piridínio diluído em 20 ml de isopropanol são adicionados. O meio de reação é mantido sob agitação em temperatura ambiente por 5 dias. A mistura obtida é extraída 3 vezes com diclorometano (DCM), concentrado e purificado por cromatografia líquida água/ butanol. Após a concentração das frações puras sob vácuo, 3,4 g de um pó vermelho foi recuperado.

ESTÁGIO 3: SÍNTESE DO SAL DE 4-[(E)-2-{4-[(4,13-DIMETIL-17-{4-[(E)-2-(1-METILPIRIDÍNIO-4-IL)VINIL]FENIL}-5,12-DIOXO-8,9-DITIO-4,13,17-TRIAZOCTADEC-1-IL) (METIL)AMINO}FENIL}VINIL)-1-METILPIRIDÍNIO

[0105] 1,63 g de acetato de 1-metil-4-[(E)-2-(4-{metil[3-(metilamino) propil]amino}fenil)vinil]piridínio são solubilizados em 5 ml de acetonitrila (ACN). 600 µl de diisopropiletilamina (DIPEA), 420 mg de ácido 3,3'-ditiopropanóico e então 1,09 g de (1H-1,2,3-benzotriazol-1-ilóxi)(tripirrolidin-1-il)fosfônio hexafluorofosfato são adicionados à mistura. Após a agitação na temperatura ambiente por 24 horas, a mistura é concentrada e purificada por cromatografia em gel de sílica (fase reversa enxertada C18; eluição em água/ ACN/ ácido trifluoroacético 0,1%). As frações puras são combinadas e neutralizadas pela adição de carbonato de hidrogeno sódio, e

sulfanilpropanoil)amino]propil}amino)fenil]vinil}piridínio são dissolvidos em 10 ml de uma mistura de água/ etanol 1:1; 2 eq.) de cloreto hidratado de ácido 3-[bis(2-carboxietil)fosfino]propanóico em solução em 1 ml de água e 4 eq. do bicarbonato de sódio em solução em 1 ml de água são adicionados à mistura. Após agitação a 40°C por 30 minutos sob uma atmosfera inerte, as análises indicam que a mistura contém o produto esperado bastante predominante [2].

[0107] Análise LC-MS: LC-DAD (400 – 700 nm)

[0108] Coluna: Waters XTerra MS C18 5 µm (4,6 x 50) mm

[0109] Fase móvel: A: água + ácido fórmico a 0,1% /B: ACN

[0110] Gradiente linear: T (min) A%/ B%: 0 min 95/5; 8 min 0/ 100

[0111] Velocidade de fluxo: 1 ml/ min

[0112] Detecção: conjunto de diodo UV λ = 400 – 700 nm

[0113] MS (ESI+): corresponde ao pico da massa para o monocation do produto esperado [2].

EXEMPLO DE COLORAÇÃO

EXEMPLO 1

PROCESSO DE COLORAÇÃO – COMPOSTO [1]

PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO A

Corante de Dissulfito de [1]	10 ⁻³ % mol
Álcool benzílico	4 g
Polietileno glicol 60 EO	6 g
Hidroxietilcelulose	0,7 g
Alquilpoliglicosídeo em uma solução de meio aquoso contendo 65% AM	4,5 g
Água desmineralizada	Qs 100 g

PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO B

Ácido tioglicólico	1M
Hidróxido de sódio	Qs pH 8,5
Água desmineralizada	Qs 100 g

[0114] No momento do uso, as composições A (9 ml) e B (1 ml) são misturadas, então a mistura obtida é aplicada a um tufo de 1 g de cabelo escuro (nível do tom 4) por 30 minutos em temperatura ambiente (os tufos são virados e impregnados novamente após 15 minutos).

[0115] Após o enxágüe com água corrente e a secagem, o clareamento do cabelo assim tratado é observado: o tufo do nível do tom 4 se tornou visualmente mais claro do que os tufos controle não tratados.

EXEMPLO 2

PROCESSO DE COLORAÇÃO COM O COMPOSTO [2]

[0116] 10 ml de solução fresca do composto [2] do exemplo de síntese são aplicados a um tufo de 1 g de cabelo de nível de tom 4 colocados no fundo de um recipiente por 30 minutos em temperatura ambiente (os tufos são virados e impregnados novamente após 15 minutos).

[0117] Os tufos são subsequenteiramente enxaguados com água corrente e secos.

[0118] Após a coloração, o tufo de nível de tom 4 se tornou visualmente mais claro do que os tufos controle não tratados.

REMANÊNCIA COM RELAÇÃO ÀS OPERAÇÕES SUCESSIVAS DE LAVAGEM:

[0119] Os tufos assim tratados são divididos em dois, metade são submetidos a 5 operações de lavagem sucessivas, de acordo com um ciclo que compreende o umedecimento dos tufos com água, a lavagem com um xampu convencional, o enxágüe com água, seguido pela secagem.

OBSERVAÇÕES VISUAIS

[0120] Durante as operações de lavagem, não há escoamento visível do corante, a espuma do xampu e a água de enxágua não são coloridas.

[0121] A coloração observada nos tufos é conservada e o efeito de clareamento permanece visível no cabelo do nível de tom 4, assim tratado.

RESULTADOS NO SISTEMA L*A*B*:

[0122] A coloração dos tufos antes e após 5 lavagens foi avaliada no sistema L*a*b* por meio de um espectrofotômetro Konica Minolta® CM 2600D, (iluminante D65).

[0123] Neste sistema L*a*b*, L* representa a intensidade de coloração, a* indica o eixo de cor verde/ vermelho e b* o eixo de cor azul/ amarelo. Quanto maior o valor de L, mais leve ou fraca a coloração, inversamente, quanto menor o valor de L, mais escuro ou mais forte a cor. Quanto maior o valor de a*, mais vermelha a tonalidade e quanto maior o valor de b*, mais amarela a tonalidade.

[0124] A variação na coloração entre os tufos de cabelo TH4 (nível do tom 4) tingidos e lavados é medida por (ΔE) de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2}$$

[0125] Nesta equação, L*, a* e b*, representam os valores medidos antes da coloração e L_o*, a_o* e b_o* representam os valores medidos antes da coloração (ou lavagem).

[0126] Quanto maior o valor de ΔE , maior a diferença na cor entre os tufos TH4 e os tufos coloridos.

TABELA 2

Composto	L*	a*	b*	ΔE
Referência do tufo TH4	17,27	2,78	3,19	-
Composto 1	19,36	8,32	9,20	8,45
Composto 1 - 5 operações de lavagem	19,58	8,37	9,09	8,45

[0127] Os resultados na Tabela mostram que a mudança na coloração é muito pequena após 5 operações de lavagem. Portanto, a coloração e o efeito de clareamento do cabelo permanece virtualmente

inalterado, o que mostra uma boa resistência às lavagens dos corantes da presente invenção.

RESULTADOS DA REFLETÂNCIA

[0128] O clareamento das composições de acordo com a presente invenção e a remanência de ditas composições com relação às sucessivas operações de lavagem foram expressos como uma função da refletância do cabelo. Estas refletâncias são comparadas com a refletância de um tufo de cabelo não tratado de nível de tom TH4.

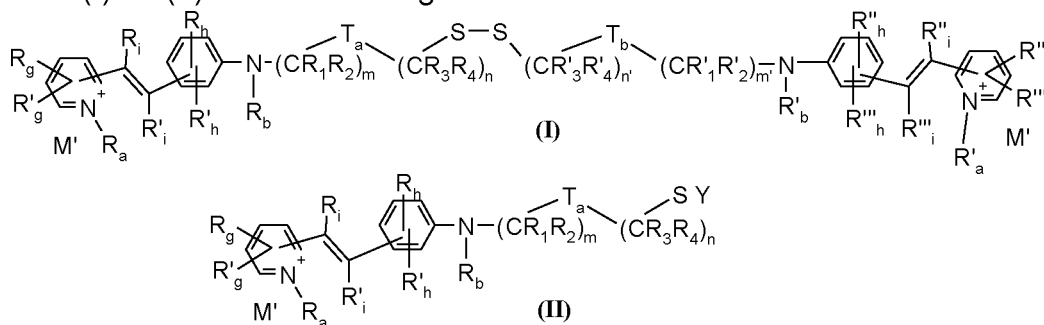
[0129] A refletância é medida por meio de um equipamento de espectrofotocolorímetro Konica Minolta® CM 2600D e após a irradiação do cabelo com luz visível no intervalo do comprimento de onda de 400 a 700 nm (vide figura 1).

[0130] Primeiramente é observado que a refletância de um tufo de cabelo tratado com uma composição de acordo com a presente invenção é maior do que aquela do cabelo não tratado. Portanto, os tufos de cabelo tratados parecem ser visivelmente mais claros.

[0131] Além disso, os resultados mostram que a refletância dos tufos de cabelo de nível de tom 4, tratados com as composições da presente invenção, muda muito pouco após 5 operações de lavagem. Portanto, a coloração e o efeito de clareamento no cabelo permanecem virtualmente inalterados, o que mostra uma boa resistência dos corantes da presente invenção às operações de lavagem.

REIVINDICAÇÕES

1. CORANTE FLUORESCENTE, caracterizado por ser de fórmula (I) ou (II) indicadas a seguir:



seus sais de ácido orgânico ou inorgânico, seus isômeros ópticos, isômeros geométricos, e os solvatos, tais como os hidratos;

em que na fórmula (I) e (II):

- R_a e R'_a , idênticos ou diferentes, representam um grupo arilalquila (C_1 - C_4) ou um grupo alquila (C_1 - C_6), opcionalmente substituído com um grupo hidroxila ou amino, alquilamino (C_1 - C_4), dialquilamino (C_1 - C_4), em que os mencionados radicais alquila podem formar, com o átomo de nitrogênio que os carrega, um heterociclo que compreende de 5 a 7 membros, que compreende opcionalmente outro heteroátomo diferente ou não diferente de nitrogênio;

- R_b e R'_b , idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, um grupo arilalquila (C_1 - C_4) ou um grupo alquila (C_1 - C_6), opcionalmente substituído;

- R_g , R'_g , R''_g e R'''_g , idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, um grupo amino, alquilamino (C_1 - C_4), dialquilamino (C_1 - C_4) ou trifluorometila, um radical acilamino, alcóxi (C_1 - C_4), alquilcarbonilóxi (C_1 - C_4), alcóxicarbonila (C_1 - C_4), alquilcarbonilamino (C_1 - C_4) ou alquilsulfonilamino (C_1 - C_4), ou um radical alquila (C_1 - C_3);

- R_h , R'_h , R''_h e R'''_h , idênticos ou diferentes, representam um

átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo dialquilamino (C₁-C₄) ou alquilcarbonilamino (C₁-C₄), um radical acilamino ou alquilsulfonilamino (C₁-C₄), ou um radical alquila (C₁-C₄);

- ou dois grupos R_g e R'_g; R''_g e R'''_g; R_h e R'_h; R''_h e R'''_h, ligados por dois átomos de carbono adjacentes, formam juntos um anel benzo ou indeno, um grupo heterocicloalquila fundido ou heteroarila fundido; o anel benzo, indeno, heterocicloalquila ou heteroarila sendo opcionalmente substituído com um átomo de halogênio, um grupo amino, alquilamino (C₁-C₄), dialquilamino (C₁-C₄), ciano, carboxila, hidroxila, trifluorometila, acilamino, alcóxi (C₁-C₄), (poli)hidroxialcóxi C₂-C₄, alquilcarbonilóxi (C₁-C₄), alcóxicarbonila (C₁-C₄), alquilcarbonilamino (C₁-C₄), um radical acilamino, carbamoíla ou alquilsulfonilamino (C₁-C₄), um radical amino-sulfonila, ou um radical alquila (C₁-C₁₆) opcionalmente substituído com um grupo selecionado a partir do alcóxi (C₁-C₁₂), hidroxila, ciano, carboxila, amino, alquilamino (C₁-C₄) e dialquilamino (C₁-C₄), ou outros dos dois radicais alquila ligados pelo átomo de nitrogênio do grupo amino formam um heterociclo compreendendo de 5 a 7 membros e, opcionalmente, compreendendo outro heteroátomo idêntico ou diferente daquele do átomo de nitrogênio;

- R_i, R'_i; R''_i e R'''_i, idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila (C₁-C₄);

- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃ e R'₄, idênticos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila (C₁-C₄), alcóxi (C₁-C₁₂), hidroxila, ciano, carboxila ou (di)(alquil)amino(C₁-C₄), em que os mencionados radicais alquila podem formar, com o átomo de nitrogênio que os carrega, um heterociclo que compreende de 5 a 7 membros, compreendendo opcionalmente outro heteroátomo diferente ou não diferente de nitrogênio;

- T_a e T_b , idênticos ou diferentes, representam as combinações dos radicais selecionados a partir de $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R})-$, $-\text{CO}-$, com R representando um átomo de hidrogênio, um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou hidroxialquila $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou um arilalquila ($\text{C}_1\text{-C}_4$);

- m , m' , n e n' , idênticos ou diferentes, representam um número inteiro entre 0 e 6 inclusive, com $m+n$ e $m'+n'$, idênticos ou diferentes, representando um número inteiro entre 1 e 10 inclusive;

- M' representa um contra-íon aniônico; e

- Y representa: (i) um átomo de hidrogênio; (ii) um metal alcalino; (iii) um metal alcalino terroso; (iv) um grupo amônio: $\text{N}^+\text{R}^\alpha\text{R}^\beta\text{R}^\gamma\text{R}^\delta$ ou um grupo fosfônio: $\text{P}^+\text{R}^\alpha\text{R}^\beta\text{R}^\gamma\text{R}^\delta$ com R^α , R^β , R^γ e R^δ , idênticos ou diferentes, representando um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila ($\text{C}_1\text{-C}_4$); ou (v) um grupo protetor da função tiol;

ficando entendido que quando o composto de fórmula (I) ou (II) contém outras partes catiônicas, se encontra associado a um ou mais contra-íons aniônicos que permitem atingir a eletroneutralidade da fórmula (I) ou (II).

2. CORANTE FLUORESCENTE, de fórmula (I) ou (II), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por T_a e T_b representarem $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R})-$ ou $-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-$.

3. CORANTE FLUORESCENTE, de fórmula (II), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado por Y representar um átomo de hidrogênio ou um metal alcalino.

4. CORANTE FLUORESCENTE, de fórmula (II), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado por Y representar um grupo protetor.

5. CORANTE FLUORESCENTE, de fórmula (II), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por Y representar

um grupo protetor selecionado a partir dos seguintes radicais:

- alquilcarbonila (C₁-C₄);
- alquiltiocarbonila (C₁-C₄);
- alcoxicarbonila (C₁-C₄);
- alcoxitiocarbonila (C₁-C₄);
- alquiltio-tiocarbonila (C₁-C₄);
- (di)(alquil)aminocarbonila (C₁-C₄);
- (di)(alquil)aminotiocarbonila (C₁-C₄);
- arilcarbonila;
- ariloxicarbonila;
- arilalcovicarbonila (C₁-C₄);
- (di)(alquil)aminocarbonila (C₁-C₄);
- (alquil)arilaminocarbonila (C₁-C₄);
- carboxila;
- SO₃⁻; M⁺ em que M⁺ representa um metal alcalino; ou SO₃⁻;

quando M' de fórmula (II) e M⁺ estão ausentes;

- arila opcionalmente substituída;
- heteroarila opcionalmente substituída;
- heterocicloalquila opcionalmente catiônica, opcionalmente

substituída;

- isotiourônio -C(NR'^cR'^d) = N⁺R'^eR'^f; An⁻ com R'^c, R'^d, R'^e e R'^f,

idênticos ou diferentes, representa um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila; de preferência, R'^c a R'^f representa um átomo de hidrogênio; e An⁻ representa um contra-íon;

- isotiouréia -C(NR'^cR'^d)=NR'^e com R'^c, R'^d, e R'^e conforme

definido acima;

- (di)arilalquila (C₁-C₄) opcionalmente substituída;
- (di)heteroarilalquila (C₁-C₄) opcionalmente substituída;

- $CR^1R^2R^3$ com R^1 , R^2 e R^3 , idênticos ou diferentes, representando um átomo de halogênio ou um grupo selecionado a partir de:

- alquila;
- alcóxi;
- arila opcionalmente substituída;
- heteroarila opcionalmente substituída;

- $P(Z^1)R''^1R''^2R''^3$ com R''^1 e R''^2 , idêntico ou diferente, representando uma hidroxila, um grupo alquila ou alcóxi; R''^3 representando uma hidroxila ou grupo alcóxi (C_1 - C_4); e Z^1 representando um átomo de oxigênio ou enxofre;

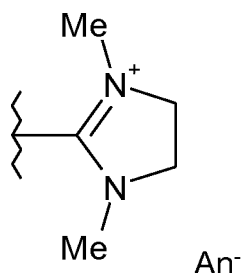
- um grupo cíclico estericamente impedido;
- alcoialquila opcionalmente substituída.

6. CORANTE FLUORESCENTE, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por Y representar um metal alcalino ou um grupo protetor selecionado a partir de:

- alquilcarbonila (C_1 - C_4);
- arilcarbonila;
- alcoxicarbonila (C_1 - C_4);
- ariloxicarbonila;
- arilalcoxicarbonila (C_1 - C_4);
- (di)(alquil)aminocarbonila (C_1 - C_4);
- (alquil)arilaminocarbonila (C_1 - C_4);
- arila opcionalmente substituída;
- heteroarila monocíclica de 5 ou 6 membros;

- heteroarila bicíclica catiônica de 8 a 11 membros, tal como o benzoimidazólio ou benzoxazólio; estes grupos sendo opcionalmente substituídos com um ou mais grupos alquila (C_1 - C_4) idênticos ou diferentes;

- heterociclo catiônico de fórmula abaixo:

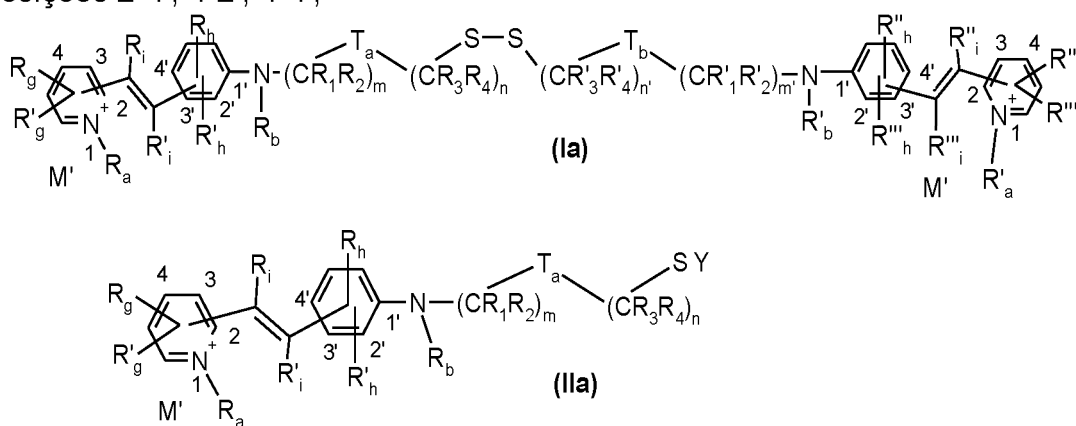


- isotiourônio $\text{-C(NH}_2\text{)=N}^+\text{H}_2$; An^- ;

- isotiouréia $\text{-C(NH}_2\text{)=NH}$;

- SO_3^- , M^+ com M^+ representando um metal alcalino ou SO_3^- ; quando M' de fórmula (II) e M^+ estão ausentes.

7. CORANTE FLUORESCENTE, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por serem selecionados a partir de corantes fluorescentes de fórmula (Ia) ou (IIa), cada um possuindo um grupo de etileno que liga a parte de piridínio à fenila na posição *orto* ou *para*, isto é, nas posições 2-4', 4-2', 4-4';

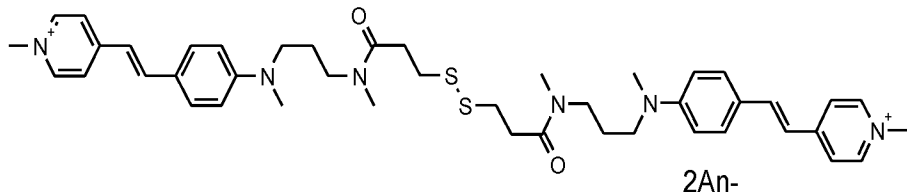
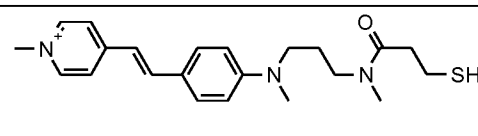
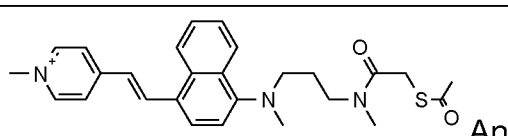
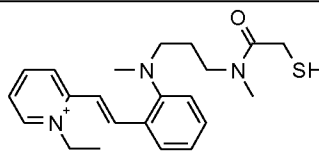
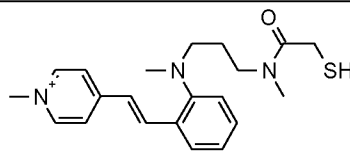
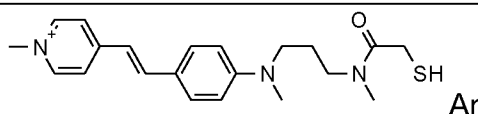
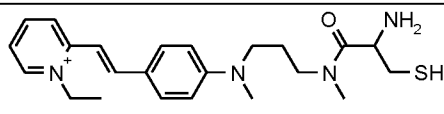
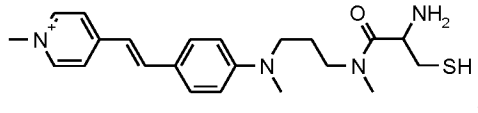
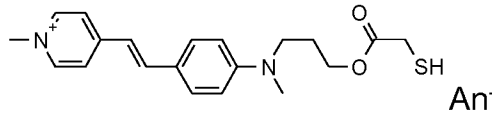
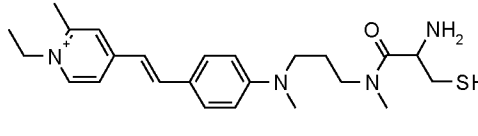
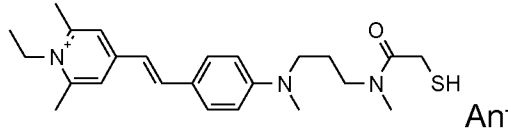
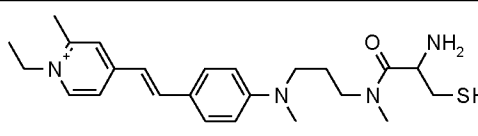
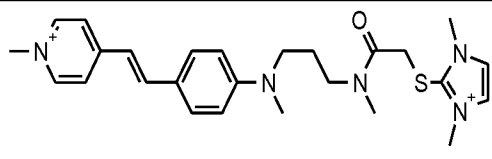


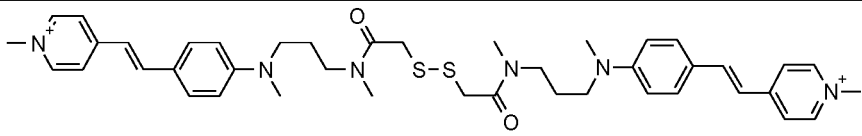
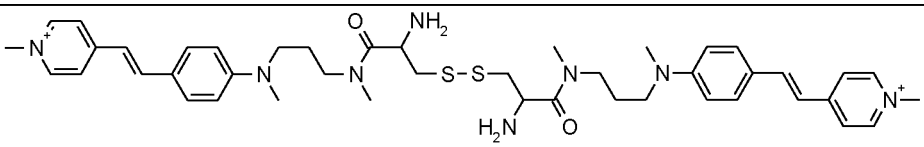
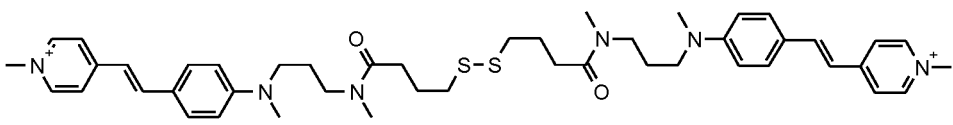
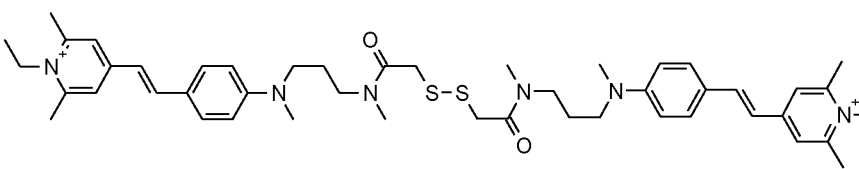
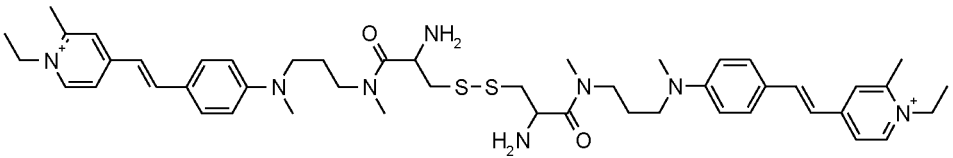
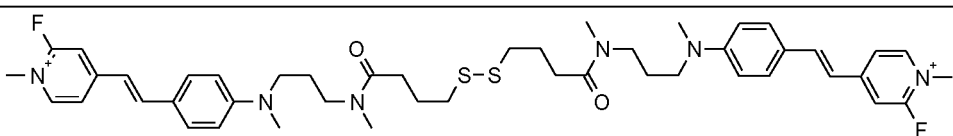
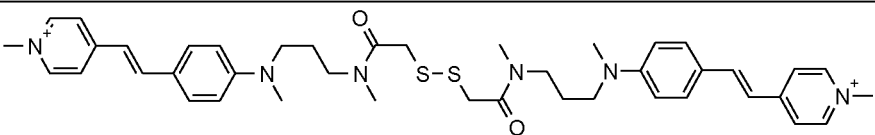
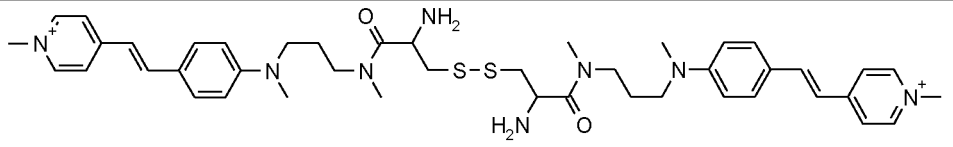
as fórmulas (Ia) e (IIa) em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_a , R_b , R_i , R'_i , R_g , R'_g , R_h , R'_h , m , n , Y , R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_a , R'_b , R''_i , R'''_i , R''_g , R'''_g , R''_h , R'''_h , m' e n' são conforme definidos em qualquer uma das reivindicações de 1 a 6.

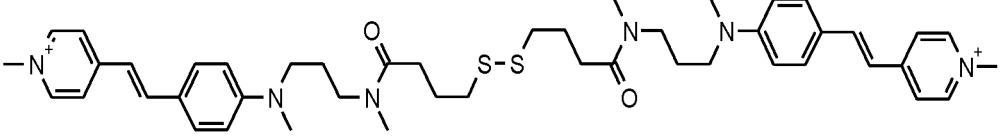
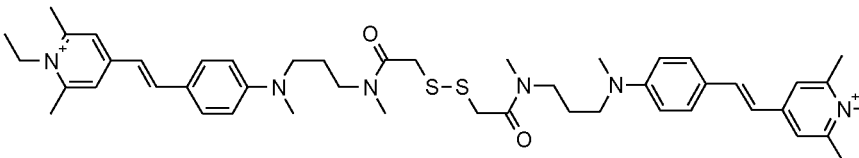
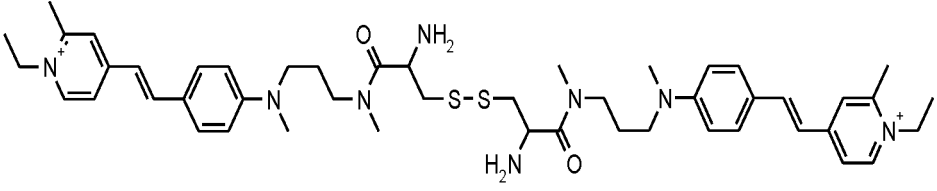
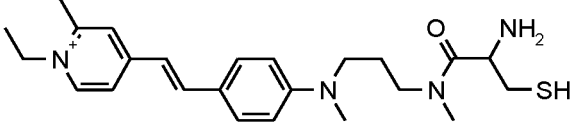
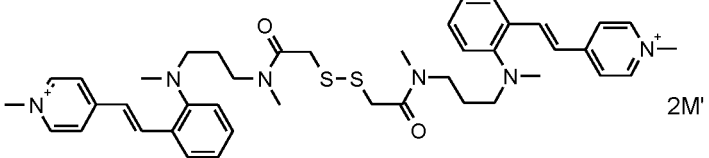
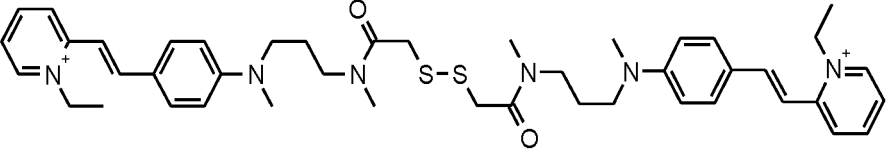
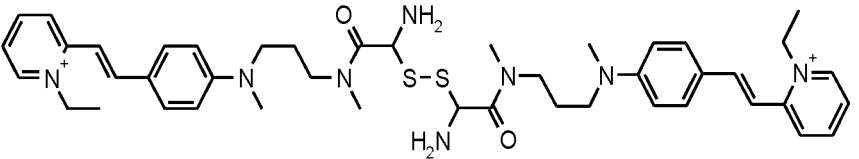
8. CORANTE FLUORESCENTE, de fórmula (I) ou (Ia), de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 7, caracterizado por ser simétrico.

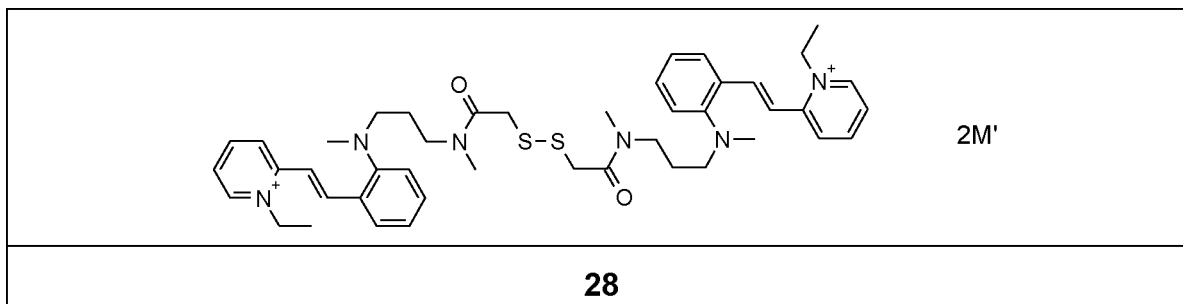
9. CORANTE FLUORESCENTE, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por ser selecionado a partir dos

seguintes corantes:

 2An-	
1	
 An-	 An-
2	3
 An-	 An-
3	4
 An-	
5	6
 An-	 An-
7	8
 An-	 An-
9	10
 An-	 2An-
11	12

	2M'
13	
	2M'
14	
	2M'
15	
	2M'
16	
	2M'
17	
	2M'
18	
	2M'
19	
	2M'
20	

	2M'
21	
	2M'
22	
	2M'
23	
	An ⁻
24	
	2M'
25	
	2M'
26	
	2M'
27	



- com M' e An⁻, idênticos ou diferentes, representando um contra-íon aniônico.

10. COMPOSIÇÃO DE TINTURA, caracterizada por compreender em um meio cosmeticamente aceitável, um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II) conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

11. COMPOSIÇÃO DE TINTURA, caracterizada por compreender em um meio cosmeticamente aceitável, pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II), conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 9 e pelo menos um agente redutor.

12. PROCESSO DE COLORAÇÃO DAS MATÉRIAS QUERATÍNICAS, caracterizado por se aplicar sobre as matérias, uma composição de tintura, que compreende em um meio cosmeticamente aceitável, pelo menos um corante fluorescente de fórmula (I) ou (II), conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, opcionalmente na presença de um agente redutor capaz de reduzir as ligações dissulfeto das matérias queratínicas.

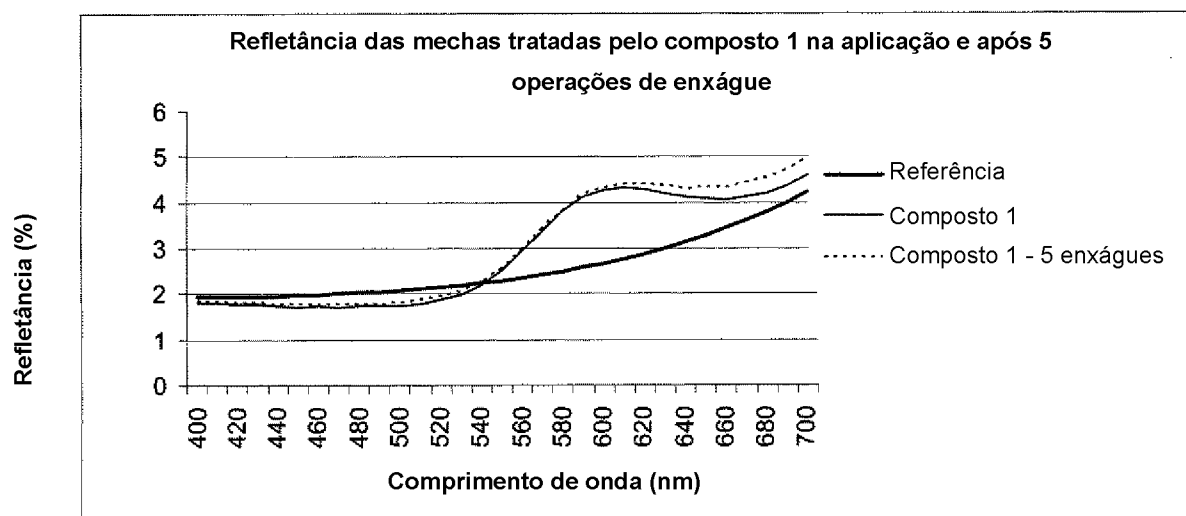
13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelas matérias queratínicas serem fibras queratínicas escuras que possuem uma altura de tom inferior ou igual a 6.

14. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 13, caracterizado pelo corante fluorescente de fórmula (I) ou (II) estar presente em uma quantidade entre 0,001% e 50% em peso em relação ao peso total da composição.

15. DISPOSITIVO, com vários compartimentos, caracterizado

por um primeiro compartimento conter uma composição de tintura que compreende um corante fluorescente, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, e um segundo compartimento conter um agente redutor capaz de reduzir as ligações dissulfeto das matérias queratínicas.

16. USO DOS CORANTES FLUORESCENTES, conforme definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por serem para o clareamento de fibras queratínicas escuras com uma altura de tom inferior ou igual a 6.

**Fig. 1**