

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 455**

51 Int. Cl.:
C09B 23/14 (2006.01)
C09B 49/12 (2006.01)
A61Q 5/08 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07731811 .1**
96 Fecha de presentación: **23.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2004755**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE TINCIÓN QUE CONTIENE UN COLORANTE FLUORESCENTE TIOL/DISULFURO CON CARGA CATIONICA EXTERNA Y CADENA DE ALQUILENO INTERRUPTIDA Y PROCEDIMIENTO DE ACLARAMIENTO DE LAS MATERIAS QUERATÍNICAS A PARTIR DE ESTE COLORANTE.**

30 Prioridad:
24.03.2006 FR 0651035
19.04.2006 US 792941 P
05.02.2007 FR 0753065
15.02.2007 US 901319 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.11.2011

73 Titular/es:
L'OREAL
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR

72 Inventor/es:
GREAVES, Andrew y
DAUBRESSE, Nicolas

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 368 455 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de tinción que contiene un colorante fluorescente tiol/disulfuro con carga catiónica externa y cadena de alquileo interrumpida y procedimiento de aclaramiento de las materias queratínicas a partir de este colorante

La invención se relaciona con la coloración de fibras queratínicas mediante colorantes fluorescentes tiol/disulfuro piridinio con carga catiónica externa y cadena de alquileo interrumpida.

Es conocida la tinción de las fibras queratínicas, especialmente humanas, mediante una coloración directa. El procedimiento clásicamente utilizado en coloración directa consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas colorantes directos, que son moléculas coloreadas y colorantes que tienen afinidad por las fibras, en dejarlos difundir y en aclarar luego las fibras.

Los colorantes directos clásicamente utilizados son, por ejemplo, colorantes del tipo nitrado bencénico, colorantes antraquinónicos, nitropiridinas y colorantes del tipo azoico, xanténico, acridínico, azínico o triarilmetánico.

Las coloraciones que resultan de la utilización de colorantes directos son coloraciones temporales o semipermanentes, ya que la naturaleza de las interacciones que unen los colorantes directos a la fibra queratínica, y su desorción de la superficie y/o del corazón de la fibra, son responsables de su bajo poder tintóreo y de su mala persistencia a los lavados o a la transpiración.

Por otra parte, la coloración de las fibras queratínicas a partir de colorantes directos clásicos no permite aclarar de forma notable las fibras queratínicas.

El aclaramiento del color de fibras queratínicas, más particularmente oscuras, hacia tonalidades más claras, modificando eventualmente la tonalidad de éstas, constituye una importante demanda.

Clásicamente, para obtener una coloración más clara, se realiza un procedimiento de decoloración química. Este procedimiento consiste en tratar las materias queratínicas, tales como las fibras queratínicas, especialmente el cabello, mediante un sistema oxidante fuerte, generalmente constituido por peróxido de hidrógeno asociado o no a persales, generalmente en medio alcalino.

Este sistema de decoloración presenta el inconveniente de degradar materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas, especialmente humanas, tales como el cabello, y de alterar sus propiedades cosméticas. Las fibras tienen, en efecto, tendencia a volverse ásperas, más difícilmente desenredables y más frágiles. Por último, el aclaramiento o la decoloración de fibras queratínicas mediante agentes oxidantes es incompatible con los tratamientos de modificación de la forma de dichas fibras, particularmente en los tratamientos de alisado.

Otra técnica de aclaramiento consiste en aplicar sobre el cabello oscuro colorantes directos fluorescentes. Esta técnica, especialmente descrita en los documentos FR 2.830.189 y WO2004/091473, permite respetar la calidad de la fibra queratínica durante el tratamiento, pero los colorantes fluorescentes empleados no presentan una resistencia satisfactoria a champús.

Para aumentar la tenacidad de las coloraciones directas, es conocida la fijación de colorantes directos por enlace covalente al cabello. Por ejemplo, es conocida la reacción de colorantes con grupos reactivos con los residuos de cistina o de cisteína, muy numerosos en las fibras queratínicas; véanse, por ejemplo, Journal of the Society of Dyers and Colourists, Guise y Stapleton, 91, 259-264 (1975); Journal of Cosmetic Chemistry, 42, 1-17 (1991); CA 2024509.

Además, es conocida la protección de la o las funciones tiol contenidas en una molécula que se ha de injertar en el cabello antes de aplicarlas a dicho cabello (WO 99/51194). Sin embargo, esta solicitud no menciona la utilización de colorantes fluorescentes que permitan tefir o aclarar cabello.

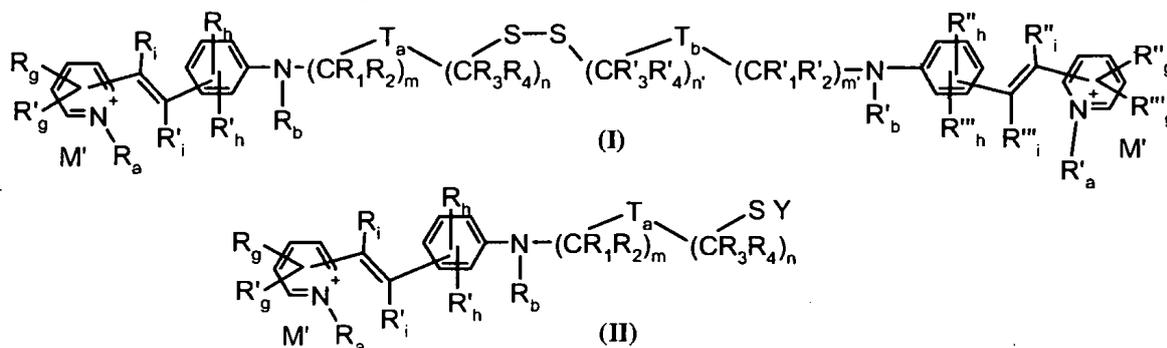
Otros colorantes disulfuro conocidos para la coloración de las fibras queratínicas son derivados disulfuro de derivados de aminotiofenol. Tales colorantes están descritos, por ejemplo, en la patente FR 1.156.407. Estos colorantes pueden ser utilizados en condiciones relativamente suaves, en presencia de un medio ligeramente reductor o tras un pretratamiento reductor del cabello. Sin embargo, estos colorantes pueden ocasionar virajes de color durante su aplicación.

Por último, el documento WO 2005/097051 describe colorantes disulfuro azaimidazolío para la coloración directa de fibras queratínicas.

El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas de coloración de materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas, especialmente el cabello, que no presenten los inconvenientes de los procedimientos de decoloración existentes. En particular, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar sistemas de coloración directa que permitan obtener efectos aclarantes, especialmente sobre fibras queratínicas natural o artificialmente oscuras, tenaces frente a aplicaciones sucesivas de champú, que no degraden las fibras

queratínicas y que no alteren sus propiedades cosméticas.

Se alcanza este objetivo con la presente invención, que tiene por objeto un procedimiento de coloración de materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas, especialmente humanas, tales como el cabello, más particularmente el cabello oscuro, consistente en aplicar sobre las materias queratínicas una composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente tiol piridinio con carga catiónica externa seleccionado entre los colorantes de las fórmulas (I) o (II) siguientes:



sus sales de ácido orgánico o mineral, isómeros ópticos e isómeros geométricos, y los solvatos tales como hidratos; fórmula (I) en la cual:

> R_a y R'_a , idénticos o diferentes, representan un grupo arilalquilo (C_1-C_4) o un grupo alquilo (C_1-C_6) eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o amino, alquil(C_1-C_4)amino o dialquil(C_1-C_4)amino, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo que tiene de 5 a 7 eslabones, que tiene eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; preferiblemente R_a y R'_a representan un grupo alquilo (C_1-C_3) eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo, o un grupo bencilo;

> R_b y R'_b , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo (C_1-C_4) o un grupo alquilo (C_1-C_6) eventualmente sustituido; especialmente, R_b y R'_b representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_3) o bencilo;

> R_g , R'_g , R''_g y R'''_g , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi (C_1-C_4), alquil(C_1-C_4)carbonilo, alcoxi(C_1-C_4)carbonilo, alquil(C_1-C_4)carbonilamino o alquil(C_1-C_4)sulfonilamino o un radical alquilo (C_1-C_3);

> R_h , R'_h , R''_h y R'''_h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo dialquilamino (C_1-C_4) o alquil(C_1-C_4)carbonilamino, un radical acilamino o alquil(C_1-C_4)sulfonilamino o un radical alquilo (C_1-C_4); particularmente, R_h , R'_h , R''_h y R'''_h representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_3);

> o también dos grupos R_g y R'_g , R''_g y R'''_g , R_h y R'_h o R''_h y R'''_h llevados por dos átomos de carbono adyacentes forman conjuntamente un anillo benzo o indeno o un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado, estando el anillo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo eventualmente sustituido por un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 , alquil(C_1-C_4)carbonilo, alcoxi(C_1-C_4)carbonilo o alquil(C_1-C_4)carbonilamino, un radical acilamino, carbamilo o alquil(C_1-C_4)sulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C_1-C_{16}) eventualmente sustituido por un grupo seleccionado entre alcoxi (C_1-C_{12}), hidroxilo, ciano, carboxi, amino, alquil(C_1-C_4)amino y dialquil(C_1-C_4)amino, o también los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que tiene de 5 a 7 eslabones y que tiene eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al átomo de nitrógeno; particularmente, R_g y R'_g ; R''_g y R'''_g forman juntos un grupo benzo;

> R_i , R'_i , R''_i y R'''_i , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4), particularmente un átomo de hidrógeno;

> R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 y R'_4 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_{12}), hidroxilo, ciano, carboxi o (di)alquil(C_1-C_4)amino, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo de 5 a 7 eslabones, que tiene eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; especialmente, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son átomos de hidrógeno o un grupo (di)alquil(C_1-C_4)amino; preferiblemente, R_1 , R_2 , R'_1 y R'_2 representan un átomo de hidrógeno y R_3 , R_4 , R'_3 o R'_4 representan un átomo de hidrógeno o un grupo (di)alquil(C_1-C_4)amino, encontrándose el grupo (di)alquil(C_1-C_4)amino particularmente en α del enlace T_a o T_b cuando n o n' es superior a 1; particularmente, R_3 , R_4 , R'_3 y R'_4 representan un átomo de hidrógeno o un grupo amino y uno sólo de los grupos R_3 , R_4 y/o uno sólo de los grupos R'_3 y R'_4 no puede representar más que un grupo amino, encontrándose dicho grupo amino preferiblemente en α del enlace T_a y/o T_b cuando n o n' es

superior a 1; más particularmente, $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$ y R'_4 representan un átomo de hidrógeno;

5 $\triangleright T_a$ y T_b , idénticos o diferentes, representan las combinaciones de radicales seleccionados entre $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$ y $-CO-$, donde R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 o un arilalquilo(C_1-C_4); especialmente, representan un grupo seleccionado entre $-C(O)-N(R)-$ y $-N(R)-C(O)-$;

$\triangleright m, m', n$ y n' , idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 0 y 6 inclusive, donde $m+n$ y $m'+n'$, idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 1 y 10 inclusive; particularmente, la suma $m+n=m'+n'$ es un número entero comprendido entre 4 y 6 inclusive;

10 \triangleright representando M' un contraión aniónico; e

$\triangleright Y$ representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ o un grupo fosfonio: $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$, representando $R^\alpha, R^\beta, R^\gamma$ y R^δ , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); o v) un grupo protector de función tiol;

entendiéndose que, cuando el compuesto de fórmula (I) o (II) contiene otras partes catiónicas, se encuentra asociado a uno o más contraiones aniónicos que permitan alcanzar la electroneutralidad de la fórmula (I) o (II).

Otro objeto de la invención es una composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente seleccionado entre los colorantes de fórmula (I) o (II) tales como los definidos anteriormente y eventualmente un agente reductor.

La invención tiene también por objeto nuevos colorantes fluorescentes de fórmula (I) o (II) tales como los definidos anteriormente.

El procedimiento de coloración según la invención permite teñir de forma visible las materias queratínicas oscuras, en particular las fibras queratínicas humanas oscuras, especialmente el cabello oscuro.

Además, el procedimiento de la invención permite obtener una coloración de las materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas, especialmente el cabello, sin degradar dicha materia, que es remanente frente a champús, a las agresiones habituales (sol, transpiración) y a los otros tratamientos capilares. El procedimiento de la invención permite igualmente obtener un aclaramiento de las materias queratínicas, tales como las fibras queratínicas, particularmente las fibras queratínicas oscuras y más particularmente el cabello oscuro.

En el sentido de la invención, se entiende por materia queratínica oscura la que presenta una luminiscencia L^* calculada en el sistema C.I.E. $L^*a^*b^*$ inferior o igual a 45 y preferentemente inferior o igual a 40, sabiendo, por otra parte, que $L^*=0$ equivale al negro y $L^*=100$ al blanco.

En el sentido de la invención, se entiende por cabello natural o artificialmente oscuro cabello cuya altura de tono es inferior o igual a 6 (rubio oscuro) y preferentemente inferior o igual a 4 (castaño).

El aclaramiento del cabello es evaluado por la variación de «altura de tono» antes y después de la aplicación del compuesto de fórmula (I) o (II).

La noción de «tono» se basa en la clasificación de las tonalidades naturales, separando un tono cada tonalidad de la que la sigue o la precede inmediatamente. Esta definición y la clasificación de las tonalidades naturales son bien conocidas por los profesionales de la peluquería y están publicadas en la obra «Science des traitements capillaires» de Chartes ZVIAK, 1988, Ed. Masson, pp. 215 y 278.

Las alturas de tono se escalonan del 1 (negro) al 10 (rubio muy claro), correspondiendo una unidad a un tono; cuanto más elevada sea la cifra, más clara será la tonalidad.

Un cabello teñido artificialmente es un cabello cuyo color ha sido modificado por un tratamiento de coloración, por ejemplo una coloración con colorantes directos o colorantes de oxidación.

Preferentemente, la composición debe conducir tras su aplicación sobre cabello, por ejemplo castaño, a los resultados siguientes.

- Se interesa por los rendimientos de reflectancia del cabello cuando se le irradia con luz visible en el espectro de longitudes de onda que va de 400 a 700 nanómetros.
- Se comparan entonces las curvas de reflectancia en función de la longitud de onda del cabello tratado con la composición de la invención y del cabello no tratado.
- La curva correspondiente al cabello tratado debe mostrar una reflectancia en el espectro de longitudes de onda que va de 500 a 700 nanómetros superior a la curva correspondiente al cabello no tratado.
- Ello significa que, en el espectro de longitud de onda que va de 540 a 700 nanómetros, existe al menos una zona donde la curva de reflectancia correspondiente al cabello tratado es superior a la curva de reflectancia correspondiente al cabello no tratado. Se entiende por "superior" una diferencia de al

menos un 0,05% de reflectancia, y preferentemente de al menos un 0,1%. Esto no impide que pueda existir en el espectro de longitud de onda que va de 540 a 700 nanómetros al menos una zona donde la curva de reflectancia correspondiente al cabello tratado sea superponible o inferior a la curva de reflectancia correspondiente al cabello no tratado.

5 Preferentemente, la longitud de onda en que la diferencia es máxima entre la curva de reflectancia del cabello tratado y la del cabello no tratado se sitúa en el espectro de longitud de onda que va de 500 a 650 nanómetros, y preferentemente en el espectro de longitud de onda que va de 550 a 620 nanómetros.

10 En el sentido de la presente invención, y a menos que se dé una indicación diferente:

- los radicales «arilo» o «heteroarilo» pueden estar substituidos por al menos un substituyente llevado por un átomo de carbono, seleccionado entre:

- 15
- un radical alquilo C₁-C₁₆, preferentemente C₁-C₆;
 - un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor o bromo;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi C₁-C₂;
 - un radical alquiltío C₁-C₂;

20

 - un radical (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - un radical amino;
 - un radical amino substituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₆, eventualmente portadores de al menos:

- 25
- i) un grupo hidroxilo,
 - ii) un grupo amino;

- un radical acilamino (-NR-COR') donde el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂;

30

- un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) donde los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
- un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-) donde el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄;

35

- un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) donde los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
- un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, substituido o no);
- un grupo ciano;

40

- un grupo polihalogenoalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de halógeno, idénticos o diferentes; el grupo polihalogenoalquilo es, por ejemplo, el trifluorometilo;

- la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar substituida por al menos un substituyente llevado por un átomo de carbono seleccionado entre los grupos:

- 45
- hidroxilo;
 - alquilo C₁-C₄;
 - alcoxi C₁-C₄;
 - (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;

50

 - un radical alquiltío C₁-C₂;
 - RCO-NR'- donde el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ y el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂ o amino substituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes C₁-C₄, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado, eventualmente substituido, que tiene eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

55

 - RCO-O- donde el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o amino substituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes C₁-C₄, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado, eventualmente substituido, que tiene eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

60

 - RO-CO- donde el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o amino substituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes C₁-C₄, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado, eventualmente substituido, que tiene eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

65 - un radical «arilo» representa un grupo mono- o policíclico, condensado o no, de 6 a 22 átomos de carbono y al menos uno de cuyos anillos es aromático; preferiblemente, el radical arilo es un fenilo,

- bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
- un radical «diarilalquilo» representa un grupo que lleva sobre el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos arilo, idénticos o diferentes, tal como difenilmetilo o 1,1- difeniletilo;
 - un «radical heteroarilo» representa un grupo mono- o policíclico, condensado o no, eventualmente catiónico, que tiene de 5 a 22 eslabones y de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre, y al menos uno de cuyos anillos es aromático; preferiblemente, un radical heteroarilo es seleccionado entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistiazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazopiridilo, fenazinilo, fenooxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazoiltriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazoilimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
 - un radical «diheteroarilalquilo» representa un grupo que lleva sobre el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos heteroarilo, idénticos o diferentes, tal como difurilmetilo, 1,1-difuriletilo, dipirrolilmetilo y ditiencilmetilo;
 - un «radical cíclico» es un radical cicloalquilo no aromático, mono- o policíclico, condensado o no, de 5 a 22 átomos de carbono, que puede llevar de 1 a más insaturaciones; particularmente, el radical cíclico es un ciclohexilo;
 - un radical «cíclico estéricamente bloqueado» es un radical cíclico, aromático o no, sustituido o no, bloqueado por efecto o restricción estérica, que tiene de 6 a 14 eslabones que pueden tener puentes; a modo de radicales estéricamente bloqueados, se pueden citar el biciclo[1.1.0]butano y los mesitilos tales como el 1,3,5-trimetilfenilo, el 1,3,5-tri-terc-butilfenilo, el 1,3,5-isobutilfenilo, el 1,3,5-trimetilsililfenilo y el adamantilo;
 - un «radical heterocíclico» es un radical no aromático mono- o policíclico, condensado o no, que tiene de 5 a 22 eslabones y que lleva de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno, de azufre y de selenio;
 - un «radical alquilo» es un radical hidrocarbonado C₁-C₁₆, lineal o ramificado, preferentemente C₁-C₈;
 - mediante la expresión «eventualmente sustituido» atribuida al radical alquilo, se subentiende que dicho radical alquilo puede estar sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales i) hidroxilo, ii) alcoxi C₁-C₄, iii) acilamino y iv) amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₄, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo de 5 a 7 eslabones, que tiene eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
 - un «radical alcoxi» es un radical alquil-oxi o alquil-O- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, C₁-C₁₆, preferentemente C₁-C₈;
 - un «radical alquiltío» es un radical alquil-S- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, C₁-C₁₆, preferentemente C₁-C₈;
 - los límites que delimitan la extensión de una zona de valores están comprendidos en esta zona de valores;
 - una «sal de ácido orgánico o mineral» es más particularmente seleccionada entre una sal derivada i) de ácido clorhídrico HCl; ii) de ácido bromhídrico HBr; iii) de ácido sulfúrico H₂SO₄; iv) de ácidos alquilsulfónicos: Alq-S(O)₂OH, tal como de ácido metilsulfónico y de ácido etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH, tal como de ácido bencenosulfónico y de ácido toluensulfónico; vi) de ácido cítrico; vii) de ácido succínico; viii) de ácido tartárico; ix) de ácido láctico; x) de ácidos alcoxisulfónicos: Alq-O-S(O)OH, tal como de ácido metoxisulfónico y de ácido etoxisulfónico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos, tal como de ácido toluenoxisulfónico y de ácido fenoxisulfónico; xii) de ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) de ácido acético CH₃COOH; xiv) de ácido triflico CF₃SO₃H; y xv) de ácido tetrafluorobórico HBF₄;
 - un «contraión aniónico» es un anión o un grupo aniónico asociado a una carga catiónica del colorante; más particularmente, el contraión aniónico es seleccionado entre i) los haluros, tales como el cloruro o el bromuro; ii) los nitratos; iii) los sulfonatos, entre los cuales se pueden citar los alquil(C₁-C₆)sulfonatos: Alq-S(O)₂O⁻, tales como el metilsulfonato o mesilato y el etilsulfonato; iv) los arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻, tales como el bencenosulfonato y el toluensulfonato o tosilato; v) el citrato; vi) el succinato; vii) el tartrato; viii) el lactato; ix) los alquilsulfatos: Alq-O-S(O)O⁻, tales como el metilsulfato y el etilsulfato; x) los arilsulfatos: Ar-O-S(O)O⁻, tales como el bencenosulfato y el toluensulfato; xi) los alcoxisulfatos: Alq-O-S(O)₂O⁻, tales como el metoxisulfato y el etoxisulfato; xii) los ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻; xiii) el fosfato; xiv) el acetato; xv) el triflato; y xvi) los boratos, tales como el tetrafluoroborato.
- 60 Los colorantes fluorescentes de fórmula (I) o (II) son compuestos capaces de absorber en la radiación UV o visible a una longitud de onda λ_{abs} comprendida entre 250 y 700 nm y capaces de reemitir en el espectro del visible a una longitud de onda de emisión λ_{em} comprendida entre 400 y 700 nm.

65 Preferentemente, los compuestos fluorescentes de fórmula (I) o (II) son colorantes capaces de absorber en el visible, λ_{abs} comprendida entre 400 y 700 nm, y de reemitir en el visible, λ_{em} comprendida entre 500 y 650 nm. Más particularmente, los colorantes fluorescentes son colorantes capaces de absorber a una longitud de onda λ_{abs} comprendida

entre 420 nm y 550 nm y de reemitir en el visible a una longitud de onda λ_{em} comprendida entre 550 y 620 nm.

Un modo particular se relaciona con los colorantes fluorescentes de fórmula (I) o (II) con función SY, donde Y representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino. Ventajosamente, Y representa un átomo de hidrógeno.

Los compuestos fluorescentes de la invención de fórmula (II) contienen una función SY que puede encontrarse en la forma covalente -S-Y o iónica -S⁻ Y⁺ según la naturaleza de Y y el pH del medio.

Según otro modo de realización particular de la invención, en la fórmula (II) antes citada, Y es un grupo protector conocido por el experto en la técnica, como por ejemplo los descritos en las obras «Protective Groups in Organic Synthesis», T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pp.193-217, y «Protecting Groups», P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, cap. 5.

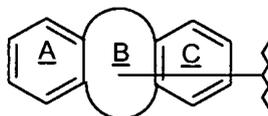
Particularmente cuando Y representa un grupo protector de la función tiol, Y es seleccionado entre los radicales siguientes:

- alquil(C₁-C₄)carbonilo;
- alquil(C₁-C₄)tiocarbonilo;
- alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- alcoxi(C₁-C₄)tiocarbonilo;
- alquil(C₁-C₄)titiocarbonilo;
- (di)(alquil)(C₁-C₄)aminocarbonilo;
- (di)(alquil)(C₁-C₄)aminotiocarbonilo;
- arilcarbonilo, como fenilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- (di)(alquil)(C₁-C₄)aminocarbonilo, como dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
- carboxi;
- SO₃⁻; M⁺, representando M⁺ un metal alcalino, tal como el sodio o el potasio, o también M' de la fórmula (II) y M⁺ están ausentes;
- arilo eventualmente substituido, tal como el fenilo, el dibenzosuberilo o el 1,3,5-cicloheptatrienilo;
- heteroarilo eventualmente substituido, como especialmente los heteroarilos catiónicos o no que tienen de 1 a 4 heteroátomos siguientes:

i) monocíclicos de 5, 6 ó 7 eslabones, tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolio, isoxazolilo, isoxazolio, tiazolilo, tiazolio, isotiazolilo, isotiazolio, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolio, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolio, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolio, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolio, pirilio, tiopiridilo, piridinio, pirimidinilo, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinilo, piridazinio, triazinilo, triazinio, tetrazinilo, tetrazinio, azepino, azepinio, oxazepinilo, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo e imidazolio;

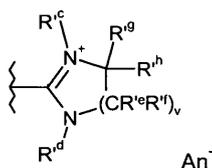
ii) bicíclicos de 8 a 11 eslabones, tales como indolilo, indolinio, benzoimidazolilo, benzoimidazolio, benzoxazolilo, benzoxazolio, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolio, piridoimidazolilo, piridoimidazolio o tienocicloheptadienilo, estando estos grupos mono- o bicíclicos eventualmente substituidos por uno o más grupos tales como alquilo (C₁-C₄), como metilo, o polihalogenoalquilo(C₁-C₄), como trifluorometilo;

iii) o tricíclico ABC siguiente:



donde los dos anillos A y C llevan eventualmente un heteroátomo y el anillo B es un anillo de 5, 6 ó 7 eslabones, particularmente de 6 eslabones, y contiene al menos un heteroátomo, como piperidilo o piranilo;

- heterocicloalquilo eventualmente substituido, eventualmente catiónico; el grupo heterocicloalquilo representa especialmente un grupo monocíclico saturado o parcialmente saturado de 5, 6 ó 7 eslabones que tiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre el oxígeno, el azufre y el nitrógeno, tal como di/tetrahidrofuranilo, di/tetrahidrotiofenilo, di/tetrahidropirrolilo, di/tetrahidropiranilo, di/tetra/hexahidrotiopiranilo, dihidropiridilo, piperazinilo, piperidinilo, tetrametilpiperidinilo, morfolinilo, di/tetra/hexahidroazepinilo o di/tetrahidropirimidinilo, estando estos grupos eventualmente substituidos por uno o más grupos, como alquilo (C₁-C₄), oxo o tioxo; o el heterociclo representa el grupo siguiente:



donde R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4), o también dos grupos R^g con R^h y/o R^e con R^f forman juntos un grupo oxo o tioxo, o también R^g con R^e forman juntos un cicloalquilo; y v representa un número entero comprendido entre 1 y 3 inclusive; preferiblemente, R^c a R^h representan un átomo de hidrógeno; y An^- representa un contraión;

■ isotiouronio $-C(NR^cR^d)=N^+R^eR^f$; An^- , donde R^c, R^d, R^e y R^f , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); preferiblemente R^c a R^f representan un átomo de hidrógeno; y An^- representa un contraión;

■ isotiurea $-C(NR^cR^d)=NR^e$, donde R^c, R^d y R^e son tal como se ha definido anteriormente;

■ (di)arilalquilo (C_1-C_4) eventualmente sustituido, tal como el 9-antraceniometilo, el fenilmetilo o el difenilmetilo eventualmente sustituido por uno o más grupos especialmente seleccionados entre alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), como el metoxi, hidroxilo, alquil (C_1-C_4) carbonilo o (di)alquil (C_1-C_4) amino, como el dimetilamino;

■ (di)heteroarilalquilo (C_1-C_4) eventualmente sustituido; el grupo heteroarilo es especialmente, catiónico o no, monocíclico, con 5 ó 6 eslabones y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre el nitrógeno, el oxígeno y el azufre, tal como los grupos pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, piridil-N-óxido, tal como el 4-piridil- o 2-piridil-N-óxido, pirilio, piridinio o triazinilo, eventualmente sustituidos por uno o más grupos tales como alquilo, particularmente metilo; ventajosamente, el (di)heteroarilalquilo (C_1-C_4) es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;

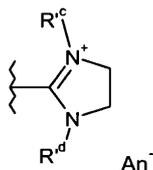
■ $CR^1R^2R^3$, representando R^1, R^2 y R^3 , idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:

- alquilo (C_1-C_4);
- alcoxi (C_1-C_4);
- arilo eventualmente sustituido, tal como fenilo eventualmente sustituido por uno o más grupos como alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) o hidroxilo;
- heteroarilo eventualmente sustituido, tal como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo o piridilo eventualmente sustituido por un grupo alquilo (C_1-C_4);
- $P(Z^1)R^1R^2R^3$, donde R^1 y R^2 , idénticos o diferentes representan un grupo hidroxilo, alcoxi (C_1-C_4) o alquilo, R^3 representa un grupo hidroxilo o alcoxi (C_1-C_4) y Z^1 representa un átomo de oxígeno o de azufre;

■ cíclico estéricamente bloqueado, tal como el grupo adamantilo; y

■ alcoxialquilo (C_1-C_4) eventualmente sustituido, tal como el metoximetilo (MOM), el etoxietilo (EOM) y el isobutoximetilo.

Según un modo de realización particular, los colorantes fluorescentes tiol protegidos de fórmula (II) llevan un grupo Y i) heteroarilo monocíclico de 5 ó 6 eslabones aromáticos catiónicos que tienen de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre el oxígeno, el azufre y el nitrógeno, tales como oxazolío, isoxazolío, tiazolío, isotiazolío, 1,2,4-triazolío, 1,2,3-triazolío, 1,2,4-oxazolío, 1,2,4-tiadiazolío, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinio, triazinio, tetrazinio, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio o imidazolío; ii) heteroarilo bicíclico de 8 a 11 eslabones catiónico, tales como indolinio, benzoimidazolío, benzoxazolío o benzotiazolío, estando estos grupos heteroarilo mono- o bicíclicos eventualmente sustituidos por uno o más grupos tales como alquilo, como metilo, o polihalogenoalquilo (C_1-C_4), como trifluorometilo; iii) o heterocíclico siguiente:



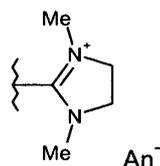
donde R^c y R^d , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); preferiblemente, R^c a R^d representan un grupo alquilo (C_1-C_4), tal como metilo; y An^- representa un contraión.

Particularmente, Y representa un grupo seleccionado entre oxazolío, isoxazolío, tiazolío, isotiazolío, 1,2,4-triazolío, 1,2,3-triazolío, 1,2,4-oxazolío, 1,2,4-tiadiazolío, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinilo, piridazinio, triazinio e imidazolío,

benzoimidazolio, benzoxazolio y benzotiazolio, estando estos grupos eventualmente substituidos por uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), especialmente metilo.

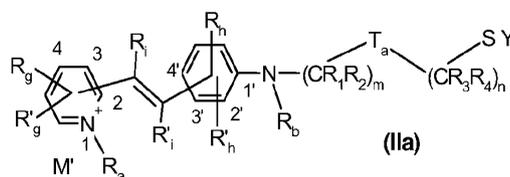
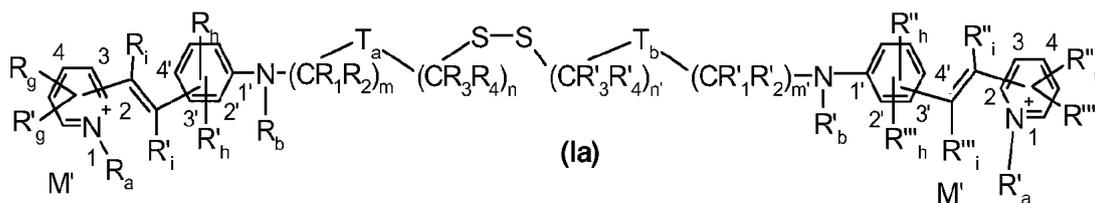
En particular, los colorantes de fórmula (II) poseen un grupo Y que representa un metal alcalino o un grupo protector, tal como:

- alquil(C₁-C₄)carbonilo, como metilcarbonilo o etilcarbonilo;
- arilcarbonilo, como fenilcarbonilo;
- alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- (di)alquil(C₁-C₄)aminocarbonilo, como dimetilaminocarbonilo;
- alquil(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
- arilo eventualmente substituido, tal como el fenilo;
- heteroarilo monocíclico catiónico de 5 ó 6 eslabones, tal como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio o imidazolio, estando estos grupos eventualmente substituidos por uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), idénticos o diferentes, tales como metilo;
- heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 eslabones, tal como benzoimidazolio o benzoxazolio, estando estos grupos eventualmente substituidos por uno o más grupos alquilo (C₁-C₄), idénticos o diferentes, tales como metilo;
- heterociclo catiónico de la fórmula siguiente:



- isotiouronio -C(NH₂)=N⁺H₂, An⁻;
- isotiourea -C(NH₂)=NH;
- SO₃, M⁺, representando M⁺ un metal alcalino, tal como el sodio o el potasio, o también M' de la fórmula (II) y M⁺ están ausentes.

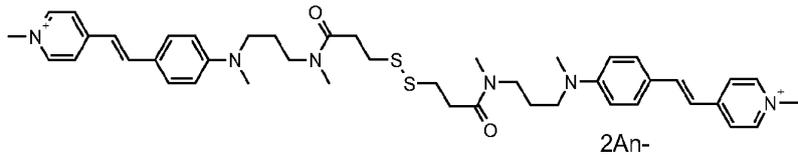
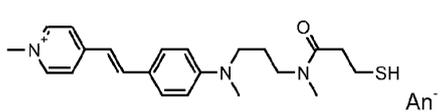
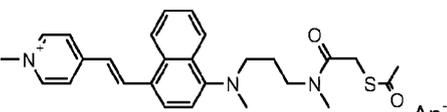
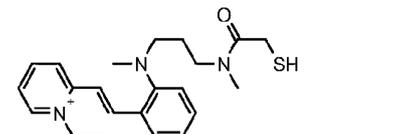
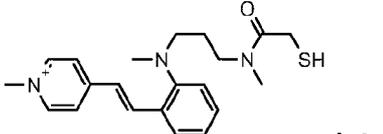
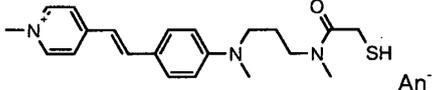
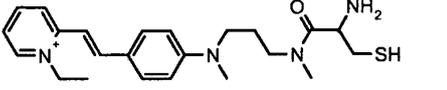
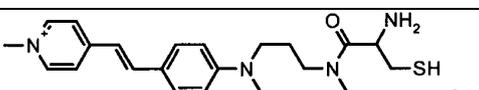
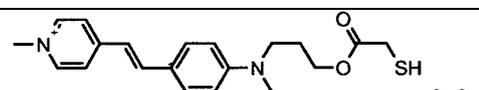
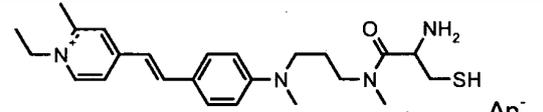
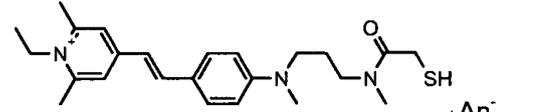
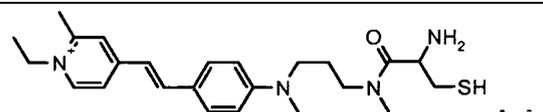
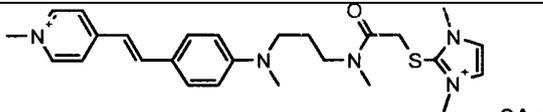
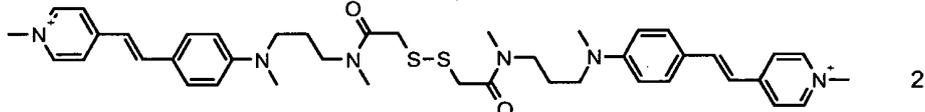
Según un modo particular de la invención, los colorantes fluorescentes de la invención son de fórmula (Ia) o (IIa) y poseen cada uno un grupo etileno que une la parte piridinio al fenilo en posición orto o para, o sea, en las posiciones 4-4', 4-2' ó 2-4':

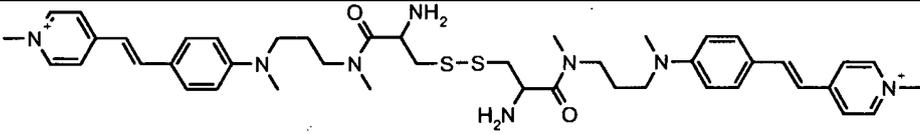
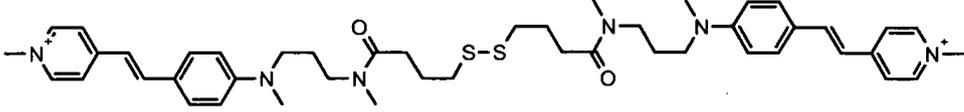
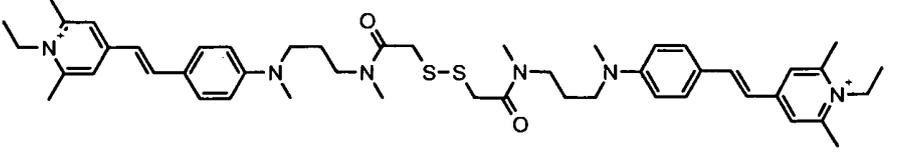
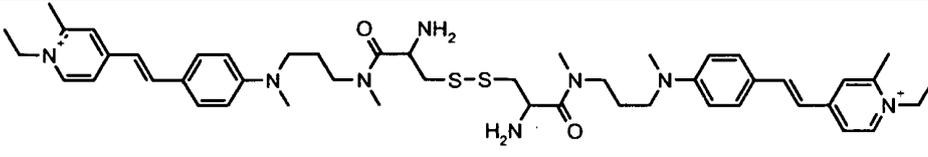
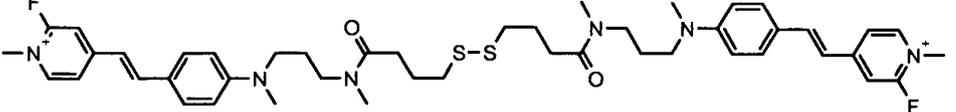
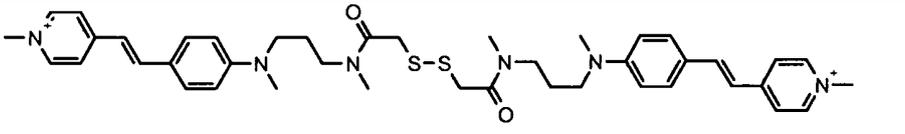
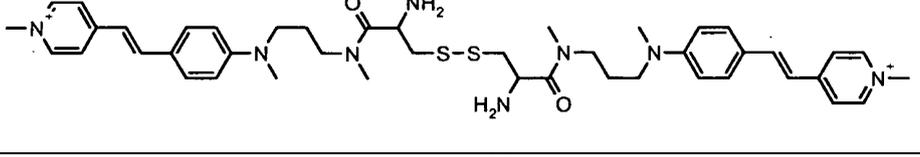
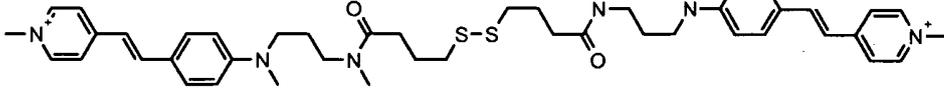


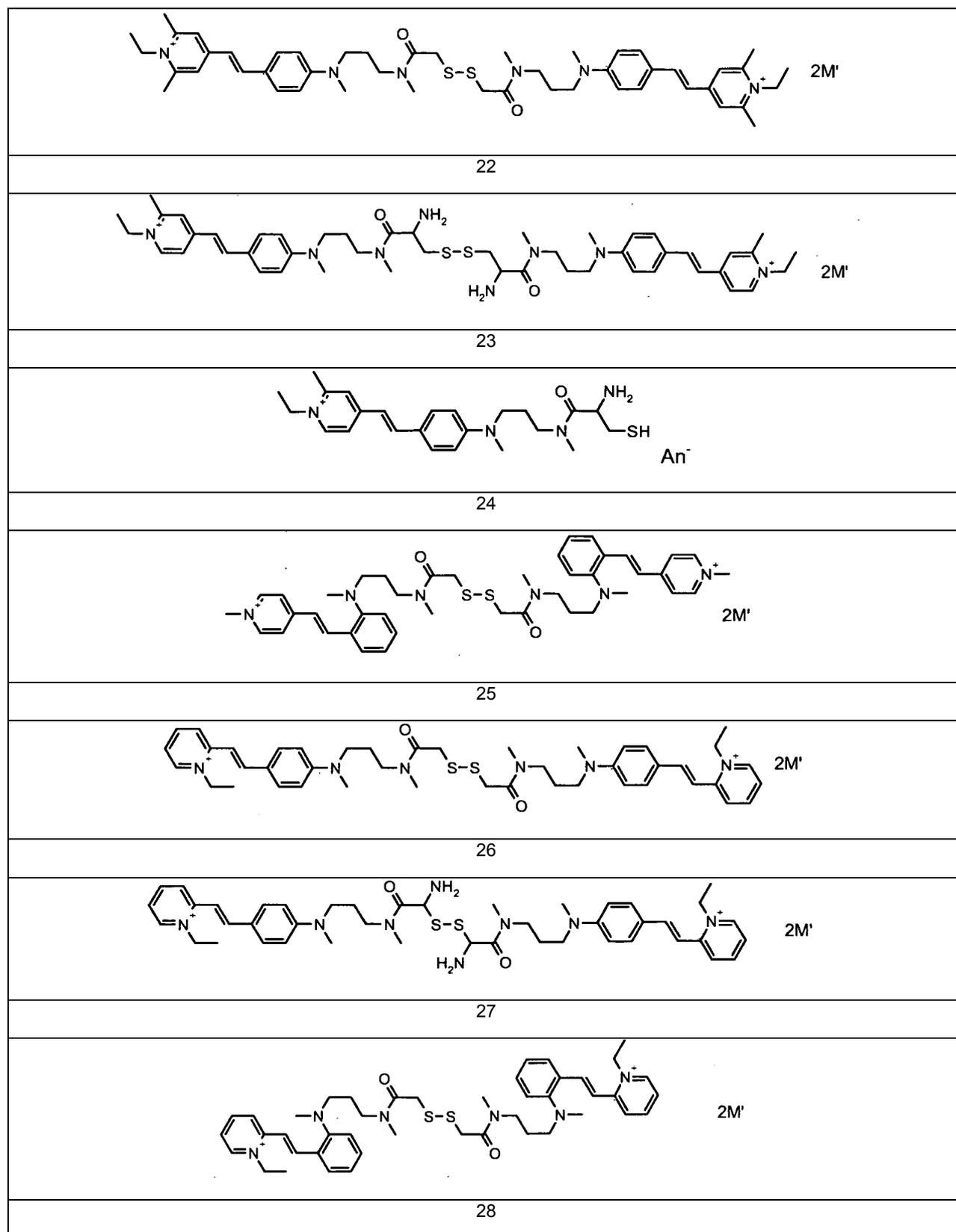
fórmulas (Ia) y (IIa) donde R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R_i, R'_i, R_g, R'_g, R_h, R'_h, m, n, Y, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'_a, R'_b, R'_i, R'_i, R'_g, R'_g, R'_h, R'_h, m' y n' son tal como se ha definido anteriormente.

Otro modo de realización particular de la invención se relaciona con colorantes disulfuro de fórmulas (I) o (Ia) simétricas, es decir, que R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, R₁, R₂, R₃, R₄, T_a, m y n son idénticos 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' y n', respectivamente.

A modo de ejemplo de colorantes fluorescentes tiol, se pueden citar especialmente los colorantes siguientes:

 <p style="text-align: center;">2An-</p>	
1	
 <p style="text-align: right;">An-</p>	 <p style="text-align: right;">An-</p>
2	3
 <p style="text-align: right;">An-</p>	 <p style="text-align: right;">An-</p>
3	4
 <p style="text-align: right;">An-</p>	 <p style="text-align: right;">An-</p>
5	6
 <p style="text-align: right;">An-</p>	 <p style="text-align: right;">An-</p>
7	8
 <p style="text-align: right;">An-</p>	 <p style="text-align: right;">An-</p>
9	10
 <p style="text-align: right;">An-</p>	 <p style="text-align: right;">2An-</p>
11	12
 <p style="text-align: right;">2M-</p>	
13	

 2M'
14
 2M'
15
 2M'
16
 2M'
17
 2M'
18
 2M'
19
 2M'
20
 2M'
21



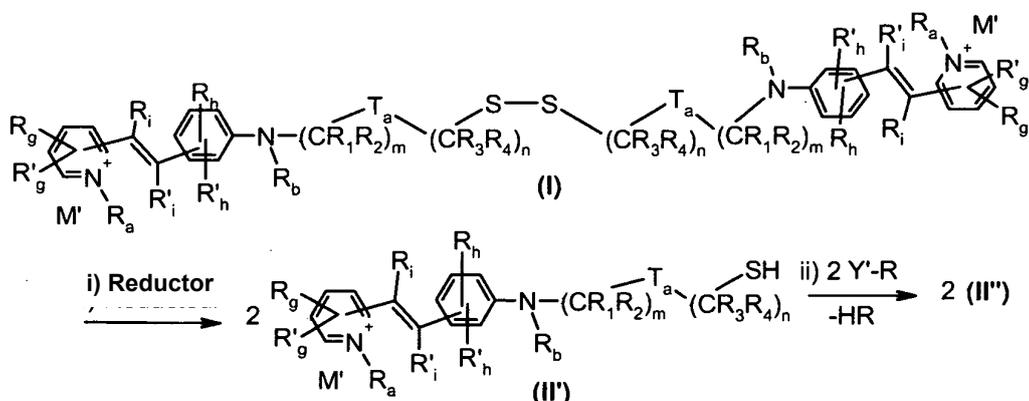
representando M' y An⁻, idénticos o diferentes, un contraión aniónico.

5 M' y An⁻, idénticos o diferentes, representan especialmente un contraión, tal como los haluros, como el cloruro o el bromuro; los nitratos; los sulfonatos, entre los cuales están los alquil(C₁-C₆)sulfonatos: Alq-S(O)₂O⁻, como el metilsulfonato o mesilato y el etilsulfonato; los arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻, como el bencenosulfonato y el toluensulfonato o

tosilato; el citrato; el succinato; el tartrato; el lactato; los alquilsulfatos: Alq-O-S(O)O^- , como el metilsulfato y el etilsulfato; los arilsulfatos: Ar-O-S(O)O^- , como el bencenosulfato y el toluensulfato; los alcoxisulfatos: $\text{Alq-O-S(O)}_2\text{O}^-$, como el metoxisulfato y el etoxisulfato; los ariloxisulfatos: $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$; el fosfato; el acetato; el triflato; y los boratos, como el tetrafluoroborato.

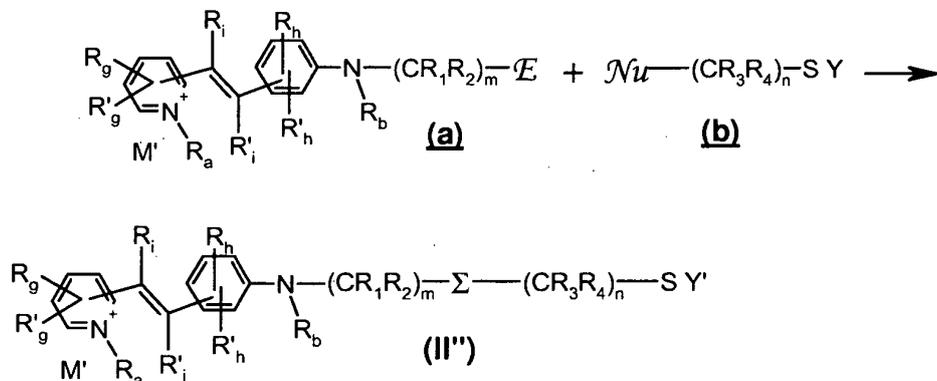
5 Los colorantes tiol protegidos de fórmula (II) pueden ser sintetizados en dos etapas. La primera etapa consiste en preparar el colorante tiol no protegido según los métodos conocidos por el experto en la técnica, como por ejemplo «Thiols and Organic Sulfides», «Thiocyanates and Isothiocyanates, Organic», Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Y la segunda etapa consiste en proteger la función tiol según los métodos clásicos conocidos por el experto en la técnica para obtener los colorantes tiol protegidos de fórmula (II). A modo de ejemplo para proteger la función tiol -SH del colorante tiol, se pueden utilizar los métodos de las obras «Protective Groups in Organic Synthesis», T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pp. 193-217; y «Protecting Groups», P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, cap. 5.

15 Podemos ilustrar este método por el método consistente i) en generar colorantes fluorescentes tiol por reducción de un colorante fluorescente con dos cromóforos que lleva una función disulfuro -S-S-, tales como (I), y ii) en proteger según los métodos clásicos dicha función tiol de los compuestos (II') para acceder a los colorantes fluorescentes tiol protegidos de fórmula (II'')



20 donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, T_a, m, n$ y M' son tal como se ha definido anteriormente y R representa un grupo saliente nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro, e Y' representa un grupo protector de la función tiol.

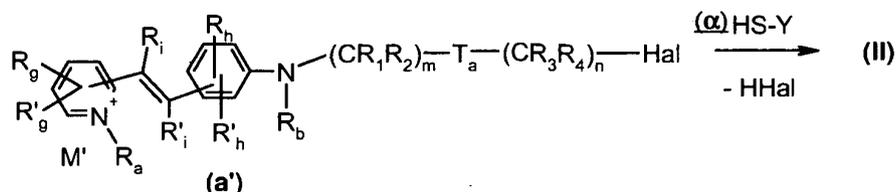
25 Según otra posibilidad, se puede hacer reaccionar un compuesto tiol protegido (b) por un grupo protector Y' tal como se ha definido anteriormente preparado según uno de los procedimientos descritos en las obras antes citadas, cuyo compuesto tiol protegido contiene al menos una función nucleófila, con una cantidad suficiente, preferiblemente equimolar, de un "cromóforo fluorescente reactivo" o de un compuesto que contenga tal "cromóforo fluorescente reactivo" (a). En otras palabras, (a) contiene una función nucleófila para formar un enlace covalente Σ , como puede esquematizarse a continuación:



35 donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, Y', m, n$ y M' son tal como se ha definido anteriormente, representando Nu un grupo nucleófilo aminado u oxigenado, tal como amina primaria, hidroxilo o tiol, y representando E un grupo electrófilo que contiene un carbonilo o un tiocarbonilo, tal como un haluro de acilo, un tiohaluro de acilo, un éster o un tioéster. Σ representa un encadenamiento de radicales seleccionados entre $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N(R)}-$ y $-\text{CO}-$,

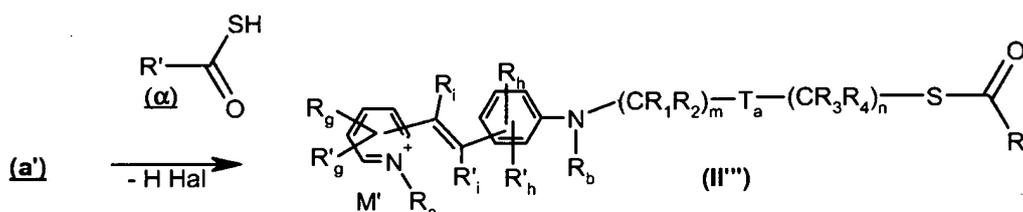
donde R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ o hidroalquilo C₁-C₄ o un aril(C₁-C₄)alquilo; especialmente, Σ representa un grupo seleccionado entre -C(O)-N(R)-, -C(O)-O-, -C(S)-O-, -C(O)-S-, -C(S)-S- o -C(S)-N(R)-.

- 5 También se podrá utilizar un reactivo tiol Y-SH que contenga un grupo Y cuya función nucleófila SH pueda reaccionar con el átomo de carbono en alfa con respecto al átomo de halógeno llevado por el cromóforo fluorescente (a'), para obtener el colorante fluorescente tiol protegido de fórmula (II):



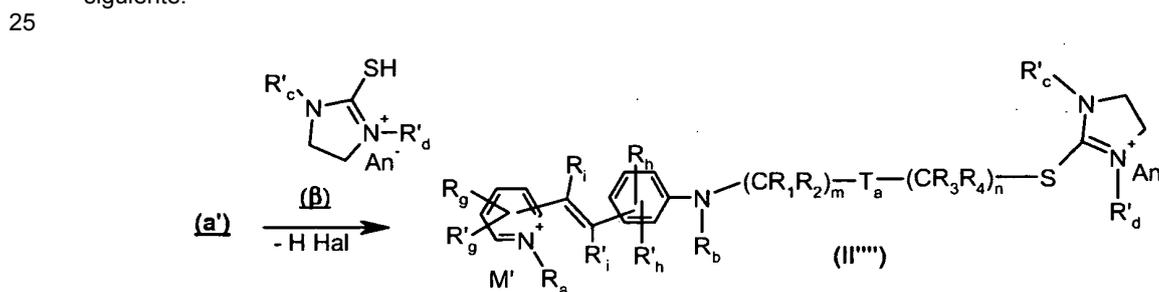
- 10 donde R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, T_a, Y, m, n y M' son tal como se ha definido anteriormente y Hal representa un átomo de halógeno nucleófilo, tal como el bromo, el yodo o el cloro.

- 15 También se podrá utilizar un tioácido (α) (por ejemplo, el ácido tioacético), que actuará sobre el haluro llevado por el cromóforo fluorescente (a'):



- 20 donde R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, T_a, M' son tal como se ha definido anteriormente y R' representa un grupo alquilo (C₁-C₆).

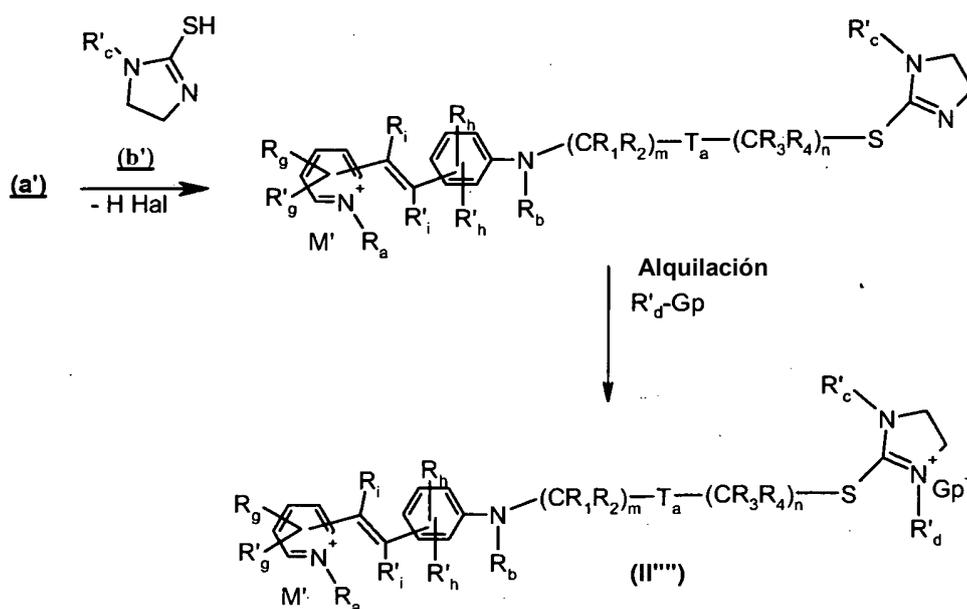
- Más particularmente, se podrá substituir un grupo saliente nucleófilo por un grupo tiourea (S=C(NRR)NRR) para generar los isotiuronios. Por ejemplo, si el grupo tiourea es un tioimidazolinio (β), el esquema de reacción es el siguiente:



- 30 donde R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R'_c, R'_d, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, T_a, An⁻ y M' son tal como se ha definido anteriormente.

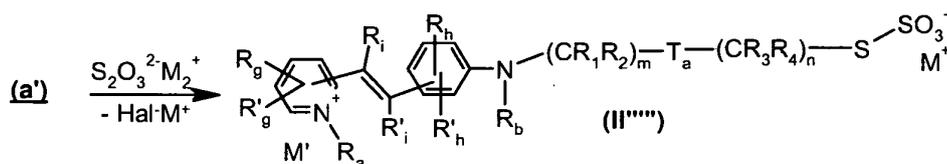
- Una variante consiste en utilizar en lugar del haluro que contiene el cromóforo fluorescente (a') un cromóforo que contenga otro tipo de nucleófilo, tal como el tosilato o el mesilato.

- 35 Según otra variante, es posible generar un intermediario imidazolina a partir del haluro que contiene el cromóforo fluorescente (a') y una tioimidazolina (b'), para obtener, tras alquilación mediante un reactivo R-Gp, donde R representa un grupo alquilo y Gp un grupo saliente, tal como un halógeno, como el cloro, el bromo o el yodo, o un grupo mesilato o tosilato, el colorante de fórmula (II''''').



También se puede substituir un grupo saliente nucleófilo por las sales de tiosulfato (por ejemplo, tiosulfato de sodio o potasio), para generar las sales de Bunte (-SSO₃⁻, Na⁺ o K⁺):

5

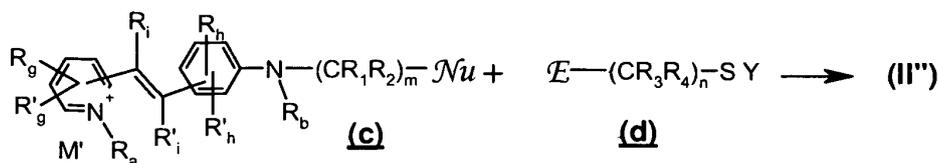


donde R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, T_a, M' son tal como se ha definido anteriormente y M' representa un metal alcalino, tal como el sodio o el potasio.

10

Según otra posibilidad, se pueden obtener ciertos colorantes fluorescentes tiol protegidos (II'') haciendo reaccionar un compuesto tiol protegido con un compuesto portador de una función nucleófila o carbonilo de tipo haluro de acilo (d) que ha reaccionado con un cromóforo fluorescente portador de una función nucleófila (c) de tipo amina primaria o secundaria:

15

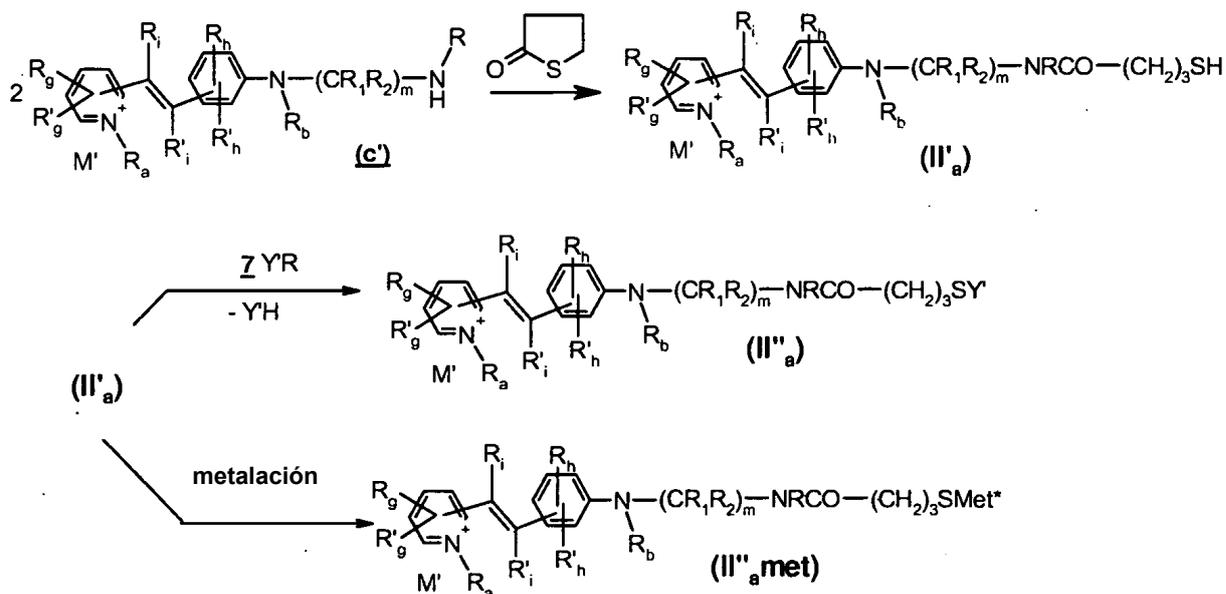


donde R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, T_a, Y, m, n, M', Nu y (II'') son tal como se ha definido anteriormente y E representa un grupo electrófilo que contiene un carbonilo o un tiocarbonilo, tal como un haluro de acilo, un tiohaluro de acilo, un éster o un tioéster. Σ representa un encadenamiento de radicales seleccionados entre -SO₂⁻, -O-, -S-, -N(R)- y -CO-, donde R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄ o un arilalquilo(C₁-C₄); especialmente, Σ representa un grupo seleccionado entre -N(R)-C(O)-, -O-C(O)-, -O-C(S)-, -S-C(O)-, S-C(S)- o -N(R)-C(S)-.

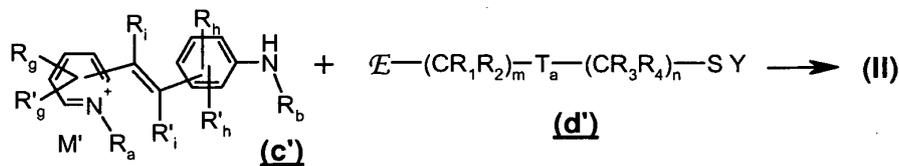
20

25

Una variante consiste en utilizar una tiolactona que pueda sufrir el ataque nucleofílico de un grupo amino llevado por el cromóforo estirilpiridinio (c'), para obtener el colorante fluorescente tiol (II'_a), que puede, o bien estar protegido, o bien estar metalizado, para obtener, respectivamente, los colorantes (II'_a) y (II'_amet) como lo ilustra el esquema siguiente:

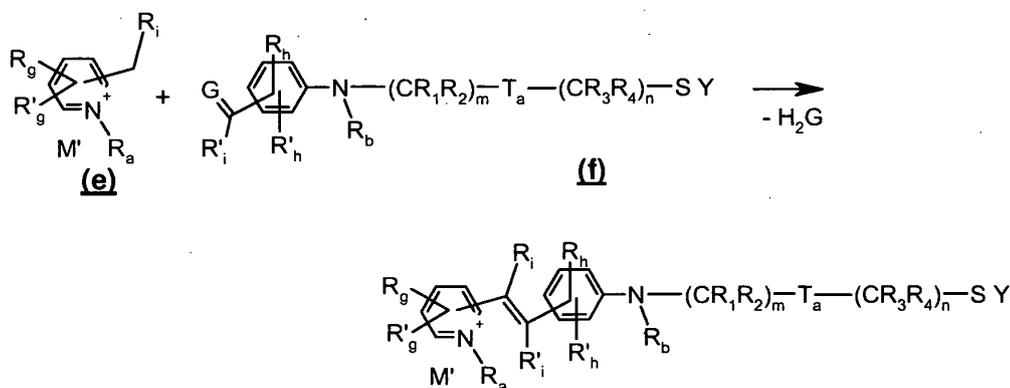


Según otra posibilidad, los colorantes fluorescentes tiol protegidos de fórmula (II) pueden ser obtenidos por reacción de un compuesto que contiene un grupo tiol protegido por un grupo Y y un grupo hidroxil activado previamente en grupo saliente nucleófilo (d'), como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro, con un cromóforo fluorescente (c') portador de una función nucleófila amina primaria cuando R_b representa un átomo de hidrógeno o amina secundaria.



donde 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 y M' son tal como se ha definido anteriormente y E representa un grupo nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro.

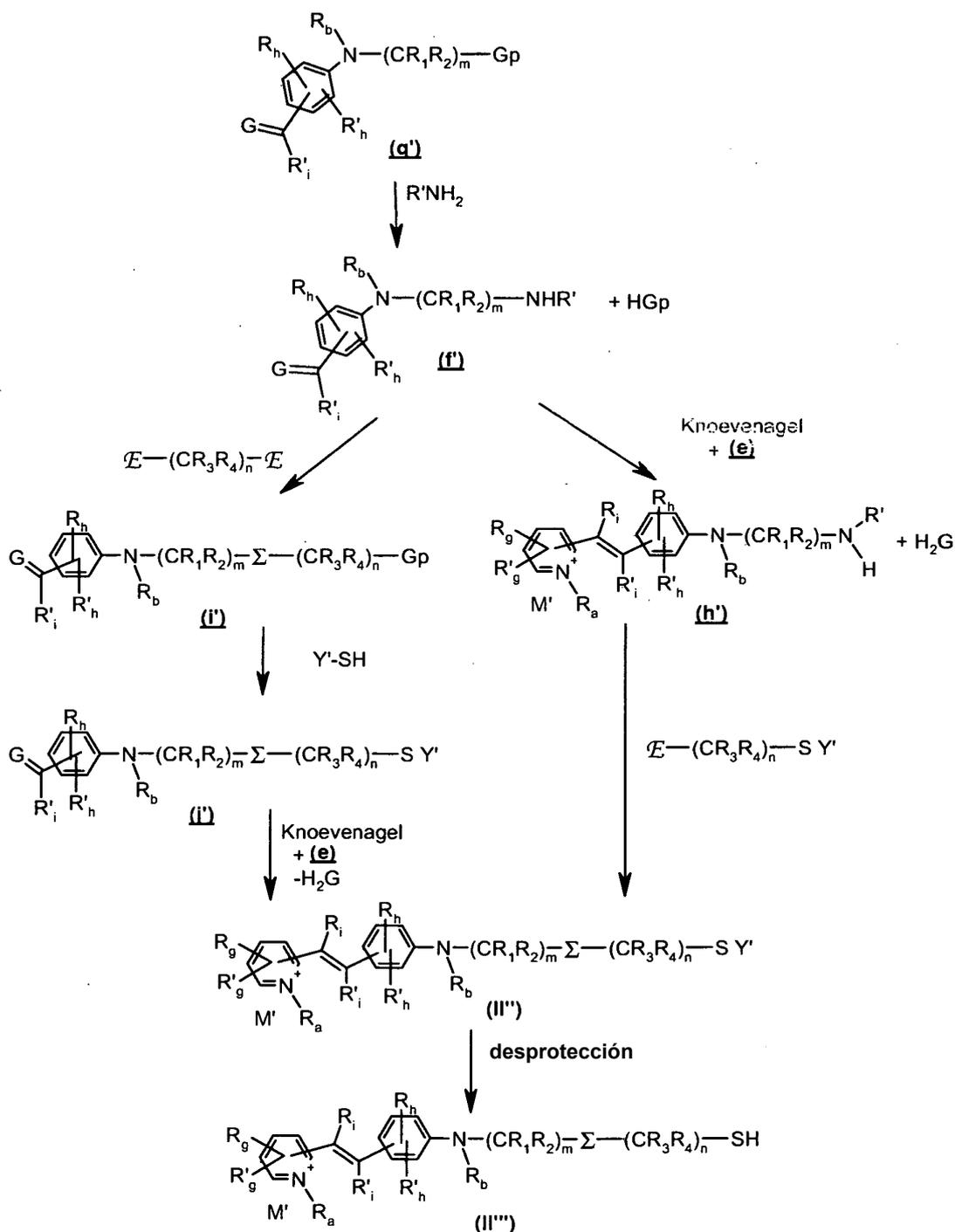
Conforme a otra posibilidad, los colorantes fluorescentes tiol de fórmula (II) según la invención pueden ser obtenidos por reacción de un compuesto que contiene un grupo tiol protegido y un grupo electrófilo (f) con un compuesto que contiene un grupo nucleófilo. A modo de ejemplo, se podrá condensar un aldehído o una cetona cuando G representa un átomo de oxígeno con un «metileno activado», tal como el alquilpiridinio (e), para generar un enlace etileno >C=C<. Esta reacción es comúnmente denominada condensación de «Knoevenagel». Por «metilenos activados», se subentienden, por ejemplo, los mencionados en la patente DE 19951134. Se puede citar, en particular, el 1,2-dialquilpiridinio, y especialmente el 1,2-dimetilpiridinio:



donde R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R'_i, T_a, Y, m, n y M' son tal como se ha definido anteriormente y G re-

presenta un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR", representando R" un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

- 5 Otra variante de este esquema de reacción consiste en realizar la reacción de copulación de «Knoevenagel» ulteriormente, es decir, a partir del intermediario (f'); el grupo amino R'NH puede reaccionar con un equivalente de reactivo E-(CR₃R₄)-E para obtener (i'), que a su vez puede reaccionar con un derivado tiol protegido Y'SH para dar el intermediario aldehído (ii'). Este intermediario puede sufrir la reacción de condensación de «Knoevenagel» con el alquilpiridinio (e), para obtener el colorante fluorescente tiol protegido (II''').



10

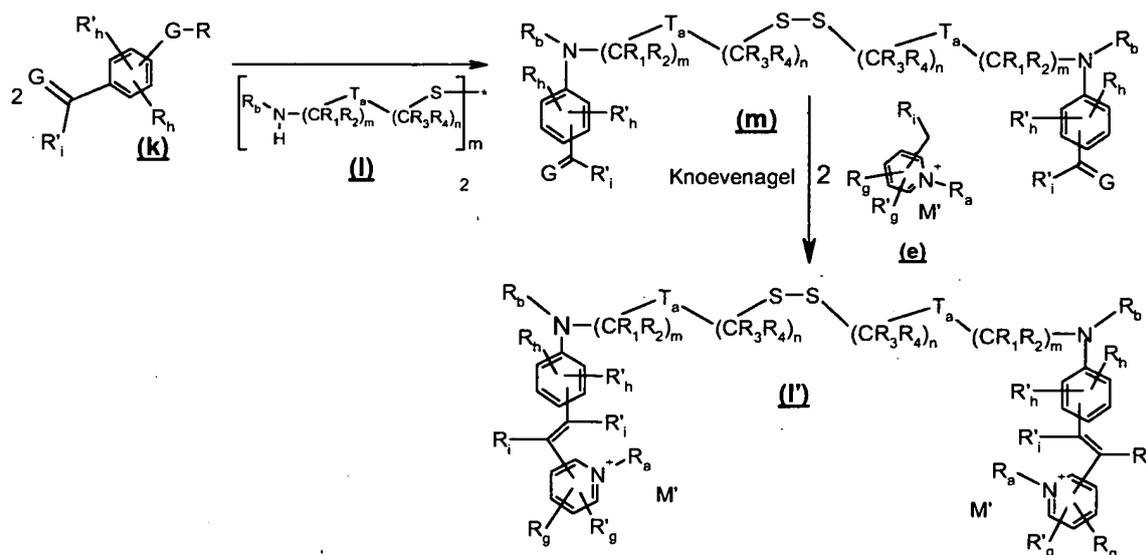
donde R', R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_i, R'_i, R_h, R_i, R'_i, E, m, n, Y' y M' son tal como se ha definido y Σ representa especialmente un N(R)-C(O)- o -N(R)-C(S)-.

Se podrá hacer referencia a la obra *Advanced Organic Chemistry*, «Reactions, Mechanisms and Structures», J. March, 4ª Ed., John Wiley & Sons, 1992, o T. W. Greene, «Protective Groups in Organic Synthesis», para tener más detalles sobre las condiciones operativas utilizadas para los procedimientos antes mencionados.

5 Los colorantes fluorescentes tiol formados pueden transformarse en colorantes fluorescentes tiol protegidos -SY' mediante la protección del tiol -SH utilizando los grupos protectores clásicos. Los colorantes fluorescentes tiol pueden igualmente ser metalizados utilizando los métodos clásicos conocidos por el experto en la técnica, tales como los descritos en *Advanced Organic Chemistry*, «Reactions, Mechanisms and Structures», J. March, 4ª Ed., John Wiley & Sons, NY, 1992.

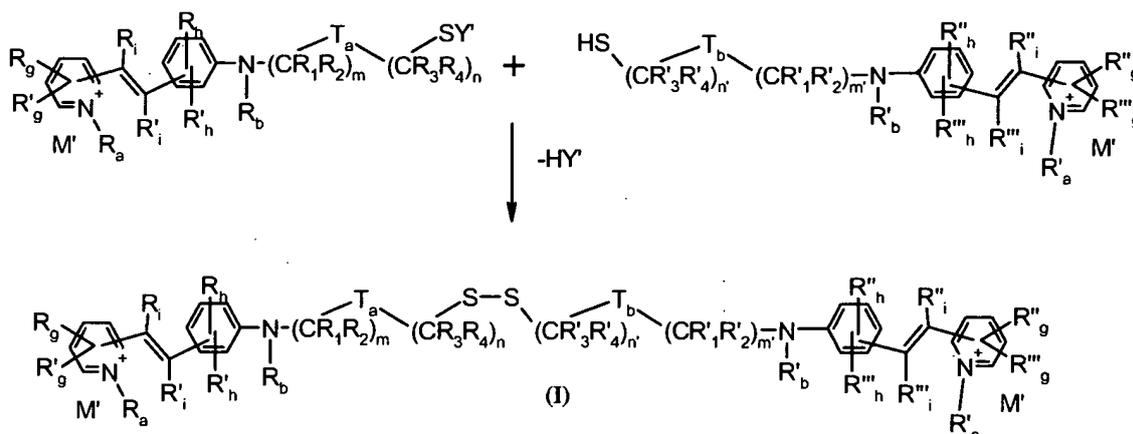
10 Los colorantes tiol protegidos pueden ser desprotegidos por rutas clásicas, tales como las descritas en las obras «Protective Groups in Organic Synthesis», T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981; o «Protecting Groups», P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005.

15 Los reactivos de partida son comerciales o accesibles por rutas clásicas conocidas por el experto en la técnica. A modo de ejemplo para sintetizar el colorante fluorescente de dos cromóforos que llevan una función disulfuro -S-S- (I'), se puede partir de un reactivo difuncionalizado (k), que tiene en posición 1 un grupo nucleófilo G-R, representando R un grupo alquilo (C₁-C₄), mesilato, tosilato o triflato y representando G un átomo de oxígeno o de azufre o un halógeno, tal como el flúor, el cloro o el yodo, y que tiene en posición 2 ó 4 un grupo electrófilo aldehído o tioaldehído. Dos equivalentes de este reactivo pueden reaccionar con la diamina-dialquil-disulfuro (I) para dar, tras condensación, la dicetona/tioalcetona disulfuro (m), que puede condensarse con dos equivalentes de alquilpiridinio (e) para formar el compuesto (I').



25 Se podrá hacer referencia a la obra *Advanced Organic Chemistry*, J. March, 4ª Ed., John Wiley & Sons, 1992, o T. W. Greene «Protective Groups in Organic Synthesis», para tener más detalles sobre las condiciones operativas utilizadas para los procedimientos antes mencionados.

30 Los colorantes disulfuro disimétricos de fórmula (I) pueden ser sintetizados en una etapa haciendo reaccionar un colorante fluorescente tiol no protegido con un colorante fluorescente tiol protegido, para formar el colorante disulfuro de fórmula (I).



donde $R_a, R'_a, R_b, R'_b, R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, R'''_h, R_i, R'_i, R''_i, R'''_i, R'_1, R_2, R'_2, R_3, R'_3, R_4, R'_4, m, m', n, n', T_a, T_b$ y M' son tal como se ha definido anteriormente e Y' representa un grupo protector de función tiol.

5

La composición de la invención contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II). Aparte de la presencia de al menos un colorante fluorescente tiol de fórmula (I), la composición de la invención puede igualmente contener un agente reductor. Este agente reductor puede ser seleccionado entre los tioles, por ejemplo la cisteína, la homocisteína y el ácido tioláctico, las sales de estos tioles, las fosfinas, el bisulfito, los sulfitos, el ácido tioglicólico, así como sus ésteres, especialmente el monotioglicolato de glicerol, y el tioglicerol. Este agente reductor puede igualmente ser seleccionado entre los borohidruros y sus derivados, como por ejemplo las sales del borohidruro, del cianoborohidruro, del triacetoxiborohidruro y del trimetoxiborohidruro: sales de sodio, litio, potasio, calcio y amonios cuaternarios (tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra-n-butilamonio, benciltrietilamonio), y el catecolborano.

10

La composición tintórea útil en la invención contiene, en general, una cantidad de colorantes fluorescentes de fórmula (I) o (II) comprendida entre el 0,001 y el 50% con respecto al peso total de la composición. Preferentemente, esta cantidad está comprendida entre el 0,005 y el 20% en peso y aún más preferiblemente entre el 0,01 y el 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

15

La composición tintórea puede además contener colorantes directos adicionales. Estos colorantes directos son, por ejemplo, seleccionados entre los colorantes directos nitrados bencénicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes tetraazapentaméticos, los colorantes quinónicos y en particular antraquinónicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azínicos, los colorantes directos triarilmetánicos, los colorantes directos indoamínicos y los colorantes directos naturales.

20

Entre los colorantes directos naturales, se pueden citar la lawsona, la juglona, la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido quermésico, la purpurogalina, el protocatecaldehído, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinulosina y la apigenidina. Se pueden utilizar igualmente los extractos o decocciones que contengan estos colorantes naturales, y especialmente las cataplasmas o extractos a base de alheña.

25

La composición tintórea puede contener una o más bases de oxidación y/o uno o más copulantes convencionalmente utilizados para la tinción de fibras queratínicas.

30

Entre las bases de oxidación, se pueden citar las para-fenilendiaminas, las bisfenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los bis-para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición.

35

Entre estos copulantes, se pueden citar especialmente las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los copulantes naftalénicos, los copulantes heterocíclicos y sus sales de adición.

El o los copulantes están cada uno generalmente presentes en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la composición tintórea, preferentemente entre el 0,005 y el 6%.

40

La o las bases de oxidación presentes en la composición tintórea lo están, en general, cada una de ellas en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la composición tintórea, preferentemente entre el 0,005 y el 6% en peso.

45

En general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los copulantes utilizables en el marco de la invención son especialmente seleccionadas entre las sales de adición con un ácido, tales como los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los lactatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los fosfatos y los acetatos, y las sales de adición con una base, tal como los hidróxidos de metal alcalino, como la sosa o la

50

potasa, el amoníaco, las aminas o las alcanolaminas.

El medio apropiado para la tinción, también llamado soporte de tinción, es un medio cosmético generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un solvente orgánico. A modo de solvente orgánico, se pueden, por ejemplo, citar los alcoholes inferiores C₁-C₄, tales como el etanol y el isopropanol, y los polioles y éteres de polioles, como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el éter monometílico de propilenglicol y el éter monoetílico y el éter monometílico del dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos, como el alcohol bencilico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

Los solventes, cuando están presentes, lo están en proporciones preferentemente comprendidas entre el 1 y el 40% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso aproximadamente.

La composición tintórea puede igualmente contener diversos adyuvantes clásicamente utilizados en las composiciones para la tinción del cabello, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos, zwitteriónicos o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos, zwitteriónicos o sus mezclas, agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos, agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampo- nes, agentes dispersantes, agentes de acondicionamiento, tales como, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no, tales como las siliconas aminadas, agentes filmógenos, ceramidas, agentes conservantes, agen- tes opacificantes y polímeros conductores.

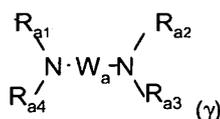
Los adyuvantes anteriores están, en general, presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

Por supuesto, el experto en la técnica velará por seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a la composición de tinción conforme a la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las adiciones contempladas.

El pH de la composición tintórea está generalmente comprendido entre 3 y 14 aproximadamente, y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente. Puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalini- zantes habitualmente utilizados en tinción de las fibras queratínicas, o también mediante sistemas tampón clásicos.

Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a modo de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos, como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos, como el ácido acético, el ácido tartárico, el ácido cítrico o el ácido láctico, y los ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes, se pueden citar, a modo de ejemplo, el amoníaco, los carbonatos alcalinos, las alcanolaminas tales como las mono-, di- y trietanolaminas, así como sus derivados, los hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de la fórmula (γ) siguiente:



donde W_a es un resto de propileno eventualmente substituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₄ y R_{a1}, R_{a2}, R_{a3} y R_{a4}, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

La composición tintórea puede presentarse bajo formas diversas, tales como en forma de líquido, de crema, de gel o en cualquier otra forma apropiada para realizar una tinción de las fibras queratínicas, y especialmente del cabello.

El procedimiento de coloración de la invención consiste en aplicar la composición de la invención sobre las materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas, especialmente humanas, tales como el cabello, más particularmente el cabello obscuro, conteniendo la composición tintórea de la invención al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II).

Según un modo de realización particular en el procedimiento de la invención, se puede aplicar un agente reductor en pretratamiento antes de la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II).

Este agente reductor puede ser seleccionado entre los tioles, por ejemplo la cisteína, la homocisteína, el ácido tiolác- tico y las sales de estos tioles, las fosfinas, el bisulfito, los sulfitos, el ácido tioglicólico, así como sus ésteres, espe- cialmente el monotioglicolato de glicerol, y el tioglicerol. Este agente reductor puede ser también seleccionado entre

los borohidruros y sus derivados, como por ejemplo las sales del borohidruro, del cianoborohidruro, del triacetoxiborohidruro o del trimetoxiborohidruro: sales de sodio, litio, potasio, calcio o amonios cuaternarios (tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra-n-butilamonio o benciltrietilamonio), y el catecolborano.

5 Este pretratamiento puede ser de corta duración, especialmente de 0,1 segundo a 30 minutos, preferentemente de 1 minuto a 15 minutos, con un agente reductor tal como se ha citado anteriormente.

10 Según otro procedimiento, la composición que contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) contiene igualmente al menos un agente reductor tal como se ha definido anteriormente. Esta composición es entonces aplicada sobre el cabello.

Cuando el colorante fluorescente (I) o (II) contiene un grupo Y protector de la función tiol, el procedimiento de la invención puede ir precedido de una etapa de desprotección destinada a restituir *in-situ* la función SH.

15 A modo de ejemplo, es posible desproteger la función S-Y donde Y es un grupo protector ajustando el pH como sigue:

Y: grupo protector	Desprotección
Alquilcarbonilo	pH>9
Arilcarbonilo	pH>9
Alcoxicarbonilo	pH>9
Ariloxicarbonilo	pH>9
Arilalcoxicarbonilo	pH>9
(Di)(alquil)aminocarbonilo	pH>9
(Alquil)arilaminocarbonilo	pH>9
Arilo eventualmente sustituido, tal como el fenilo	pH>9
Heteroarilo monocíclico de 5, 6 ó 7 eslabones, tal como el oxazolio	pH>9
Heteroarilo bicíclico de 8 a 11 eslabones, tal como el benzoimidazolio o el benzoxazolio	pH>9

20 También se puede realizar la etapa de desprotección en el curso de una etapa de pretratamiento del cabello, como por ejemplo el pretratamiento reductor del cabello.

Según otro procedimiento de coloración, la composición que contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) contiene igualmente al menos un agente reductor tal como se ha definido anteriormente. Esta composición es entonces aplicada al cabello.

25 Según una variante, se añade el agente reductor a la composición tintórea que contiene al menos un colorante fluorescente (I) o (II) en el momento de su empleo.

30 Según otra variante, se aplica el agente reductor en postratamiento, tras la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente (I) o (II). La duración del postratamiento con el agente reductor puede ser corta, por ejemplo de 0,1 segundo a 30 minutos, preferentemente de 1 minuto a 15 minutos, con un agente reductor tal como se ha descrito anteriormente. Según un modo de realización particular, el agente reductor es un agente de tipo tiol o borohidruro tal como se ha descrito anteriormente.

35 Un modo de realización particular de la invención se relaciona con un procedimiento en el cual se puede aplicar el colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) directamente al cabello sin reductores, exento de pre- o postratamientos reductores.

40 Se puede asociar eventualmente un tratamiento con un agente oxidante. Se podrá utilizar no importa qué tipo de agente oxidante clásico en este campo. Así, puede ser seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos y las persales tales como los perboratos y los persulfatos, así como las enzimas, entre las cuales se pueden citar las peroxidases, las oxidoreductasas de 2 electrones, tales como las uricasas, y las oxigenasas de 4 electrones, como las lacasas. La utilización del peróxido de hidrógeno resulta parti-

cularmente preferida.

Este agente oxidante puede ser aplicado sobre las fibras antes o después de la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II).

5 La aplicación de la composición tintórea según la invención es generalmente efectuada a temperatura ambiente. Puede, no obstante, ser realizada a temperaturas de 20 a 180°C.

10 La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimentos o "kit" de tinción, en el cual un primer compartimento guarda una composición tintórea que contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) y un segundo compartimento guarda un agente reductor capaz de reducir las funciones disulfuro de las materias queratínicas.

15 Uno de estos compartimentos puede además contener uno o varios de otros colorantes de tipo colorante directo o colorante de oxidación.

20 Se relaciona también con un dispositivo de varios compartimentos en el cual un primer compartimento contiene una composición tintórea que incluye al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II), un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir el enlace disulfuro de las materias queratínicas y un tercer compartimento contiene un agente oxidante.

25 Otra variante se relaciona con un dispositivo de varios compartimentos o «kit» de tinción que comprende un primer compartimento que contiene una composición con al menos un colorante fluorescente protegido de fórmula (II) y un segundo compartimento que contiene una composición que incluye un agente de desprotección, tal como una base.

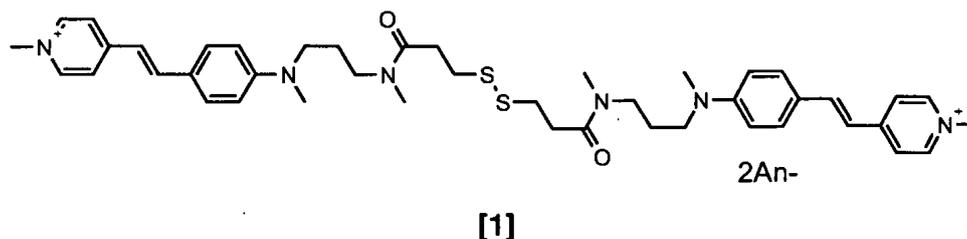
Cada uno de los dispositivos antes mencionados puede ir equipado de un medio que permita administrar sobre el cabello la mezcla deseada, por ejemplo tal como los dispositivos descritos en la patente FR 2.586.913.

30 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin no obstante presentar un carácter limitativo. Los colorantes fluorescentes de los ejemplos que se dan a continuación fueron totalmente caracterizados por los métodos espectroscópicos y espectrométricos clásicos.

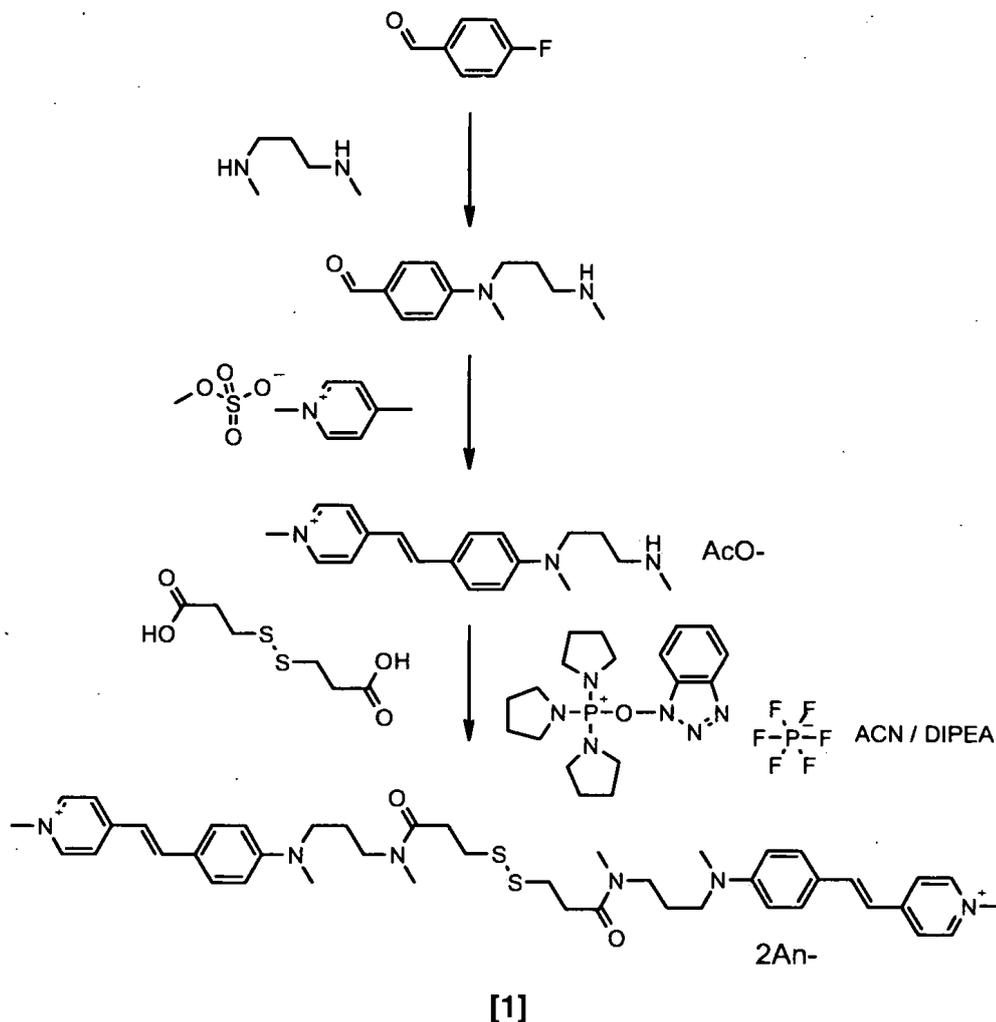
EJEMPLOS

35 Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1: Síntesis de la sal de 4-((E)-2-{4-[4,13-dimetil-17-{4-[(E)-2-(1-metilpiridinio-4-il)vinil]fenil}-5,12-dioxo-8,9-ditia-4,13,17-triazaoctadec-1-il)(metil)amino]fenil}vinil)-1-metilpiridinio [1]



Esquema de síntesis



Etapa 1: Síntesis del 4-{metil[3-(metilamino)propil]amino}benzaldehído

5 Se mezclan 8,64 mL de 4-fluorobenzaldehído, 13,36 g de carbonato de potasio y 30 mL de N-metilpirrolidinona (NMP) bajo agitación y calentamiento a 110°C. Se añaden gota a gota 11,9 mL de 1,3-bis(metilamino)propano al medio de reacción mantenido bajo agitación y calentamiento a 110°C durante 3 días. Se concentra la mezcla de reacción y se recogen 54 g de aceite.

10 Etapa 2: Síntesis del acetato de 1-metil-4-[(E)-2-(4-{metil[3-(metilamino)propil]amino}fenil)vinil] piridinio

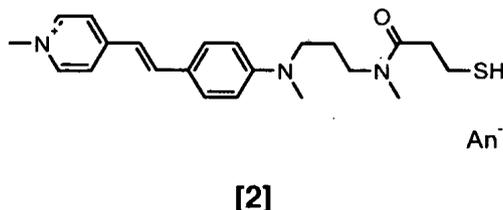
Se agitan 25 g de 4-{metil[3-(metilamino)propil]amino}benzaldehído en solución en 30 mL de isopropanol y 10.9 mL de pirrolidina a temperatura ambiente durante 10 min. Se añaden 7,6 mL de ácido acético al medio de reacción mantenido bajo agitación a 20°C durante 20 min. Se añaden 26,55 g de metilsulfato de 1,4-dimetilpiridinio diluidos en 20 mL de isopropanol. Se mantiene el medio de reacción bajo agitación a temperatura ambiente durante 5 días. Se extrae la mezcla obtenida 3 veces con diclorometano (DCM), se concentra y se purifica por cromatografía líquida agua/butanol. Tras concentración a vacío de las fracciones puras, se recogen 3,4 g de polvo rojo.

20 Etapa 3: Síntesis de la sal de 4-((E)-2-(4-[(4,13-dimetil-17-{4-[(E)-2-(1-metilpiridinio-4-il)vinil]fenil)-5,12-dioxo-8,9-ditia-4,13,17-triazaoctadec-1-il](metil)amino)fenil)vinil)-1-metilpiridinio

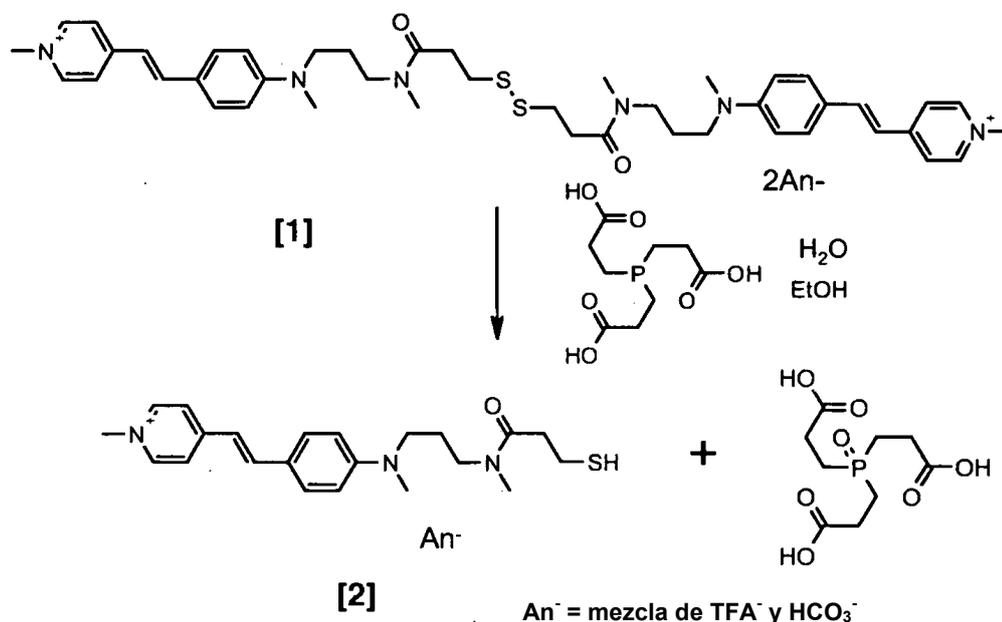
Se solubilizan 1,63 g de acetato de 1-metil-4-[(E)-2-(4-{metil[3-(metilamino)propil]amino}fenil)vinil]piridinio en 5 mL de acetonitrilo (ACN). Se añaden a la mezcla 600 µL de diisopropilamina (DIPEA), 420 mg de ácido 3,3'-ditiopropanoico y luego 1,09 g de hexafluorofosfato de (1H-1,2,3-benzotriazol-1-iloxi)(tripirrolidin-1-il)fosfonio. Tras 24 h de agitación a temperatura ambiente, se concentra la mezcla y se purifica por cromatografía en gel de sílice (fase inversa injertada C₁₈; elución con agua/ACN/ácido trifluoroacético al 0,1%). Se reúnen las fracciones puras y se neutralizan por adición de hidrógeno carbonato de sodio, se concentran a vacío y se recoge el sólido obtenido en una mez-

cla de acetona/ACN. Tras filtración, la evaporación de los solventes da lugar a un sólido rojo de 1,77 g de masa. Los análisis indican que el producto obtenido guarda conformidad con la estructura esperada. Los contraiones An^- están constituidos por una mezcla de trifluoroacetato e hidrógeno carbonato. LCMS: iones positivos $m/z = 383, 256$ y 192 correspondientes respectivamente a $[M/2]^{2+}$, $[M+H]^{3+}$ y $[M+2H]^{4+}$. $\lambda_{m\acute{a}x}$ 468 nm.

5 **Ejemplo 2:** Síntesis de la sal de 1-metil-4-((E)-2-[4-(metil{3-[metil(3-sulfanilpropanoil)amino]propil}amino)fenil]vinil]piridinio [2]



Esquema de síntesis



10 Etapa 1: Síntesis de la sal de 1-metil-4-((E)-2-[4-(metil{3-[metil(3-sulfanilpropanoil)amino]propil}amino)fenil]vinil]piridinio [2]

15 Se disuelven 60 mg de la sal de 1-metil-4-((E)-2-[4-(metil{3-[metil(3-sulfanilpropanoil)amino]propil}amino)fenil]vinil]piridinio en 10 mL de mezcla agua/etanol 1:1; se añaden 2 eq. de hidrato de clorhidrato de ácido 3-[bis(2-carboxietil)fosfino]propanoico en solución en 1 mL de agua y 4 eq. de bicarbonato de sodio en solución en 1 mL de agua a la mezcla. Después de 30 minutos de agitación a 40°C bajo atmósfera inerte, los análisis indican que la mezcla contiene muy mayoritariamente el producto esperado [2].

20 Análisis LC-MS: LC-DAD (400-700 nm)
 Columna: Waters XTerra MS C18 5 μm (4,6 x 50) mm
 Fase móvil: A: Agua + ácido fórmico al 0,1%/B: ACN
 Gradiente lineal: T (min) %A/%B: 0 min 95/5; 8 min 0/100
 Caudal: 1 mL/min.
 Detección: UV Regleta de diodos $\lambda=400-700$ nm
 25 MS (ESI+): corresponde al pico de masa del monocatión del producto esperado [2]

Ejemplos de coloración**Ejemplo 1:** Procedimiento de coloración - compuesto [1]

Preparación de una composición A

5	Colorante disulfuro [1]	10 ⁻³ % mol
	Alcohol bencílico	4 g
	Polietilenglicol 6 OE	6 g
	Hidroxietilcelulosa	0,7 g
	Alquilpoliglucósido en solución acuosa al 65% de MA	4.5 g
	Agua desmineralizada	csp 100 g

Preparación de una composición B

	Ácido tioglicólico	1 M
	Hidróxido de sodio	csp pH 8,5
	Agua desmineralizada	csp 100 g

10 En el momento de su empleo, se mezclan las composiciones A (9 mL) y B (1 mL) y se aplica luego la mezcla obtenida sobre un mechón de 1 g de cabellos oscuros (altura de tono 4) durante 30 minutos a temperatura ambiente (se da la vuelta a los mechones y se les reimpregna después de 15 minutos).

15 Tras aclarado con agua corriente y secado, se observa un aclaramiento de los cabellos así tratados: el mechón de altura de tono 4 se vuelve visualmente más claro que mechones control no tratados.

Ejemplo 2: Procedimiento de coloración con el compuesto [2]

20 Se aplican 10 mL de solución fresca del compuesto [2] del ejemplo de síntesis sobre un mechón de 1 g de cabellos de altura de tono 4 dispuesto en el fondo de un bol durante 30 minutos a temperatura ambiente (se da la vuelta a los mechones y se les reimpregna después de 15 minutos).

Se aclaran entonces los mechones con agua corriente y se secan.

25 Tras la coloración, el mechón de altura de tono 4 se vuelve visualmente más claro que mechones control no tratados.

Remanencia frente a aplicaciones sucesivas de champú:

30 Se dividen los mechones así tratados en dos; se somete una mitad a 5 aplicaciones sucesivas de champú según un ciclo que consiste en remojar los mechones con agua, lavar con un champú clásico y aclarar con agua, seguido de un secado.

Observaciones visuales

35 Durante las aplicaciones de champú, no hay derramamiento visible y la espuma de los champús y las aguas de aclarado no están coloreadas.

40 Se conserva el color observado y el efecto de aclaramiento permanece visible sobre los cabellos de altura de tono 4 así tratados.

Resultados en el sistema L*a*b*:

45 Se evaluó el color de los mechones antes y después de los 5 lavados en el sistema L*a*b* por medio de un espectrofotómetro CM 2600D MINOLTA® (patrón de iluminación D65).

En este sistema L*a*b*, L* representa la luminosidad, a* indica el eje de color verde/rojo y b* el eje de color azul/amarillo. Cuanto más elevado sea el valor de L, más claro o poco intenso será el color. A la inversa, cuanto más bajo sea el valor de L, más oscuro o muy intenso será el color. Cuanto más elevado sea el valor de a*, más roja

será la tonalidad, y cuanto más elevado sea el valor de b*, más amarilla será la tonalidad.

Se mide la variación de la coloración entre los mechones de cabellos de HT4, teñidos y lavados, por (ΔE) según la ecuación siguiente:

5

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

En esta ecuación, L*, a* y b* representan los valores medidos antes de la coloración y L_o*, a_o* y b_o* representan los valores medidos antes de la coloración (o aplicación de champú).

10

Cuanto mayor es el valor de ΔE , mayor es la diferencia de color entre los mechones de HT4 y los mechones teñidos.

15

Compuesto	L*	a*	b*	ΔE
Referencia mechón de HT4	17,27	2,78	3,19	
Compuesto 1	19,36	8,32	9,20	8,45
Compuesto 1 – 5 aplicaciones de champú	19,58	8,37	9,09	8,45

Los resultados de la tabla anterior muestran que la coloración evoluciona muy poco tras 5 aplicaciones de champú. Así, la coloración y el efecto aclarante sobre el cabello permanecen prácticamente inalterados, lo que muestra una muy buena resistencia a los champús de los colorantes de la invención.

20

Resultados de reflectancia

Se expresaron los rendimientos de aclaramiento de las composiciones conforme a la invención y su remanencia frente a aplicaciones sucesivas de champú en función de la reflectancia del cabello. Se comparan estas reflectancias con la reflectancia de un mechón de cabellos no tratados de altura de tono HT4.

25

Se mide la reflectancia por medio de un aparato espectrofotocolorimétrico KONIKA-MINOLTA®, CM 2600d y tras irradiación del cabello con una luz visible en el espectro de longitudes de onda que va de 400 a 700 nanómetros (véase la figura 1).

30

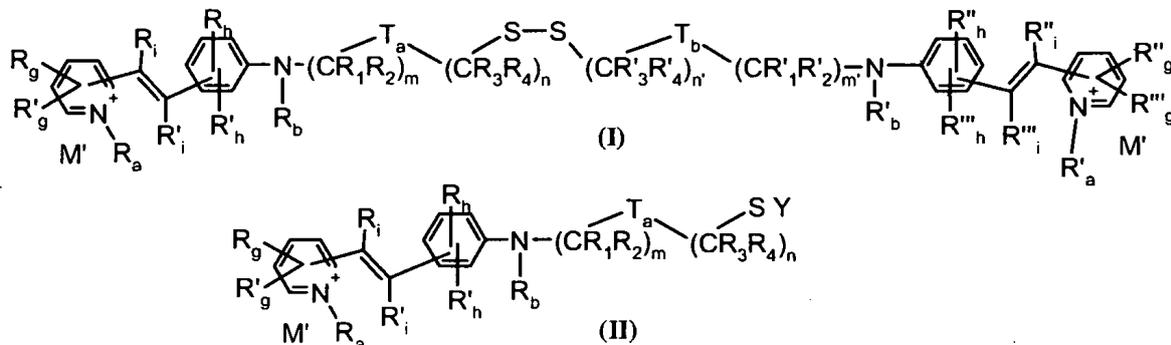
Se constata en primer lugar que la reflectancia de un mechón de cabellos tratado con una composición según la invención es superior a la de los cabellos no tratados. Los mechones tratados aparecen, pues, más claros.

35

Además, los resultados muestran que la reflectancia de los mechones de cabellos de altura de tono 4 tratados con la composición de la invención evoluciona muy poco después de 5 aplicaciones de champú. Así, la coloración y el efecto aclarante sobre los cabellos permanecen casi inalterados, lo que muestra una muy buena resistencia a los champús de los colorantes de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Colorante fluorescente de las fórmula (I) o (II) siguientes:



5

sus sales de ácido orgánico o mineral, isómeros ópticos e isómeros geométricos, y los solvatos tales como hidratos; fórmulas (I) o (II) en las cuales:

- 10 > R_a y R'_a , idénticos o diferentes, representan un grupo arilalquilo (C_1-C_4) o un grupo alquilo (C_1-C_6) eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o amino, alquil(C_1-C_4)amino o dialquil(C_1-C_4)amino, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo que tiene de 5 a 7 eslabones, que tiene eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- 15 > R_b y R'_b , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo arilalquilo (C_1-C_4) o un grupo alquilo (C_1-C_6) eventualmente sustituido;
- > R_g , R'_g , R''_g y R'''_g , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino o trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi (C_1-C_4), alquil(C_1-C_4)carbonilo, alcoxi(C_1-C_4)carbonilo, alquil(C_1-C_4)carbonilamino o alquil(C_1-C_4)sulfonilamino o un radical alquilo (C_1-C_3);
- 20 > R_h , R'_h , R''_h y R'''_h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo dialquilamino (C_1-C_4) o alquil(C_1-C_4)carbonilamino, un radical acilamino o alquil(C_1-C_4)sulfonilamino o un radical alquilo (C_1-C_4);
- > o también dos grupos R_g y R'_g , R''_g y R'''_g , R_h y R'_h o R''_h y R'''_h llevados por dos átomos de carbono adyacentes forman conjuntamente un anillo benzo o indeno o un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado, estando el anillo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo eventualmente sustituido por un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil(C_1-C_4)amino, dialquil(C_1-C_4)amino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi C_1-C_4 , (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 , alquil(C_1-C_4)carbonilo, alcoxi(C_1-C_4)carbonilo o alquil(C_1-C_4)carbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo o alquil(C_1-C_4)sulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C_1-C_{16}) eventualmente sustituido por un grupo seleccionado entre alcoxi (C_1-C_{12}), hidroxilo, ciano, carboxi, amino, alquil(C_1-C_4)amino y dialquil(C_1-C_4)amino, o también los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que tiene de 5 a 7 eslabones y que tiene eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al átomo de nitrógeno;
- 25 > R_i , R'_i , R''_i y R'''_i , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4);
- 30 > R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 , R'_2 , R'_3 y R'_4 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_{12}), hidroxilo, ciano, carboxi o (di)alquil(C_1-C_4)amino, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo de 5 a 7 eslabones, que tiene eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- 35 > T_a y T_b , idénticos o diferentes, representan las combinaciones de radicales seleccionados entre $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$ y $-CO-$, donde R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 o un arilalquilo(C_1-C_4);
- 40 > m, m', n y n', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 0 y 6 inclusive, donde m+n y m'+n', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 1 y 10 inclusive;
- 45 > representando M' un contraión aniónico; e
- > Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ o un grupo fosfonio: $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$, representando R^α , R^β , R^γ y R^δ , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); o v) un grupo protector de función tiol;

50 entendiéndose que, cuando el compuesto de fórmula (I) o (II) contiene otras partes catiónicas, se encuentra asociado a uno o más contraiones aniónicos que permitan alcanzar la electroneutralidad de la fórmula (I) o (II).

2. Colorante fluorescente (I) o (II) según la reivindicación 1, donde, cuando T_a y T_b representan $-C(O)-N(R)-$ o $-N(R)-C(O)-$.

3. Colorante fluorescente de fórmula (II) según una de las reivindicaciones 1 ó 2, donde Y representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino.

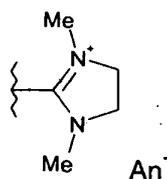
5 4. Colorante fluorescente de fórmula (II) según una de las reivindicaciones 1 ó 2, donde Y representa un grupo protector.

5. Colorante fluorescente de fórmula (I) según la reivindicación anterior, donde Y representa un grupo protector seleccionado entre los radicales siguientes:

- 10
- alquil(C₁-C₄)carbonilo;
 - alquil(C₁-C₄)tiocarbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)tiocarbonilo;
 - 15 ➤ alquil(C₁-C₄)titiocarbonilo;
 - (di)alquil(C₁-C₄)aminocarbonilo;
 - (di)alquil(C₁-C₄)aminotiocarbonilo;
 - arilcarbonilo;
 - ariloxicarbonilo;
 - 20 ➤ arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - (di)alquil(C₁-C₄)aminocarbonilo;
 - (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
 - carboxi;
 - SO₃⁻; M⁺, representando M⁺ un metal alcalino, o también M⁺ de la fórmula (II) y M⁺ están ausentes;
 - 25 ➤ arilo eventualmente sustituido;
 - heteroarilo eventualmente sustituido;
 - heterocicloalquilo eventualmente sustituido y eventualmente catiónico;
 - isotiouronio -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f, An⁻, donde R^c, R^d, R^e y R^f, idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo; preferiblemente, R^c a R^f representan un átomo de hidrógeno; y An⁻ representa un contraión aniónico;
 - 30 ➤ isotiurea -C(NR^cR^d)=NR^e, siendo R^c, R^d y R^e tal como se ha definido anteriormente;
 - (di)arilalquilo eventualmente sustituido;
 - (di)heteroarilalquilo eventualmente sustituido;
 - CR¹R²R³, representando R¹, R² y R³, idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:
 - 35
 - alquilo;
 - alcoxi;
 - arilo eventualmente sustituido;
 - heteroarilo eventualmente sustituido;
 - 40
 - P(Z¹)Rⁿ¹Rⁿ²Rⁿ³, donde Rⁿ¹ y Rⁿ², idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, alcoxi o alquilo, Rⁿ³ representa un grupo hidroxilo o alcoxi y Z¹ representa un átomo de oxígeno o de azufre;
 - 45 ➤ cíclico estéricamente bloqueado; y
 - alcoxialquilo eventualmente sustituido.

6. Colorante fluorescente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde Y representa un metal alcalino o un grupo protector seleccionado entre:

- 50
- alquil(C₁-C₄)carbonilo;
 - arilcarbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - ariloxicarbonilo;
 - arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - 55 ➤ (di)alquil(C₁-C₄)aminocarbonilo;
 - (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
 - arilo eventualmente sustituido;
 - heteroarilo monocíclico de 5 ó 6 eslabones;
 - heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 eslabones, tal como benzoimidazolío o benzoxazolío, estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o más grupos alquilo (C₁-C₄) idénticos o diferentes;
 - 60 ➤ heterociclo catiónico de la fórmula siguiente:

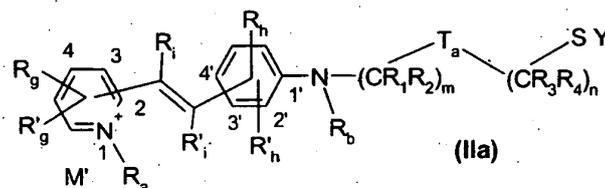
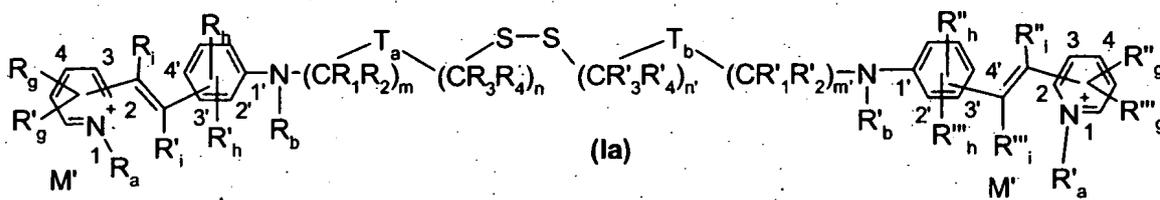


- > isotiuronio $-C(NH_2)=N^+H_2$; An^- ;
- > isotiourea $-C(NH_2)=NH$; y
- > SO_3^- , M^+ , representando M^+ un metal alcalino, o también M^+ de la fórmula (II) y M^+ están ausentes.

5

7. Colorante fluorescente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, seleccionado entre los colorantes fluorescentes de fórmula (Ia) o (Ila) que poseen cada uno un grupo etileno que une la parte piridinio al fenilo en posición orto o para, o sea, en las posiciones 4-4', 4-2' ó 2-4':

10

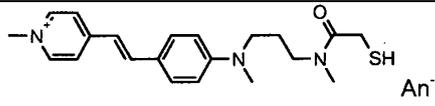
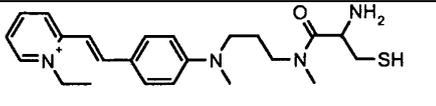
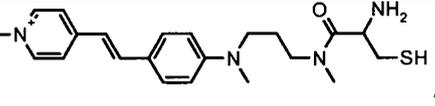
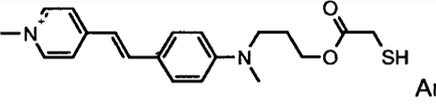
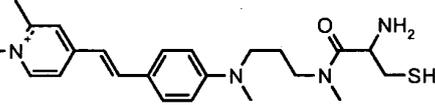
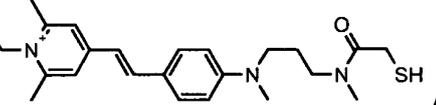
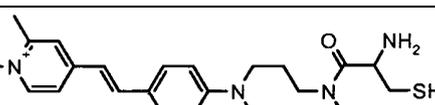
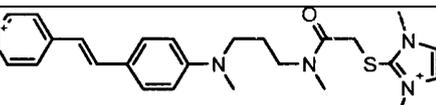
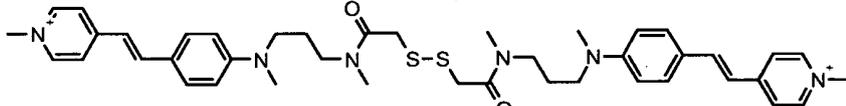
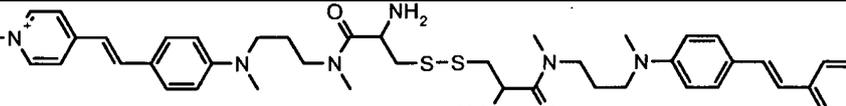
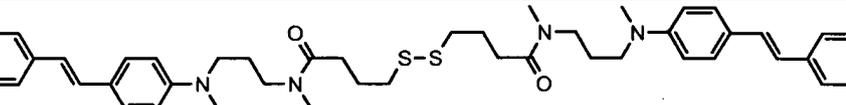
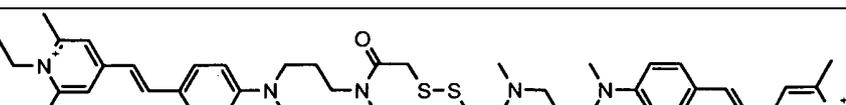


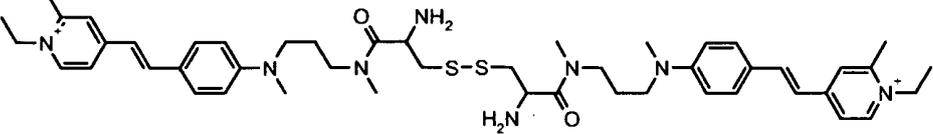
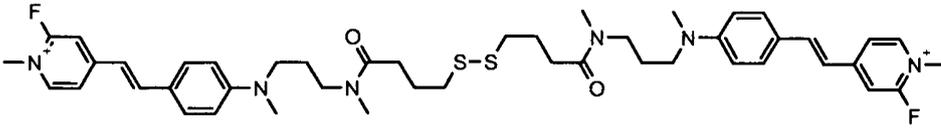
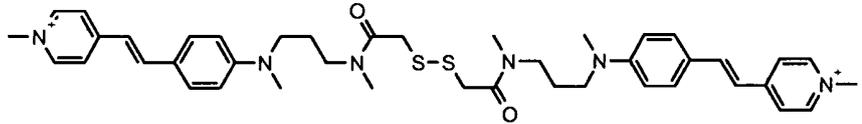
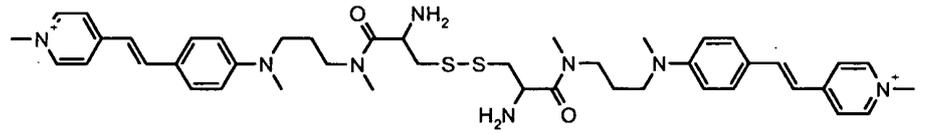
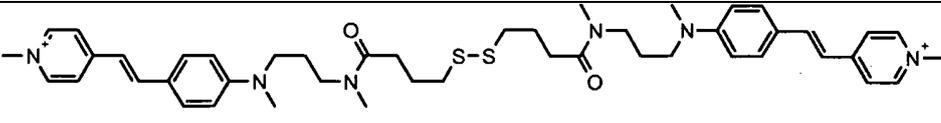
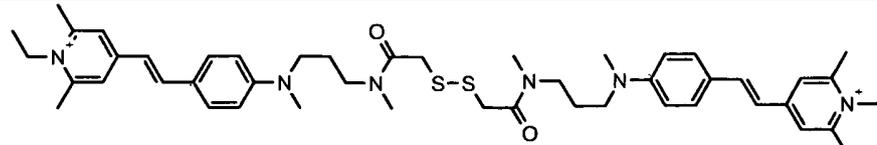
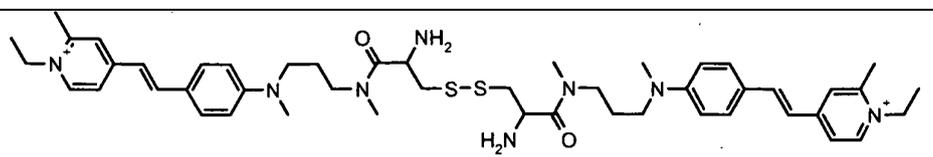
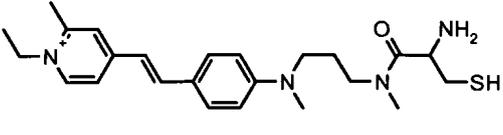
15 fórmulas (Ia) y (Ila) donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_b, R_i, R'_1, R_g, R'_g, R_h, R'_h, m, n, Y$ y $R''_1, R''_1, R''_i, R''_g, R''_g, R''_h, R''_h, m'$ y n' son tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

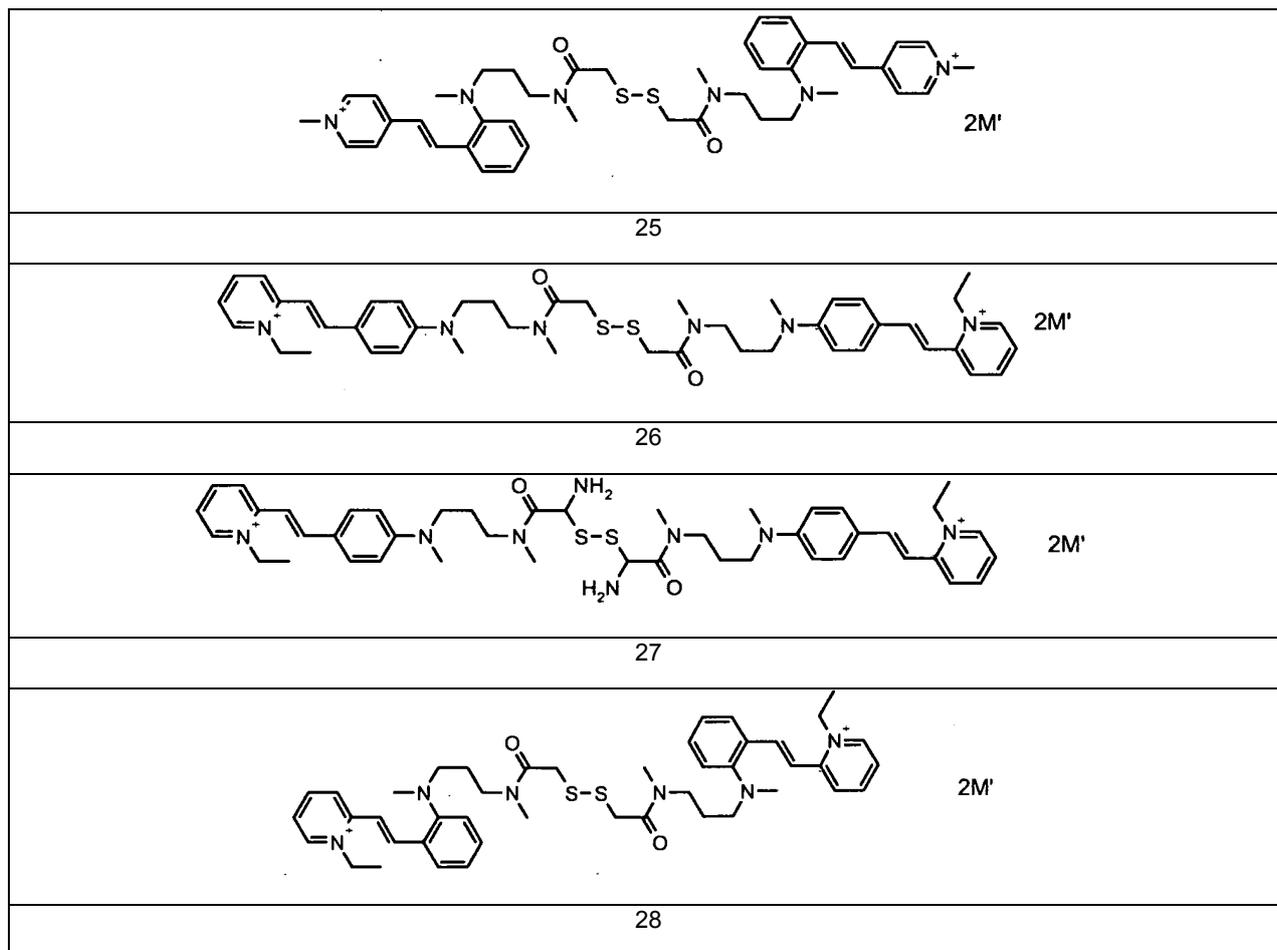
8. Colorante fluorescente de fórmula (I) o (Ia) según una de las reivindicaciones 1 ó 7, el cual es simétrico.

20 9. Colorante fluorescente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, seleccionado entre los colorantes siguientes:

<p style="text-align: center;">2An-</p>	
1	
<p style="text-align: center;">An-</p>	<p style="text-align: center;">An-</p>
2	3
<p style="text-align: center;">An-</p>	<p style="text-align: center;">An-</p>
An-	An-

<p style="text-align: center;">3</p>  <p style="text-align: right;">An^-</p>	<p style="text-align: center;">4</p> 
<p style="text-align: center;">5</p>  <p style="text-align: right;">An^-</p>	<p style="text-align: center;">6</p>  <p style="text-align: right;">An^-</p>
<p style="text-align: center;">7</p>  <p style="text-align: right;">An^-</p>	<p style="text-align: center;">8</p>  <p style="text-align: right;">An^-</p>
<p style="text-align: center;">9</p>  <p style="text-align: right;">An^-</p>	<p style="text-align: center;">10</p>  <p style="text-align: right;">$2An^-$</p>
<p style="text-align: center;">11</p>	<p style="text-align: center;">12</p>
<p style="text-align: center;">13</p>  <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	
<p style="text-align: center;">14</p>  <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	
<p style="text-align: center;">15</p>  <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	
<p style="text-align: center;">16</p>  <p style="text-align: right;">$2M'$</p>	

	2M'
17	
	2M'
18	
	2M'
19	
	2M'
20	
	2M'
21	
	2M'
22	
	2M'
23	
	An ⁻
24	



representando M' y An⁻, idénticos o diferentes, un contraión aniónico.

- 5 10. Composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 10 11. Composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y al menos un agente reductor.
- 15 12. Procedimiento de coloración de materias queratínicas, donde se aplica sobre las materias una composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, eventualmente en presencia de un agente reductor capaz de reducir los enlaces disulfuro de las materias queratínicas.
- 20 13. Procedimiento de coloración de materias queratínicas según la reivindicación anterior, **caracterizado por** ser las materias queratínicas fibras queratínicas oscuras de altura de tono inferior o igual a 6.
- 25 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, donde el colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) está presente en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 50% en peso con respecto al peso total de la composición.
15. Dispositivo de varios compartimentos, donde un primer compartimento contiene una composición tintórea que incluye un colorante fluorescente tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 9 y un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir los enlaces disulfuro de las materias queratínicas.
16. Utilización de los colorantes fluorescentes tales como los definidos en las reivindicaciones 1 a 9 para el aclaramiento de las fibras queratínicas oscuras de altura de tono inferior o igual a 6.

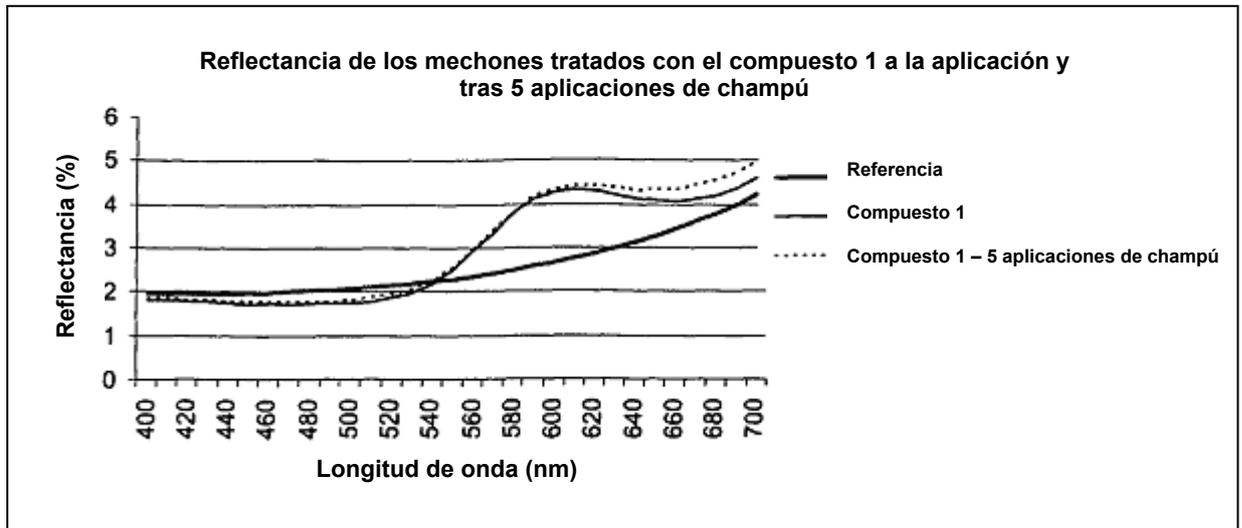


Fig. 1