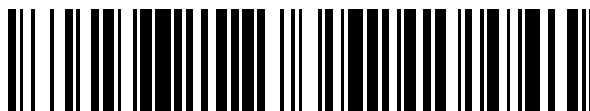


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 673**

51 Int. Cl.:
C09B 23/14 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08164635 .8**
96 Fecha de presentación: **18.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2062945**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54 Título: **COLORANTE HEMICIANINA ESTIRILO TIOL/DISULFURO, COMPOSICIÓN COLORANTE QUE COMPRENDE ESTE COLORANTE, PROCEDIMIENTO DE ACLARAMIENTO DE MATERIAS DE QUERATINA A PARTIR DE ESTE COLORANTE.**

30 Prioridad:
21.09.2007 FR 0757778

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.03.2012

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 2 375 673 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

Colorante hemicianina estililo tiol/disulfuro, composición colorante que comprende este colorante, procedimiento de aclaramiento de materias de queratina a partir de este colorante.

5 La invención se refiere a la coloración de materias de queratina con ayuda de colorantes fluorescentes hemicianinas estililos tioles y disulfuros.

10 Se conoce el teñido de las fibras de queratina, particularmente humanas, mediante una coloración directa. El procedimiento utilizado convencionalmente en coloración directa consiste en aplicar sobre las fibras de queratina colorantes directos que son moléculas teñidas y colorantes que tienen una afinidad por las fibras, dejar que se difundan y a continuación aclarar las fibras.

15 Los colorantes directos que se utilizan convencionalmente son, por ejemplo, colorantes de tipo nitrobenzénicos, colorantes antraquinónicos, nitropiridinas, colorantes de tipo azoico, xanténico, acridínico, azínico o triarilmetano.

20 También se conoce la utilización de colorantes directos hemicianinas estililos para teñir fibras de queratina de forma potente. Estos colorantes con grupo heteroarilo benzotiazolio, benzoimidazolio son, por ejemplo, los descritos en las solicitudes de patente EP 1166753 y EP 1166757.

La coloración de las fibras de queratina a partir de estos colorantes directos convencionales no permite aclarar de forma notable las fibras de queratina.

25 El aclaramiento del color de fibras de queratina, oscurecidas hacia matices más claros, modificando eventualmente el matiz de éstas, constituye una demanda importante.

Convencionalmente, para obtener una coloración más clara, se emplea un procedimiento de decoloración química. Este procedimiento consiste en tratar a las fibras de queratina, tales como el cabello, con un sistema oxidante fuerte, constituido generalmente por peróxido de hidrógeno asociado o no a persales, generalmente en medio alcalino.

30 Este sistema de decoloración presenta el inconveniente de degradar las fibras de queratina, y de alterar sus propiedades cosméticas. Las fibras tienen, en efecto, tendencia a volverse ásperas, más difícilmente desenredables y más frágiles. Finalmente, el aclaramiento o la decoloración de fibras de queratina mediante agentes oxidantes es incompatible con los tratamientos de modificación de la forma de dichas fibras, particularmente en los tratamientos de desrizado.

40 Otra técnica de aclaramiento consiste en aplicar sobre el cabello oscuro colorantes directos fluorescentes. Esta técnica descrita particularmente en los documentos WO 03/028685 y WO 2004/091473 permite respetar la calidad de la fibra de queratina durante el tratamiento. Sin embargo, estos colorantes directos fluorescentes no poseen una tenacidad satisfactoria frente a agentes externos.

45 Para aumentar la tenacidad de las coloraciones directas, se conoce la utilización de colorantes disulfuro particularmente colorantes con cromóforo aza-imidazolio en las solicitudes de patente WO 2005/097051 o EP 1647580, y colorantes con cromóforos piridinio/indolizino-estirilol en las solicitudes de patente WO 2006/134043 y WO 2006/136617. La solicitud de patente WO 2007/039527 describe colorantes estililtiol para teñir el cabello que llevan un resto indol sustituido en posición 1,2- de dicho grupo indol. Ninguno de estos documentos menciona la utilización de estos colorantes para aclarar las fibras de queratina sin emplear agentes oxidantes.

50 El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas de coloración de materias de queratina, en particular las fibras de queratina humanas, particularmente el cabello oscuro, que no presentan los inconvenientes de los procedimientos de decoloración existentes.

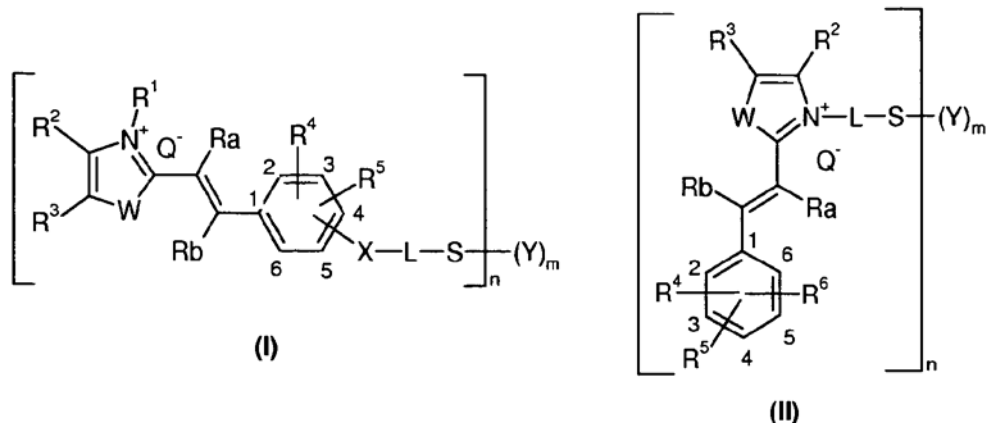
55 Particularmente, un obtenido de la invención es proporcionar sistemas de coloración directa que permitan obtener efectos aclarantes particularmente en fibras de queratina natural o artificialmente oscurecidas, tenaces frente a lavados con champú sucesivos, que no degraden las fibras de queratina y que no alteren sus propiedades cosméticas.

60 Otro objetivo de la invención es teñir, de forma cromática y remanente frente a las agresiones externas, a las materias de queratina.

Otro objetivo de la invención es poder ampliar la gama colorante accesible en las fibras de queratina particularmente en cabellos claros y cabellos oscuros y poder decapar las coloraciones obtenidas mediante tratamientos, mientras se respeta la integridad de la calidad dichas fibras.

65 Este objetivo se consigue con la presente invención que tiene por objeto un procedimiento de coloración de materias de queratina, en particular las fibras de queratina, particularmente humanas tales como el cabello, más

particularmente el cabello oscuro, que consiste en aplicar sobre las materias de queratina, una composición colorante que comprende, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente hemicianina estirilo disulfuro o tiol, seleccionado entre los colorantes de fórmulas (I) y (II):

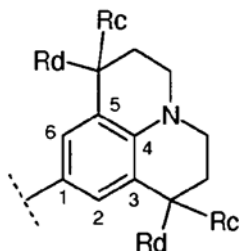


5

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

- 10
- n representa 1 ó 2;
 - m representa 0 ó 1;
 - Ra y Rb, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄; particularmente Rb representa un átomo de hidrógeno y más particularmente Ra y Rb representan un átomo de hidrógeno;
- 15
- R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), eventualmente sustituido por un grupo seleccionado entre halógeno, alcoxi de C₁-C₄, (di)alquilamino de C₁-C₄, fenilo, toliolo y metoxifenilo;
 - o bien R¹ y Ra forman conjuntamente una cadena alquilenilo (C₃-C₇) tal como -CH=CH-;
- 20
- R² y R³, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, de halógeno, un grupo alquilo (C₁-C₆) eventualmente sustituido, alcoxi (C₁-C₆), alquiltio (C₁-C₆); o bien R² y R³ forman conjuntamente con los átomos de carbono que les portan un anillo benzo eventualmente sustituido;
 - R⁴, R⁵ y R⁶, iguales o diferentes, representan:
- 25
- un átomo de hidrógeno;
 - un radical alquilo de C₁-C₆, preferiblemente de C₁-C₂, eventualmente sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi de C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, acilamino, amino sustituido por dos radicales alquilo, iguales o diferentes, de C₁-C₄;
 - un átomo de halógeno tal como cloro, flúor o bromo;
 - un grupo hidroxilo;
- 30
- un radical alcoxi de C₁-C₂;
 - un radical alquiltio de C₁-C₂;
 - un radical amino;
 - un radical heterocicloalquilo con 5 ó 6 miembros que pueden estar sustituidos por de 1 a 3 grupos iguales o diferentes seleccionados entre hidroxilo, amino, (di)alquilamino, hidroxialquilo de C₁-C₄, tal como morfolino, (hidroxietil)piperazino, (di)hidroxipirrolidino (di)hidroxipiperidino;
- 35
- un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, iguales o diferentes, de C₁-C₆ eventualmente portadores de al menos:
- 40
- i) un grupo hidroxilo,
 - ii) un grupo amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo de C₁-C₃, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,
- 45
- -N(R)-C(O)-R' en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo de C₁-C₂;
 - un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);
- 50
- un grupo polihalógenoalquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de halógeno, iguales o diferentes, el grupo polihalógenoalquilo es, por ejemplo, trifluorometilo

- R_4 y R_5 son preferiblemente átomos de hidrógeno y R^6 está situado preferiblemente en el átomo de carbono 4 del anillo fenilo, R^6 representa particularmente un grupo amino sustituido;
- o bien dos radicales contiguos R^4 con R^5 y/o R^5 con R^6 forman conjuntamente con los átomos de carbono que les portan un anillo benzo o un heterociclo fusionado, eventualmente sustituido en el grupo fenilo, particularmente un heterociclo seleccionado entre morfolinilo, piperazinilo y piperidinilo, indolilo, estando estos últimos fusionados en el grupo fenilo de la fórmula (I) o (II) preferiblemente en b-[3,4] o R^4 y R^5 forman particularmente juntos, con el grupo fenilo de la fórmula (I) o (II) que les porta un grupo carbazol;
- o bien R^4 , R^5 y R^6 forman conjuntamente con el grupo fenilo de la fórmula (II) un resto tricíclico de tipo julolidina;



con Rc y Rd representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_4 ;

- L representa una cadena hidrocarbonada bivalente de C_1-C_{20} , eventualmente sustituida, eventualmente interrumpida y/o eventualmente terminada en uno u otro de sus extremos i) por uno o más grupos divalentes o sus combinaciones seleccionadas entre: $-N(R)-$; $-N^+(R)(R^0)-$, An^- ; $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$ con R, R^0 , iguales o diferentes, seleccionado entre un hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 , hidroxialquilo, aminoalquilo y An^- representando un contraión aniónico o ii) por un heterociclo catiónico o heteroarilo catiónico Het^+ , An^+ , con An^+ tal como se ha definido anteriormente y Het^+ representando un heterociclo que comprende de 5 a 10 miembros, saturado o insaturado, o un heteroarilo que comprende de 5 a 10 miembros tal como imidazolio, piridinio, piperazinio, piperidinio, pirrolidinio, benzoimidazolio; particularmente L representa una cadena alquilo (C_1-C_6) tal como metileno, etileno, propileno o butileno;
- X representa un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo NR con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_6);
- Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$, An^{m-} o un grupo fosfonio: $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$, An^{m-} con R^α , R^β , R^γ y R^δ , iguales o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4) y, An^{m-} un contraión aniónico; o v) un grupo protector de la función tiol;
- W representa un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo NR' con R' representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4);
- Q⁻ representa un contraión aniónico;

entendiéndose que cuando n vale 2, entonces m vale cero, y cuando n vale 1 entonces m vale 1.

Otro objeto de la invención es una composición colorante para la coloración de fibras de queratina con efecto aclarador que comprende, en un medio cosmético, al menos un colorante fluorescente hemicianina estililo disulfuro o tiol de fórmula (I) o (II) tal como se han definido anteriormente y eventualmente un agente reductor.

La invención también tiene por objeto nuevos colorantes fluorescentes hemicianinas estililos disulfuros o tioles de fórmula (I) o (II) tal como se han definido anteriormente.

Otro objeto de la invención es un dispositivo con varios compartimentos en el que un primer compartimento contiene una composición colorante que comprende al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido anteriormente y un segundo compartimento contiene un agente reductor y eventualmente un tercer compartimento que comprende un agente oxidante.

El procedimiento de coloración de acuerdo con la invención permite teñir de forma visible las materias de queratina oscuras, en particular las fibras de queratina humanas oscuras, particularmente el cabello oscuro. Además, el procedimiento de la invención permite obtener una coloración del cabello, sin degradarlo, remanente frente a lavados con champú, agresiones habituales (el sol, la transpiración) y tratamientos capilares. El procedimiento de la invención también permite obtener un aclaramiento de las materias de queratina tales como las fibras de queratina, particularmente las fibras de queratina oscuras y, más particularmente, el cabello oscuro.

Por otro lado, los nuevos colorantes de acuerdo con la invención presentan una fotoestabilidad, y una estabilidad

- química muy satisfactorias. Estos colorantes son solubles en los medios cosméticos apropiados para los tintes capilares y, más particularmente, en las mezclas de agua/etanol. Permiten ampliar la gama de colores accesibles (colorantes amarillos, naranjas, rojos, violetas y azules) todo ello permitiendo un decapado de las coloraciones obtenidas sin alternación de la fibra. Este procedimiento permite también colorear fibras de queratina decoloradas de forma potente y cromática.
- 5 La gama colorante obtenida a partir de los colorantes de la invención abarca también los matices fundamentales más demandados en tinte capilar.
- 10 En el sentido de la invención, se entiende por materia de queratina oscura aquella que presenta una luminescencia L^* cifrada en el sistema C.I.E. $L^*a^*b^*$, inferior o igual a 45 y preferiblemente inferior o igual a 40, sabiendo, por otro lado, que $L^*=0$ equivale al negro y $L^*=100$ al blanco.
- 15 En el sentido de la invención, se entiende por cabello natural o artificialmente oscurecido, cabello cuya altura de tono es inferior o igual a 6 (rubio oscuro) y preferiblemente inferior o igual a 4 (castaño).
- 20 El aclaramiento del cabello se evalúa mediante la variación de la "altura de tono" antes y después de la aplicación del compuesto de fórmula (I) y (II). La noción "tono" se basa en la clasificación de los matices naturales, separando un tono cada matiz del que le sigue o le precede inmediatamente. Esta definición y la clasificación de los matices naturales es bien conocida por los profesionales de peluquería y está publicada en la obra "Science des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, p. 215 y 278.
- 25 Las alturas de tono se escalonan desde 1 (negro) a 10 (rubio muy claro), correspondiendo una unidad a un tono; cuanto más elevada sea la cifra más claro será el matiz.
- 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.
- 30 En el sentido de la invención, se entiende por "cabello decolorado", cabello cuya altura de tono es superior a 6 y preferiblemente superior a 8.
- 35 En el sentido de la invención se entiende por "decapado" de la coloración de las fibras de queratina un procedimiento que hace intervenir a la aplicación de un estímulo químico o físico adecuado para devolver al cabello a su color original. Como ejemplo, el decapado puede obtenerse mediante aplicación de una composición oxidante a base de peróxido de hidrógeno, de persulfato de sodio, de potasio o de amonio, a un pH moderadamente alcalino, es decir, comprendido entre 7 y 12, preferiblemente entre 8 y 10,5.
- Un medio para medir el efecto aclarante es utilizar el fenómeno de reflectancia del cabello.
- 40 Preferiblemente, la composición debe, después de la aplicación sobre el cabello, llevar a los siguientes resultados.
- Interesa el rendimiento de reflectancia del cabello cuando se le irradia con luz visible en la gama de longitudes de onda que va de 400 a 700 nanómetros.
 - Se compara 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 la gama de las longitudes de onda que va de 500 a 700 nanómetros superior a la curva correspondiente al cabello no tratado.
 - Esto significa que, en la gama de longitud de onda que va de 540 a 700 nanómetros, existe al menos un intervalo en el que 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 el 0,05% de reflectancia, y preferiblemente de al menos el 0,1%. Esto no impide que pueda existir, en la gama de longitud de onda que va de 540 a 700 nanómetros, al menos un intervalo en el que la curva de reflectancia correspondiente al cabello tratado sea superponible, o inferior a la curva de reflectancia correspondiente al cabello no tratado.
- 55 Preferiblemente, la longitud de onda en la que la diferencia es máxima entre la curva de reflectancia del cabello tratado y la del cabello no tratado, se sitúa en la gama de longitud de onda que va de 500 a 650 nanómetros, y preferiblemente en la gama de longitud de onda que va de 550 a 620 nanómetros.
- 60 En el sentido de la presente invención, y a menos que se de una indicación diferente:
- los radicales "arilo" o "heteroarilo" o la parte arilo o heteroarilo de un radical pueden sustituirse por al menos un sustituyente seleccionado entre:
- 65
- un radical alquilo de C_1 - C_{16} , preferiblemente de C_1 - C_8 , eventualmente sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi de C_1 - C_2 , (poli)-hidroxialcoxi de C_2 - C_4 , acilamino, amino

- sustituido por dos radicales alquilo, iguales o diferentes, de C₁-C₄, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o, pudiendo formar los dos radicales con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, preferiblemente de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente otro heteroátomo igual o diferente del nitrógeno;
- 5
- un átomo de halógeno tal como cloro, flúor o bromo;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi de C₁-C₂;
 - un radical alquiltio de C₁-C₂;
 - un radical (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄;
- 10
- un radical amino;
 - un radical heterocicloalquilo con 5 ó 6 miembros;
 - un radical heteroarilo con 5 ó 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;
 - un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, iguales o diferentes, de C₁-C₆ eventualmente portadores de al menos:
- 15
- i) un grupo hidroxilo,
 - ii) un grupo amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo de C₁-C₃ eventualmente sustituidos, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,
- 20
- -N(R)-C(O)-R' en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo de C₁-C₂;
 - (R)₂N-C(O)- en el que los radicales R, iguales o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
 - R'S(O)₂-N(R)- en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo de C₁-C₄, un radical fenilo;
- 25
- (R)₂N-S(O)₂- en el que los radicales R, iguales o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo,
 - un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);
 - un grupo ciano;
- 30
- un grupo polihalógenoalquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de halógeno, iguales o diferentes, el grupo polihalógenoalquilo es, por ejemplo, trifluorometilo;
- 35
- la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede sustituirse por al menos un sustituyente seleccionado entre los grupos:
- 40
- hidroxilo,
 - alcoxi de C₁-C₄,
 - alquilo de C₁-C₄,
 - (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄,
 - un radical alquiltio de C₁-C₂;
- 45
- RC(O)-N(R')- en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo de C₁-C₂, amino sustituido por dos grupos alquilo iguales o diferentes de C₁-C₄, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo;
 - RC(O)-O- en el que el radical R es un radical alquilo de C₁-C₄, amino sustituido por un o dos grupos alquilo iguales o diferentes de C₁-C₄ eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- 50
- RO-C(O)- en el que el radical R es un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
- 55
- un radical cíclico, heterocíclico o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo, también puede estar sustituida por uno o más grupos oxo o tioxo;
 - un radical "arilo" representa un grupo mono o policíclico, condensado o no, que comprende de 6 a 22 átomos de carbono, y del que al menos un anillo es aromático; preferiblemente el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
 - un radical "diarilalquilo" representa un grupo que comprende en el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos arilo, iguales o diferentes, tales como difenilmetilo o 1,1-difeniletilo;
 - un "radical heteroarilo" representa un grupo mono o policíclico, condensado o no, eventualmente catiónico,
- 60

- que comprende de 5 a 22 miembros, de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno, de azufre y de selenio, y del que al menos un anillo es aromático ; preferiblemente un radical heteroarilo se selecciona entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenooxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
- un radical "diheteroarilalquilo" representa un grupo que comprende, en el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo, dos grupos heteroarilos, iguales o diferentes, tales como difurilmetilo, 1,1-difuriletilo, dipirrolilmetilo, ditenilmetilo;
 - un "radical cíclico" es un radical cicloalquilo no aromático, mono o policíclico, condensado o no, que comprende de 5 a 22 átomos de carbono, que puede comprender de 1 a varias insaturaciones; particularmente el radical cíclico es un ciclohexilo;
 - un radical "cíclico estéricamente impedido" es un radical cíclico, aromático o no, sustituido o no, impedido por efecto o limitación estérica, que comprende de 6 a 14 miembros, que pueden tener puentes, como radicales estéricamente impedidos pueden mencionarse biciclo[1.1.0]butano, mesitilos tales como 1,3,5-trimetilfenilo, 1,3,5-triterbutilfenilo, 1,3,5-isobutilfenilo, 1,3,5-trimetilsililfenilo y adamantilo;
 - un "radical heterocíclico o heterociclo" es un radical no aromático mono o policíclico, condensado o no, que contiene de 5 a 22 miembros, que comprende 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 de C₁-C₁₆, lineal o ramificado, preferiblemente de C₁-C₈;
 - un radical "alquileno" es un radical divalente alquilo tal como se ha definido anteriormente;
 - un radical "alquilenilo" es un radical hidrocarbonado divalente que comprende de uno a tres dobles enlaces carbono-carbono, particularmente los dobles enlaces están conjugados tal como -CH=CH-, -CH=CH-CH=CH-, -CH=CH-CH=CH-CH=CH-;
 - la expresión "eventualmente sustituido" atribuida al radical alquilo sobreentiende que dicho radical alquilo puede estar sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales i) hidroxilo, ii) alcoxi de C₁-C₄, iii) acilamino, iv) amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo, iguales o diferentes, de C₁-C₄, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno que les porta un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, que comprende eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R'''M⁻, M⁻ para el que R', R'', R''', iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₄, o bien -N⁺R'R''R''' forma un heteroarilo tal como imidazolilo eventualmente sustituido por un grupo alquilo C₁-C₄, y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halógeno correspondiente,
 - un "radical alcoxi" es un radical alquilo-oxi o alquil-O- para el que el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, de C₁-C₁₆ preferiblemente de C₁-C₈;
 - un "radical alquiltio" es un radical alquil-S- para el que el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, de C₁-C₁₆ preferiblemente de C₁-C₈, cuando el grupo alquiltio está eventualmente sustituido, esto sobreentiende que el grupo alquilo está eventualmente sustituido tal como se ha definido anteriormente;
 - los límites que delimitan la amplitud de un intervalo de valores están incluidos en este intervalo de valores;
 - una "sal de ácido orgánico o mineral" se selecciona más particularmente entre una sal derivada i) de ácido clorhídrico HCl, ii) de ácido bromhídrico HBr, iii) de ácido sulfúrico H₂SO₄, iv) de ácidos alquilsulfónicos: Alk-S(O)₂OH tales como de ácido metilsulfónico y de ácido etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH tal como de ácido benenosulfónico y de ácido toluenosulfónico; vi) de ácido cítrico; vii) de ácido succínico; viii) de ácido tártrico; ix) de ácido láctico, x) de ácido alcoxisulfónicos: Alk-O-S(O)OH tales como de ácido metoxisulfónico y de ácido etoxisulfónico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos tales como de ácido toluenoxisulfónico y de ácido fenoxisulfónico; xii) de ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) de ácido acético CH₃C(O)OH; xiv) de ácido trifílico CF₃SO₃H y xv) de ácido tetrafluorobórico HBF₄;
 - un "contraión aniónico" es un anión o un grupo aniónico asociado a la carga catiónica del colorante; más particularmente el contraión aniónico se selecciona entre i) halógenos tales como cloruro, bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos entre los cuales alquilsulfonatos C₁-C₆: Alk-S(O)₂O⁻ tales como metilsulfonato o mesilato y etilsulfonato; iv) arilsulfonatos: Ar-S(O)₂O⁻ tal como benenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfatos: Alk-O-S(O)O⁻ tales como metilsulfato y etilsulfato; x) arilsulfatos: Ar-O-S(O)O⁻ tales como benenosulfato y toluenosulfato; xi) alcoxisulfatos: Alk-O-S(O)₂O⁻ tal como metoxisulfato y etoxisulfato; xii) ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻, xiii) fosfato; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos tales como tetrafluoroborato.
 - Los "solvatos" representan los hidratos así como la asociación con alcoholes lineales o ramificados de C₁-C₄ lineal o ramificado, tales como etanol, isopropanol y n-propanol.

Los colorantes hemicianinas estililos disulfuros o tioles de fórmula (I) o (II) tal como se han definido anteriormente son colorantes fluorescentes, es decir capaces de absorber en la radiación UV o visible a una longitud de onda λ_{abs} comprendida entre 250 y 800 nm y capaces de reemitir en el dominio de la luz visible a una longitud de onda de emisión λ_{em} comprendida entre 400 y 800 nm.

Preferiblemente los compuestos fluorescentes de fórmulas **(I)** o **(II)** de la invención son colorantes capaces de absorber en el espectro visible λ_{abs} comprendido entre 400 y 800 nm y de reemitir en el espectro visible λ_{em} comprendido entre 400 y 800 nm. Más preferiblemente, los colorantes de fórmulas **(I)** o **(II)** son colorantes capaces de absorber a una λ_{abs} comprendida entre 420 nm y 550 nm y de reemitir en el espectro visible a una λ_{em} comprendida entre 470 y 600 nm.

Los compuestos de la invención de fórmula **(I)** o **(II)** cuando n y m valen 1, contienen una función SY que puede encontrarse en forma covalente -S-Y o iónica -S⁻ Y⁺ según la naturaleza de Y y el pH del medio.

10 Un modo particular se refiere a los colorantes fluorescentes hemicianinas estililos disulfuros o tioles de fórmula **(I)** o **(II)** con n y m que valen 1, e Y representa un átomo de hidrógeno, o un metal alcalino. Ventajosamente Y representa un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con otra realización particular de la invención, en la fórmula **(I)** o **(II)** mencionada anteriormente, Y es un grupo protector conocido por el especialista 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, págs. 193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, cap. 5. Entendiéndose que Y como grupo protector no puede representar, con el átomo de azufre al que está unido, un colorante disulfuro, es decir no puede representar un compuesto de fórmula **(I)** o **(II)** en el que n=m=1. Y como grupo protector no puede representar un grupo directamente unido al átomo de azufre de fórmula **(I)** y **(II)** mediante otro átomo de azufre no oxidado.

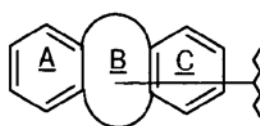
Particularmente cuando Y representa un grupo protector de la función tiol, Y se selecciona entre los siguientes radicales:

- 25 ■ alquilcarbonilo (C₁-C₄);
- alquiltiocarbonilo (C₁-C₄);
- alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- alcoxitiocarbonilo (C₁-C₄);
- 30 ■ alquiltio-tiocarbonilo (C₁-C₄);
- (di) (alquil)aminocarbonilo (C₁-C₄);
- (di) (alquil)aminotiocarbonilo (C₁-C₄);
- arilcarbonilo como fenilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- 35 ■ (di) (alquil)aminocarbonilo (C₁-C₄) como dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)arilaminocarbonilo (C₁-C₄);
- carboxi;
- SO₃⁻; M⁺ con M⁺ representando un metal alcalino tal como sodio o potasio, o bien Q⁻ o An⁺ de la fórmula **(I)** o **(II)** y M⁺ están ausentes;
- 40 ■ arilo eventualmente sustituido tal como fenilo, dibenzosuberilo, o 1,3,5-cicloheptatrienilo;
- heteroarilo eventualmente sustituido; entre los cuales particularmente heteroarilos catiónicos o no, que comprenden de 1 a 4 heteroátomos siguientes:

45 i) monocíclicos con 5, 6 ó 7 miembros tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirilio, tiopiridilo, piridinio, pirimidinilo, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinilo, piridazinio, triazinilo, triazinio, tetrazinilo, tetrazinio, azepina, azepinio, oxazepinilo, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo, imidazolilo;

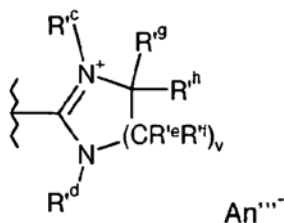
50 ii) bicíclicos con de 8 a 11 miembros tales como indolilo, indolinio, benzoimidazolilo, benzoimidazolilo, benzoxazolilo, benzoxazolilo, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolilo, piridoimidazolilo, piridoimidazolilo, tienocicloheptadienilo, estando estos grupos mono o bicíclicos eventualmente sustituidos por uno o más grupos tales como alquilo (C₁-C₄) como metilo, o polihalogenoalquilo (C₁-C₄) como trifluorometilo;

55 iii) o tricíclico ABC siguiente:



en el que los dos anillos A, C comprenden eventualmente un heteroátomo, y el anillo B es un anillo con 5, 6 ó 7 miembros, particularmente con 6 miembros y contiene al menos un heteroátomo como piperidilo, piranilo;

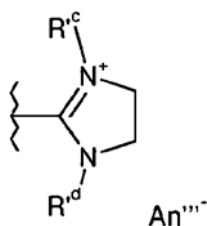
- 5 ■ heterocicloalquilo eventualmente sustituido, eventualmente catiónico, el grupo heterocicloalquilo representa particularmente un grupo monocíclico saturado o parcialmente saturado con 5, 6 ó 7 miembros que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno, tal como di/tetrahidrofuranilo, di/tetrahidrotiofenilo, di/tetrahidropirrolilo, di/tetrahidropirranilo, di/tetra/hexahidrotiopirranilo, dihidropiridilo, piperazinilo, piperidinilo, tetrametilpiperidinilo, morfolinilo, di/tetra/hexahidroazepinilo, di/tetrahidropirimidinilo estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o más grupos como alquilo (C₁-C₄), oxo o tioxo; o el heterociclo representa el siguiente grupo:



- 10 en el que R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h, iguales o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), o bien dos grupos R^g con R^h, y/o R^e con R^f forman un grupo oxo o tioxo, o bien R^g con R^e forman conjuntamente un cicloalquilo; y v representa un número entero comprendido de forma inclusiva entre 1 y 3; preferiblemente R^c a R^h representan un átomo de hidrógeno; y An^{m-} representa un contraión;

- 15 ■ isotiuronio;
 ■ -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f, An^{m-} con R^c, R^d, R^e y R^f, iguales o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); preferiblemente R^c a R^f representan un átomo de hidrógeno; y An^{m-} representa un contraión;
- 20 ■ isotiurea;
 ■ -C(NR^cR^d)=NR^e, con R^c, R^d y R^e son tal como se han definido anteriormente;
- 25 ■ (di)arilalquilo (C₁-C₄) eventualmente sustituido tal como 9-antraceniometilo, fenilmetilo o difenilmetilo eventualmente sustituido por uno o más grupos seleccionados particularmente entre alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄) como metoxi, hidroxilo, alquilcarbonilo, (di) (alquil)amino (C₁-C₄) como dimetilamino;
- 30 ■ (di)heteroarilalquilo (C₁-C₄) eventualmente sustituido, el grupo heteroarilo es particularmente, catiónico o no, monocíclico, comprendiendo 5 ó 6 miembros y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre, tales como los grupos pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, piridilo N-óxido tales como 4-piridilo o 2-piridil-N-óxido, pirililo, piridinio, triazinilo, eventualmente sustituido por uno o más grupos tales como alquilo particularmente metilo, ventajosamente el (di)heteroarilalquilo (C₁-C₄) es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;
- 35 ■ CR¹R²R³ con R¹, R² y R³ iguales o diferentes, que representan un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:
- alquilo (C₁-C₄);
 - alcoxi (C₁-C₄);
 - 35 - arilo eventualmente sustituido tal como fenilo eventualmente sustituido por uno o más grupos como alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo;
 - heteroarilo eventualmente sustituido tal como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo, piridilo, eventualmente sustituido por un grupo alquilo (C₁-C₄);
 - 40 - P(Z¹)R¹R²R³ con R¹, y R² iguales o diferentes representan un grupo hidroxilo, alcoxi o alquilo (C₁-C₄), R³ representa un grupo hidroxilo o alcoxi (C₁-C₄), y Z¹ representa un átomo de oxígeno o de azufre;
- cíclico estéricamente impedido; y
- alcóxialquilo eventualmente sustituido tal como metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) e isobutoximetilo.

- 45 De acuerdo con una realización particular, los colorantes fluorescentes tioles protegidos de fórmula (I) o (II) para los que m y n valen 1, comprenden un grupo Y i) heteroarilo monocíclico con 5 ó 6 miembros aromáticos, catiónicos que comprenden de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno, tales como oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirililo, piridinio, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinio, triazinio, tetrazinilo, oxazepinilo, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo; ii) heteroarilo bicíclico con de 8 a 11 miembros catiónico tales como indolinilo, benzoimidazolilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, estando estos grupos heteroarilo mono o bicíclicos eventualmente sustituidos por uno o más grupos tales como alquilo como metilo, o polihalógenoalquilo (C₁-C₄) como trifluorometilo; iii) o heterocíclico siguiente:
- 50

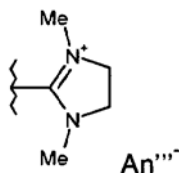


en el que R^c y R^d , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); preferiblemente R^c a R^d representan un grupo alquilo (C_1-C_4) tal como metilo; y An^{m-} representa un contraión.

5 Particularmente, Y representa un grupo seleccionado entre oxazolio, isoxazolio, tiazolio, isotiazolio, 1,2,4-triazolio, 1,2,3-triazolio, 1,2,4-oxazolio, 1,2,4-tiadiazolio, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio e imidazolio, benzoimidazolio, benzoxazolio, benzotiazolio, estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o más grupos alquilo (C_1-C_4) particularmente metilo.

10 En particular Y representa un metal alcalino o un grupo protector tal como:

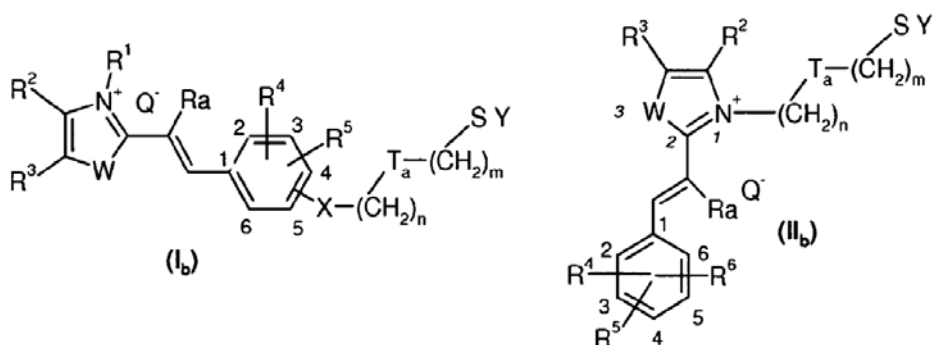
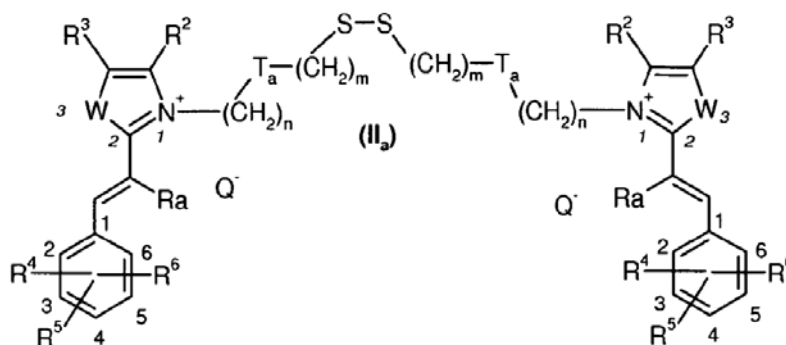
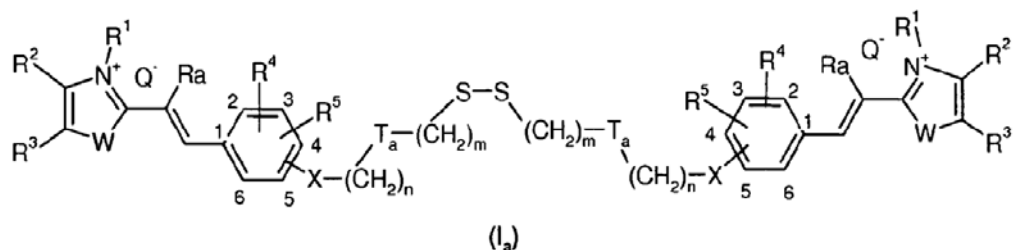
- alquilcarbonilo (C_1-C_4) como metilcarbonilo o etilcarbonilo;
- arilcarbonilo como fenilcarbonilo
- 15 ➤ alcoxicarbonilo (C_1-C_4);
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxicarbonilo (C_1-C_4);
- (di) (alquil)aminocarbonilo (C_1-C_4) como dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)arilaminocarbonilo (C_1-C_4);
- 20 ➤ arilo eventualmente sustituido tal como fenilo;
- heteroarilo monocíclico con 5 ó 6 miembros, tal como imidazolilo o piridilo;
- heteroarilo monocíclico catiónico con 5, 6 miembros, tal como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio, imidazolio; estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o más grupos alquilo (C_1-C_4), iguales o diferentes, tales como metilo;
- 25 ➤ heteroarilo bicíclico catiónico con de 8 a 11 miembros tal como benzoimidazolio, o benzoxazolio; estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o más grupos alquilo (C_1-C_4), iguales o diferentes, tales como metilo;
- heterociclo catiónico de la siguiente fórmula:



- 30
- isotiuronio;
 - $-C(NH_2)=N^+H_2$; An^{m-} ;
 - isotiourea;
 - $-C(NH_2)=NH$;
 - 35 ➤ SO_3^- , M^+ con M^+ representando un metal alcalino tal como sodio o potasio, o bien Q^- o An^+ de la fórmula (I) o (II) y M^+ están ausentes.

De acuerdo con un modo particular de la invención los colorantes fluorescentes de fórmula (I) o (II) son colorantes disulfuros con $n = 2$ y $m = 0$.

40 Particularmente los colorantes fluorescentes disulfuros de fórmula (I) de la invención se seleccionan entre aquellos de fórmula (Ia), (IIa), (Ib) y (IIb):

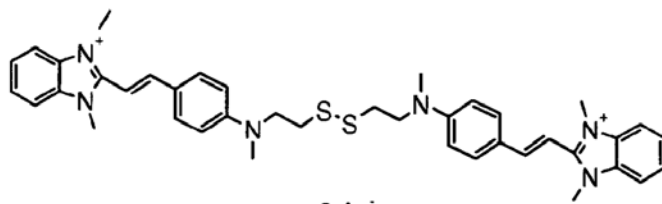


fórmulas (I_a), (II_a), (I_b) y (II_b) en las que:

- **R_a, R¹ a R⁶, B, Y y Q⁻** son tal como se han definido anteriormente;
- **n y m**, iguales o diferentes, representan un número entero comprendido de forma inclusiva entre 1 y 6 con la suma de **n + m** que está comprendida de forma inclusiva entre 2 y 4, particularmente 2 ó 3 para (II_a);
- **X** representa un radical seleccionado entre: -G-, -G'-C(G)- y -C(G)-G', con G y G', iguales o diferentes, representando un átomo de oxígeno, de azufre, o NR, con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), ventajosamente X representa un grupo -NR-, -NR-CO-, -C(O)-NR-, -S(O)₂-, -S(O)₂-NR-, o -NR-S(O)₂-, o -NR-; particularmente X de la fórmula (I_a) está unido en posición 4 al grupo fenilo sustituido o no por los grupos R⁴ y R⁵;
- **T_a** representa un enlace covalente σ, un grupo -N(R'_a)-, -N⁺(R'_a)(R'_b)-, An⁻, -C(O)-N(R'_a)- o -N(R'_a)-C(O)-, o un heteroarilo catiónico divalente que comprende de 5 a 7 miembros, tal como imidazolio, con R'_a, R'_b, iguales o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C₁-C₄), representando An⁻ un contraión aniónico; particularmente T_a representa -C(O)-N(R'_a)- y -N(R'_a)-C(O)-.

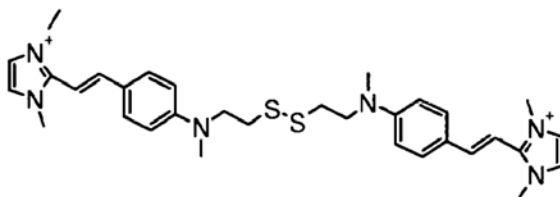
Particularmente, los colorantes de la invención poseen radicales X que representan un grupo NR en posición 4 en el fenilo, representando R⁴ y R⁵ un átomo de hidrógeno o bien formando conjuntamente un grupo benzo o morfolinilo eventualmente sustituido por un grupo alquilo, representando R² y R³ un átomo de hidrógeno, de halógeno, o bien formando conjuntamente un grupo benzo eventualmente sustituido por de 1 a 3 átomos de halógeno, representando L ventajosamente un grupo etileno, propileno o butileno, más particularmente etileno.

Como ejemplo pueden mencionarse los siguientes colorantes de fórmula (I) o (II)



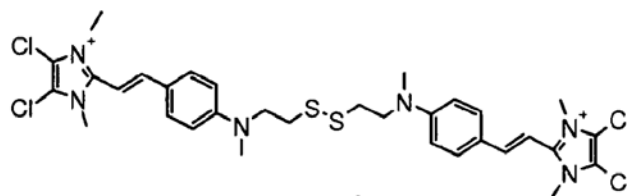
2 An⁻

1



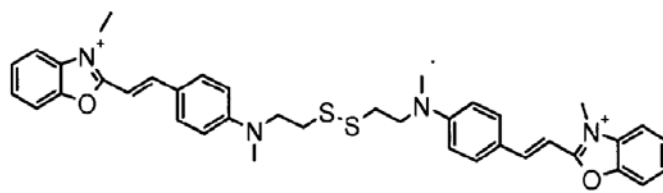
2 An⁻

2



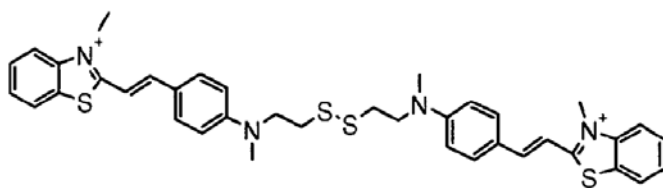
2 An⁻

3



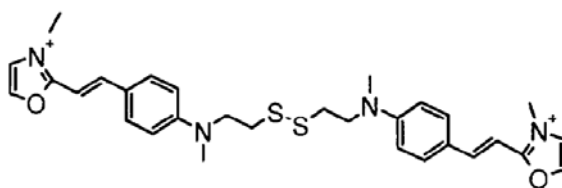
2 An⁻

4



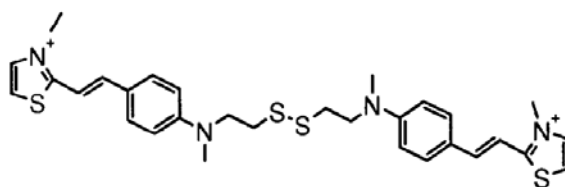
2 An⁻

5



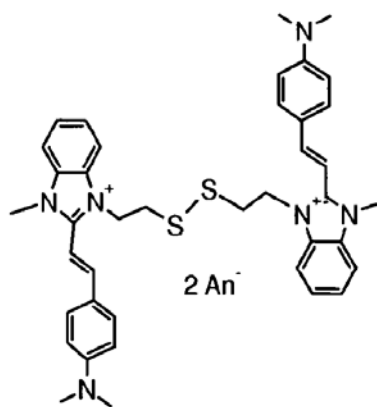
2 An⁻

6

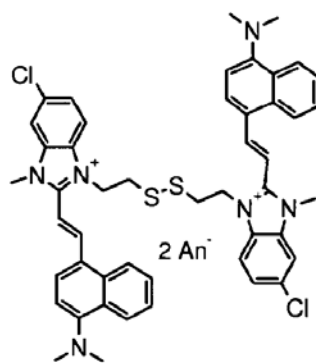


2 An⁻

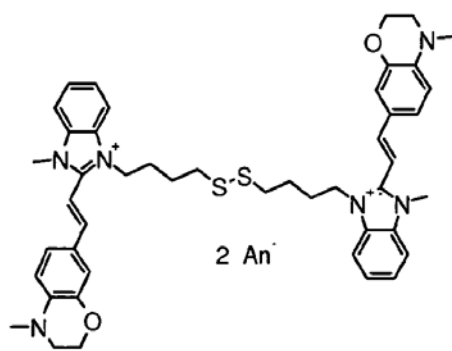
7



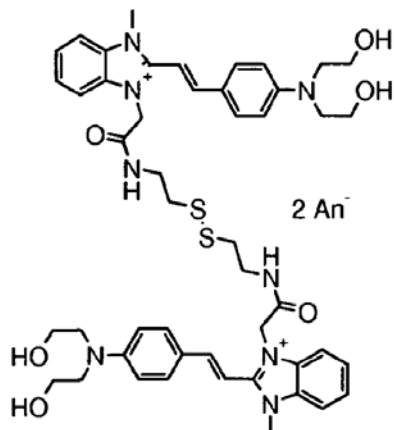
8



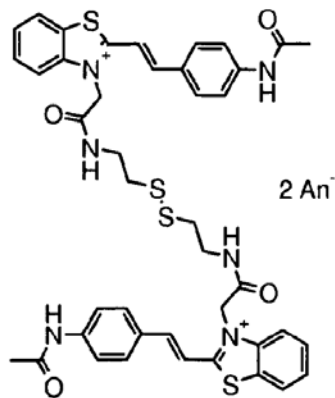
9



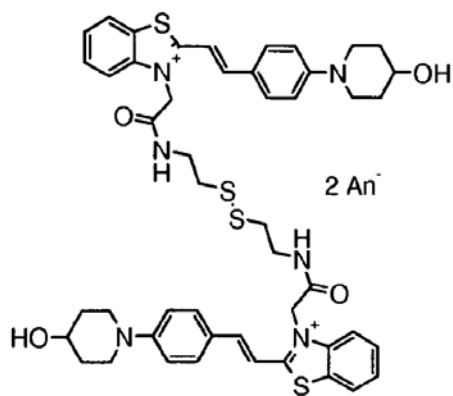
10



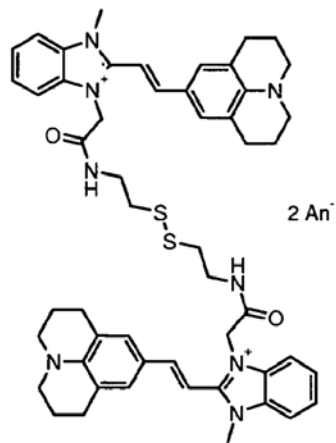
11



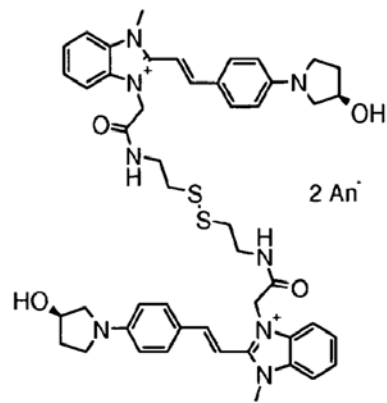
12



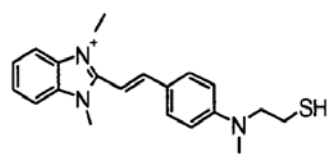
13



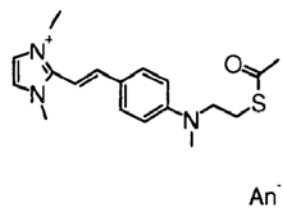
14



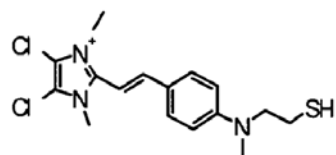
15



16

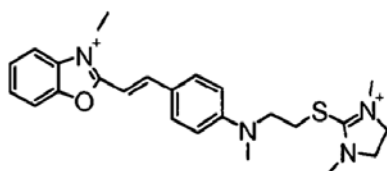


17



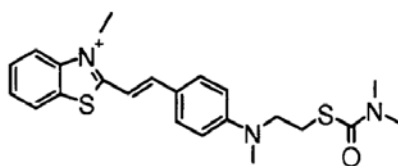
An⁻

18



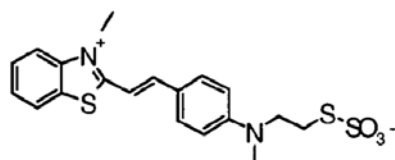
An⁻

19

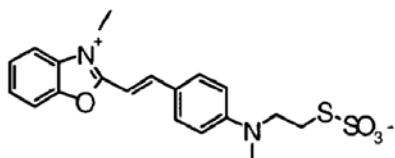


2 An⁻

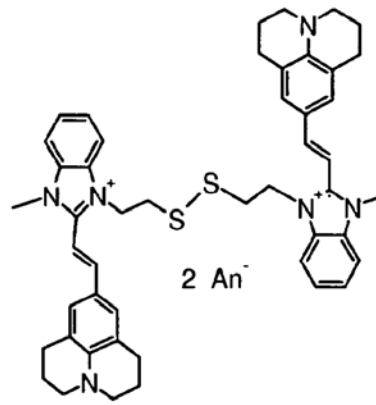
20



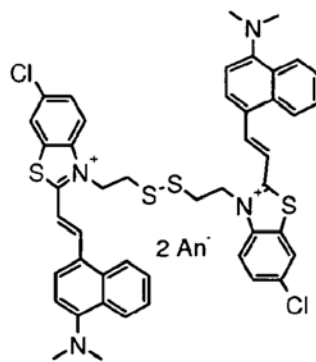
21



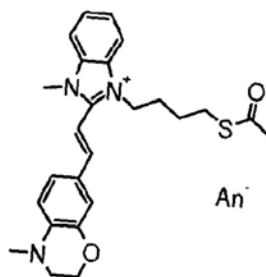
22



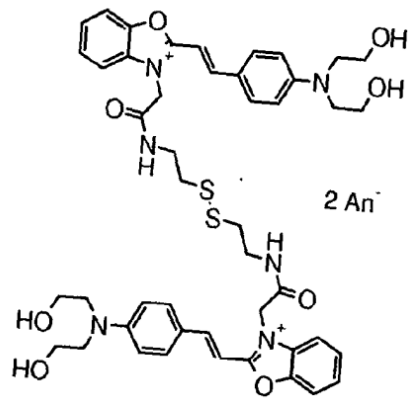
23



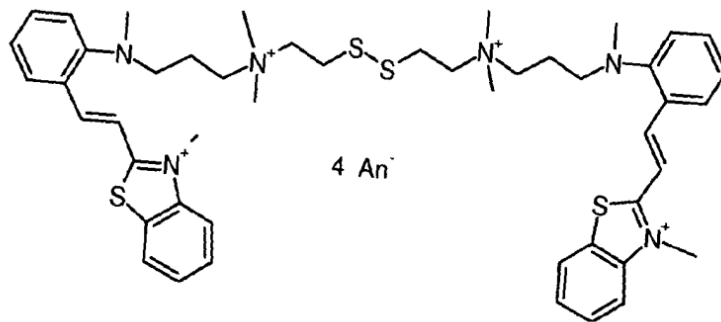
24



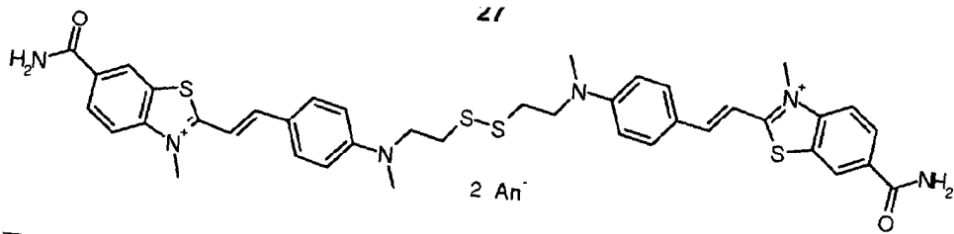
25



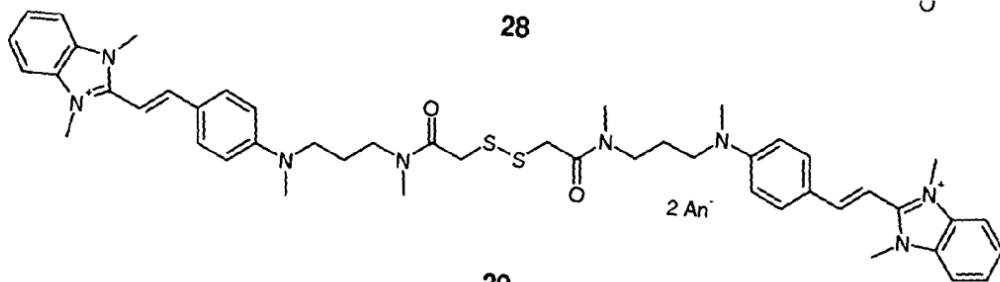
2 An⁺



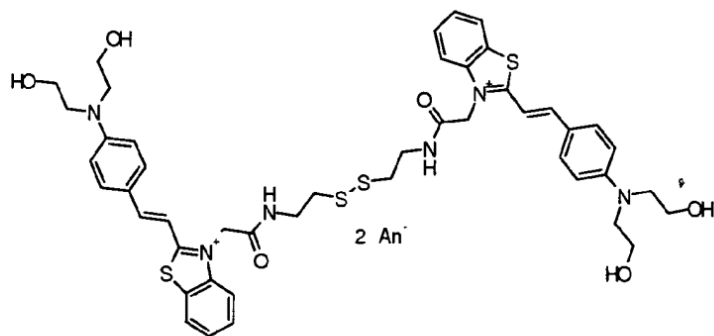
4 An⁺



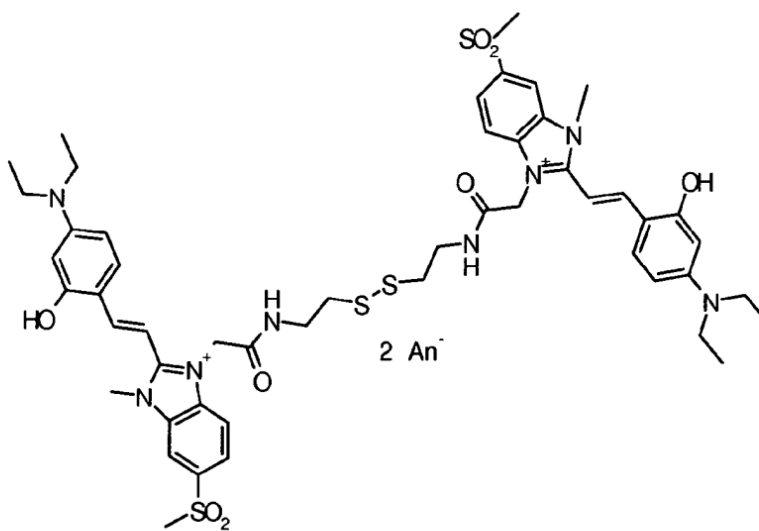
2 An⁺



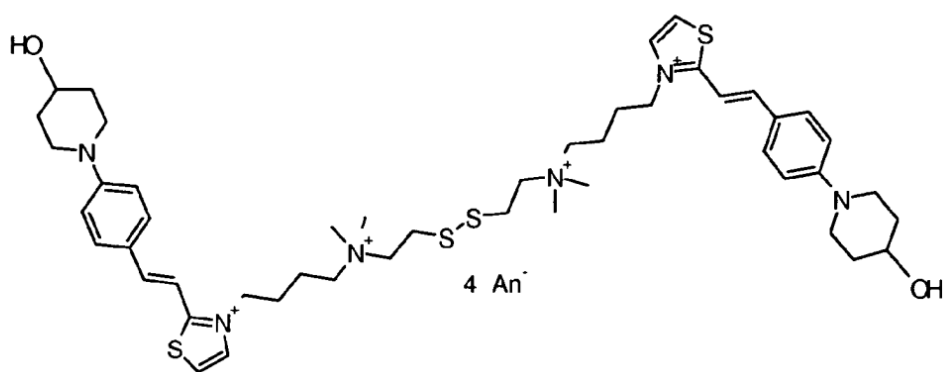
2 An⁺



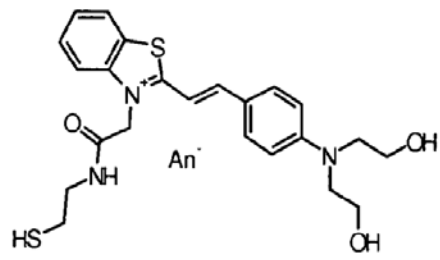
30



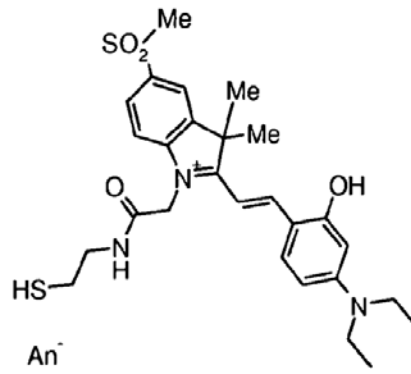
31



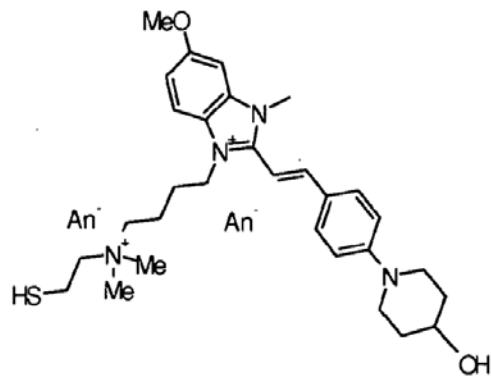
32



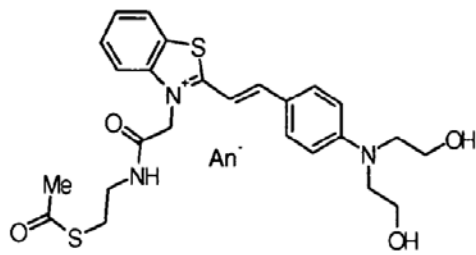
33



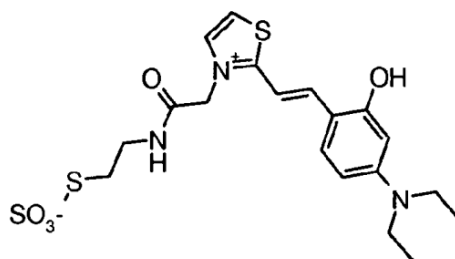
34



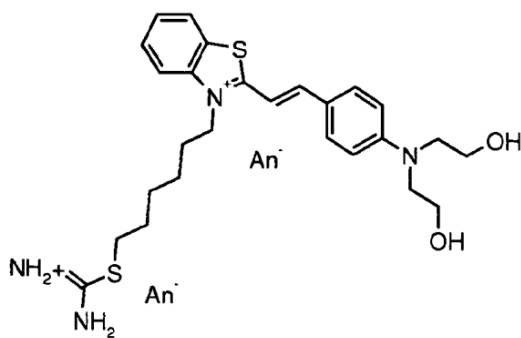
35



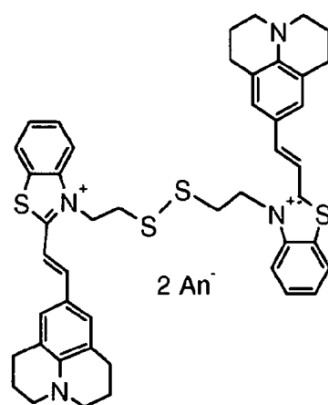
36



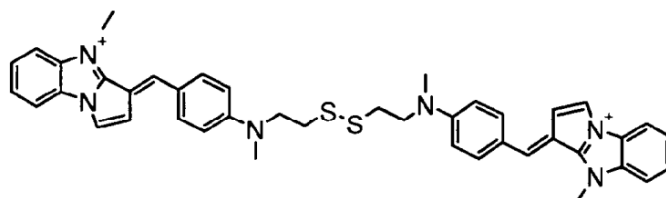
37



38

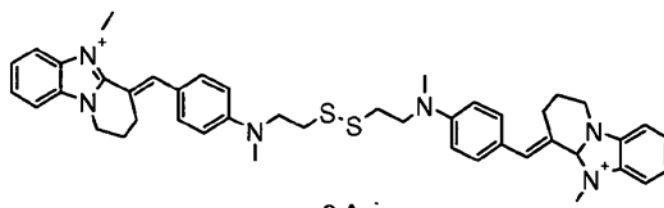
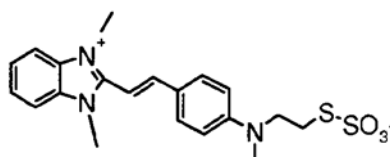


39



2 An⁻

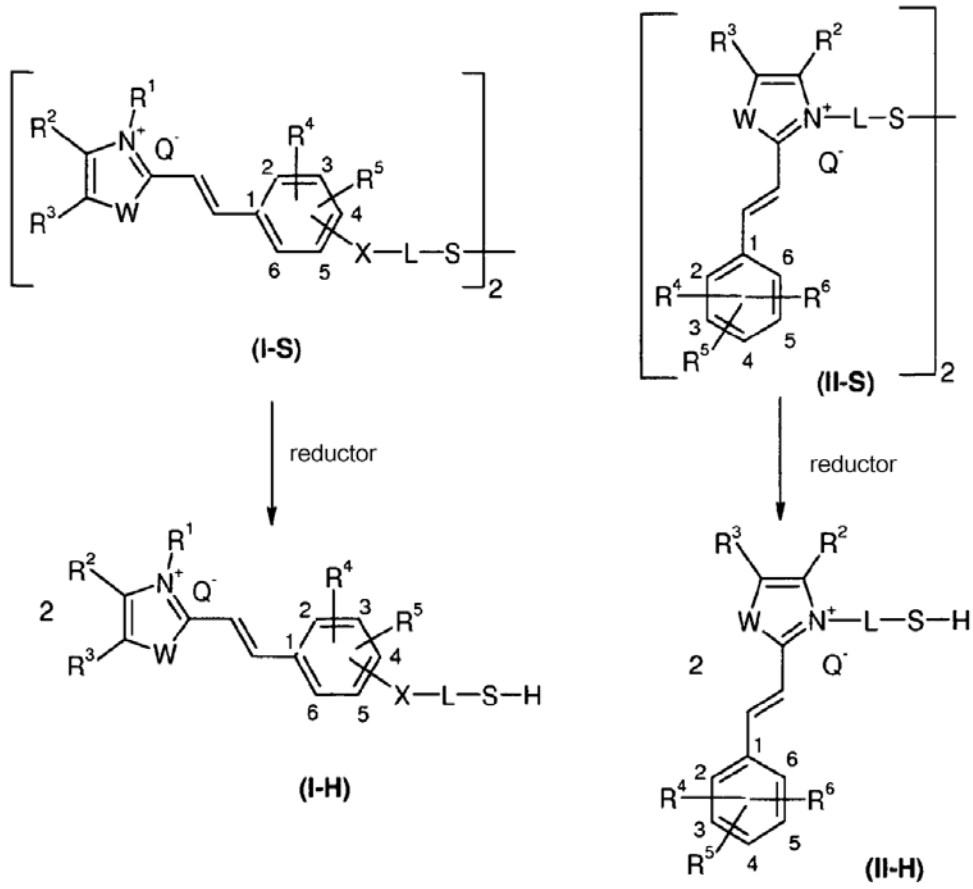
40

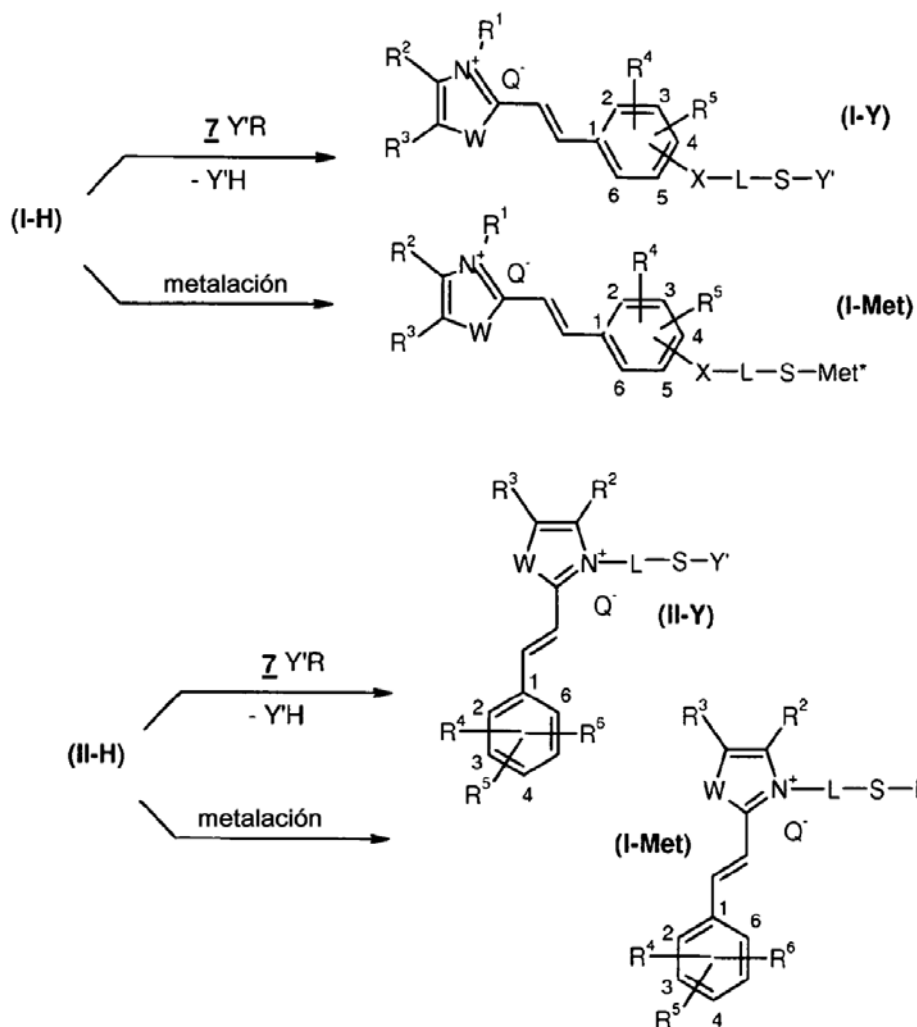
2 An⁻**41****42**

con An⁻, iguales o diferentes, representando un contraión aniónico.

- 5 Para todos los ejemplos de realizaciones de preparación siguientes de nuevos colorantes fluorescentes hemicianinas estírilos tioles y disulfuros de fórmula (I) y (II), el especialista en la técnica sabe proteger previamente las funciones reactivas tales como las funciones cetonas del cromóforo y después desprotegerlas para las necesidades de la realización de síntesis, mediante los métodos convencionales conocidos de protección/desprotección como los descritos en las obras mencionadas anteriormente de T.W Greene John Willey & Sons ed., NY, 1981, o P. Kocienski "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3^a ed., 2005.

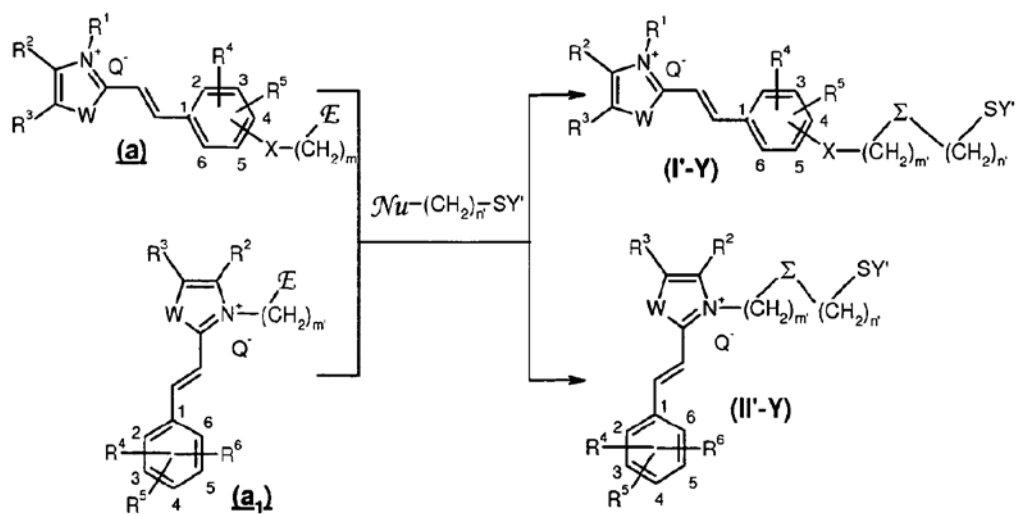
15 Los colorantes tioles protegidos de fórmula (I-Y) o (II-Y) para los que m y n valen 1, pueden sintetizarse en dos etapas. Consistiendo la primera etapa en preparar el colorante tiol no protegido (I-H) o (II-H) de acuerdo con los métodos conocidos por el especialista en la técnica como, por ejemplo, "Tiols and organic Sulfides", "Thiocyanates and Isotiocyanates, organic", Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Y consistiendo la segunda etapa en proteger a la función tiol de acuerdo con los métodos convencionales conocidos por el especialista en la técnica para conducir a los colorantes tioles protegidos de fórmula (I-Y) o (II-Y). Como ejemplo para proteger a la función tiol-SH del colorante tiol, pueden utilizarse los métodos de las obras "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Willey & Sons ed., NY, 1981, págs. 193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3^a ed., 2005, cap. 5. Podemos ilustrar este método mediante el método que consiste i) en generar colorantes hemicianinas estírilos tioles de fórmula (I-H) o (II-H) mediante reducción de un colorante hemicianina estírilos con dos cromóforos, que porta una función disulfuro -S-S- tales como (I-S) o (II-S) y ii) en proteger de acuerdo con los métodos convencionales a dicha función tiol de (I-H) o (II-H) con el reactivo Z Y'R para acceder a los colorantes hemicianina estírilos tioles protegidos de fórmula (I-Y) o (II-Y). El compuesto tiol (I-H) o (II-H) también puede estar metalado con un metal alcalino o alcalinotérreo Met* para conducir al colorante fluorescente tiolato de fórmula (I-Met) o (II-Met).





5 con Y' representando un grupo protector de la función tiol; representando Met* un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, particularmente sodio o potasio, entendiéndose que cuando el metal es un metal alcalinotérreo 2 cromóforos con función tiolato-S⁻ pueden estar asociados a 1 Metal²⁺; y con R¹, a R⁶, W, X, Q⁻ y L que son tal como se han definido anteriormente; Y' representa un grupo protector de la función tiol; y R representa un grupo saliente nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o halogenuro.

10 De acuerdo con otra posibilidad, puede hacerse reaccionar a un compuesto tiol protegido (b) por un grupo protector Y' tal como se ha definido anteriormente preparado de acuerdo con uno de los procedimientos descritos en las obras mencionadas anteriormente, comprendiendo dicho compuesto tiol protegido al menos una función nucleófila con una cantidad suficiente, preferiblemente equimolar, de un cromóforo (a) o (a₁) hemicianina estirilo, y que comprende una función electrófila para formar un enlace covalente en un grupo de enlace Σ, véase a continuación la preparación de colorantes de fórmula (I'-Y) y (I''-Y):



con R^1 a R^6 , W , X , Q^- , son tal como se han definido anteriormente; m' y n' son números enteros comprendidos entre 1 y 6 con $m' + n'$ que vale un número entero comprendido entre 2 y 6, representando Nu un grupo nucleófilo; representando E un grupo electrófilo; y representando Σ el enlace generado después del ataque del nucleófilo sobre el electrófilo.

5

Como ejemplo, los enlaces covalentes Σ que pueden generarse se indican en la tabla a continuación a partir de condensación de electrófilos con nucleófilos:

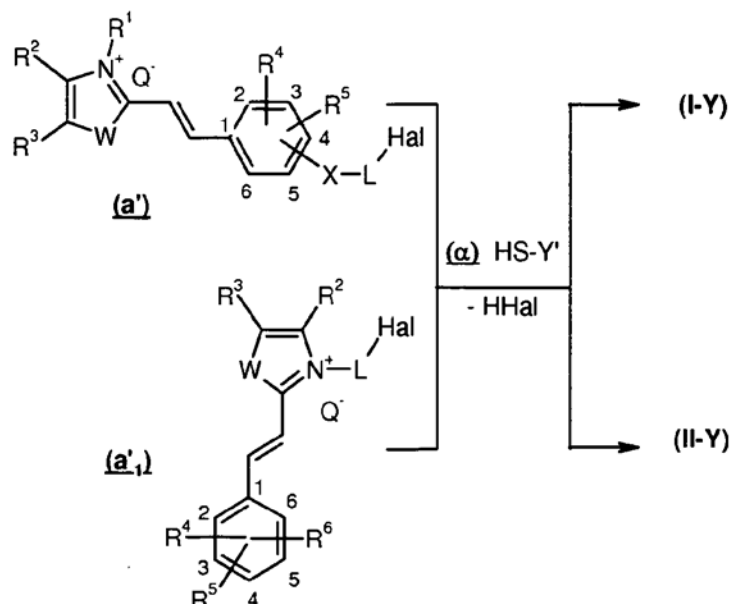
Electrófilos E	Nucleófilos Nu	Enlaces covalentes Σ
Ésteres activados*	Aminas	Carboxamidas
Nitrogenuros de acilos**	Aminas	Carboxamidas
Halogenuros de acilos	Aminas	Carboxamidas
Halogenuros de acilos	Alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilos	Alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilos	Aminas	Carboxamidas
Halogenuros de alquilos	Aminas	Alquilaminas
Halogenuros de alquilos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Halogenuros de alquilos	Tioles	Tioésteres
Halogenuros de alquilos	Alcoholes	Éteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Tioles	Tioéteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Alcoholes	Éteres
Anhídridos	Alcoholes	Ésteres
Anhídridos	Aminas	Carboxamidas
Halogenuros de arilos	Tioles	Tioéteres
Halogenuros de arilos	Aminas	Arilaminas
Aziridinas	Tioles	Tioéteres
Ácidos carboxílicos	Aminas	Carboxamidas
Ácidos carboxílicos	Alcoholes	Ésteres
Carbodiimidias	Ácidos carboxílicos	N-acilureas o anhídridos
Diazoalcanos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Epóxidos	Tioles	Tioéteres
Haloacetamidas	Tioles	Tioéteres
Ésteres imídicos	Aminas	Amidinas
Isocianatos	Aminas	Ureas
Isocianatos	Alcoholes	Uretanos
Isotiocianatos	Aminas	Tioureas
Maleimidias	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Aminas	Alquilaminas
Ésteres sulfónicos	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ésteres sulfónicos	Alcoholes	Éteres
Halogenuros de sulfonilo	Aminas	Sulfonamidas

*los ésteres activados de fórmula general $-CO-Part$ con $Part$ representando un grupo saliente tal como oxisuccinimidilo, oxibenzotriazolilo, ariloxi eventualmente sustituido;

** los nitrogenuros de acilos pueden reorganizarse para dar isocianatos.

Una variante de este procedimiento es utilizar un cromóforo hemicianina estilero que posee una función acrilato electrófila (-OCO-C=C-) en la que se realiza una reacción de adición que generará un enlace Σ .

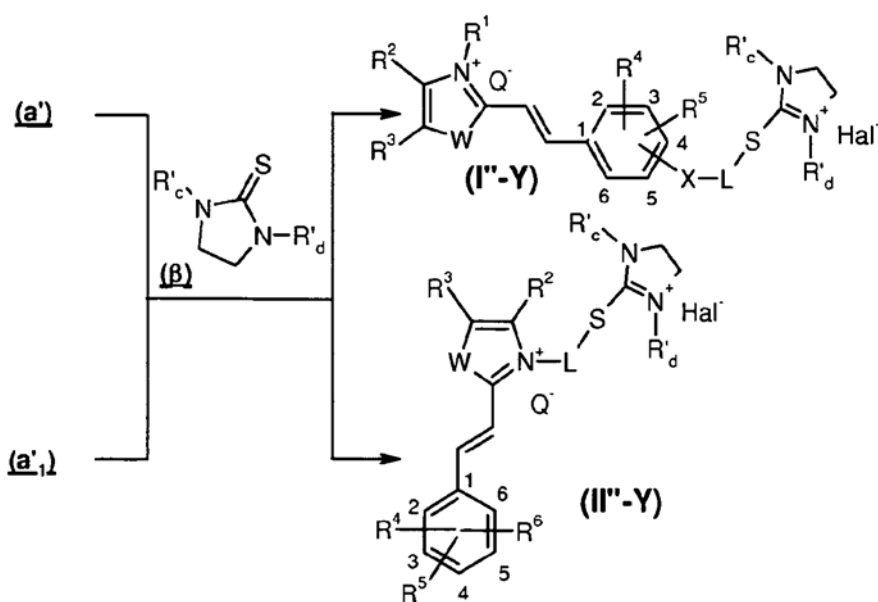
- 5 También podrá utilizarse un reactivo tiol (α): Y'-SH que comprende un grupo Y' tal como se ha definido anteriormente cuya función nucleófila SH puede reaccionar en el átomo de carbono del radical L en alfa del átomo de halógeno portado por un cromóforo hemicianina estilero de **(a')** o **(a'1)**, para conducir al colorante tiol protegido de fórmula **(I-Y)** o **(II-Y)** tal como se han definido anteriormente:



- 10 con R¹ a R⁶, W, X, L, Q⁻, **(I-Y)** y **(II-Y)** son tal como se han definido anteriormente, y representando Hal un átomo de halógeno nucleófilo tal como bromo, yodo o cloro.

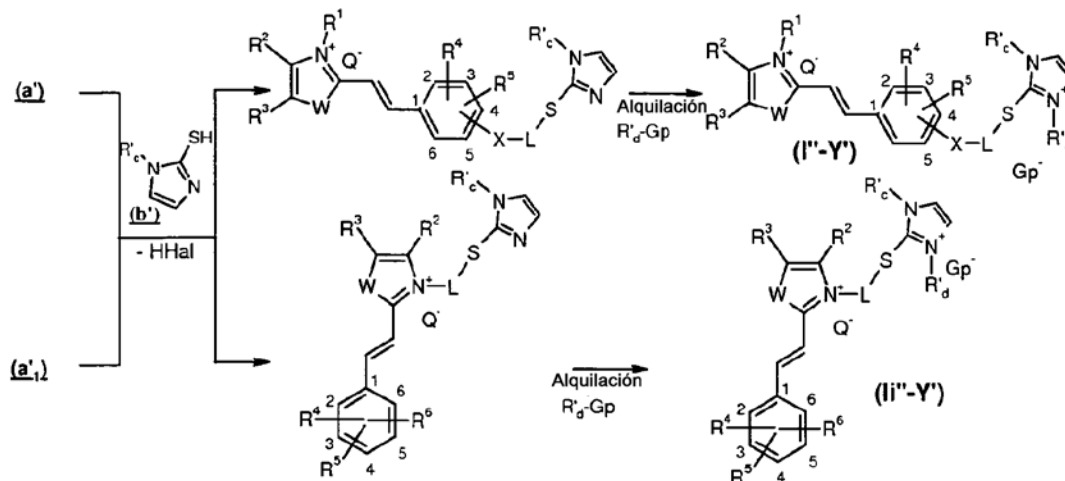
Más particularmente, se podrá sustituir un grupo saliente nucleófilo por un grupo derivado de tioureas (S=C(NRR)NRR) o tiourea para generar los isotiouronios. Por ejemplo, a partir de cromóforos **(a')** o **(a'1)** tal como se han definido anteriormente si el grupo tiourea es una imidazolina tiona (β) (o su forma tautómera tiodeshidromidazolío), para conducir al colorante S-protegido mediante un grupo imidazolínico **(I''-Y)** o **(II''-Y)**:

- 15 han definido anteriormente si el grupo tiourea es una imidazolina tiona (β) (o su forma tautómera tiodeshidromidazolío), para conducir al colorante S-protegido mediante un grupo imidazolínico **(I''-Y)** o **(II''-Y)**:



- 20 con **(a')**, **(a'1)**, R'_c, R'_d, R¹ a R⁶, W, X, L, Q⁻, Hal y An- que son tal como se han definido anteriormente.

Otra variante puede permitir acceder al compuesto (I'-Y') o (II'-Y') a partir de un derivado de tiourea cíclico de tipo tioimidazol (b'), seguido de la alquilación de dicho imidazol con ayuda de R'd-Gp con Gp grupo saliente tal como cloruro, bromuro, tosilato, mesilato:



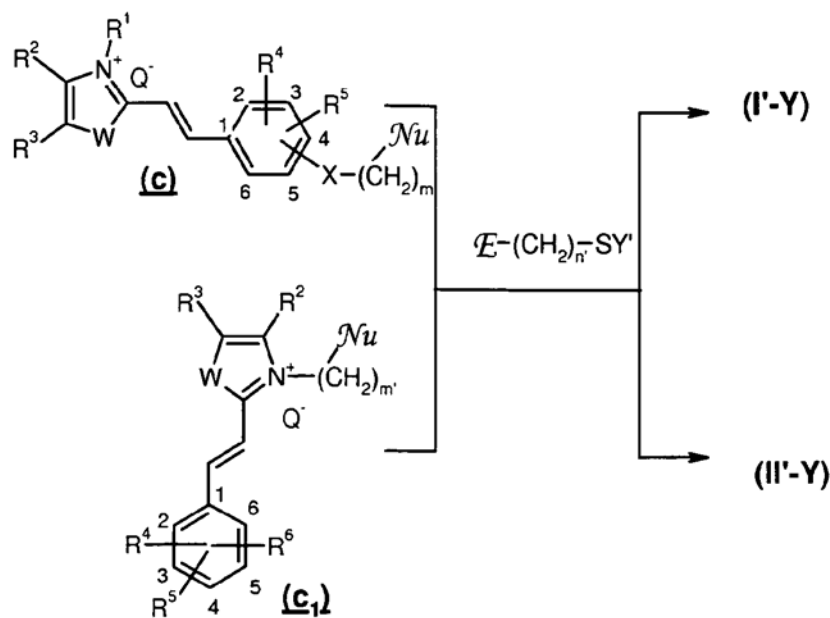
5

con R'c, R'd, R¹ a R⁶, X, L, **(a)**, **(a')**, Q⁻, Hal, Gp, son tal como se han definido anteriormente.

Una variante es utilizar en lugar del halogenuro que comprende el cromóforo fluorescente **(a)** o **(a')** un cromóforo que comprende otro tipo nucleóforo tal como tosilato, mesilato.

De acuerdo con otra posibilidad, algunos colorantes tioles protegidos (I'-Y) o (II'-Y) pueden obtenerse haciendo reaccionar a un compuesto tiol protegido, con un compuesto que porta dos funciones ácido carboxílico activadas de acuerdo con los métodos convencionales (por ejemplo reacción con una carbodiimida o con cloruro de tionilo). El producto resultante **(d)** se hace reaccionar a continuación con un cromóforo **(c)** o **(c')** hemicianina estirilo, y portador de una función nucleófila, por ejemplo de tipo amina primaria o secundaria, o de tipo alcohol alifático.

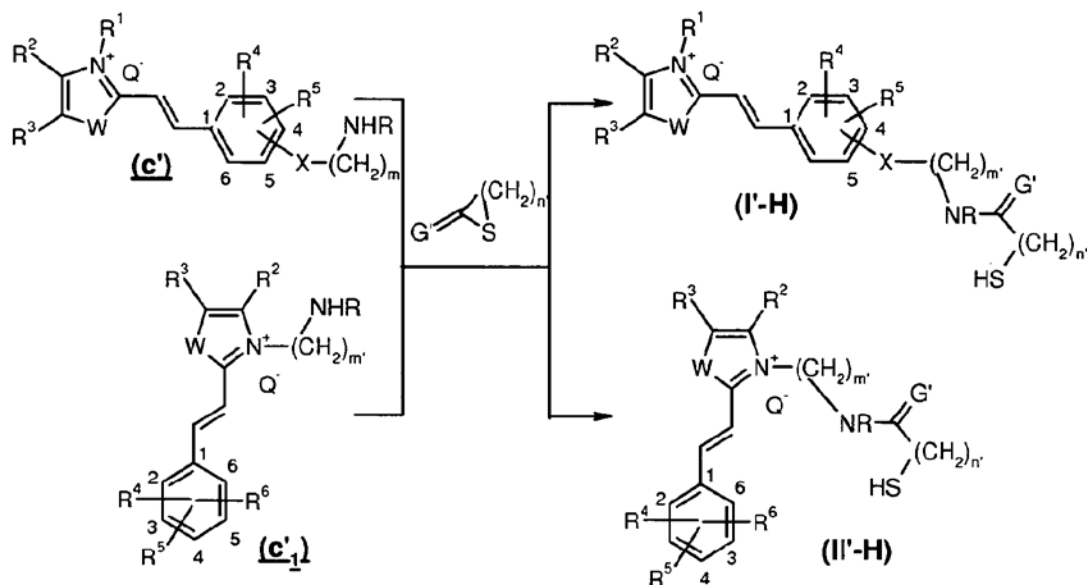
15



20 con R¹ a R⁶, m', n', W, X, Q⁻, E, Nu, (I'-Y) y (II'-Y) tal como se han definido anteriormente.

Otra variante es utilizar un derivado de tiolactona a partir de cromóforos nucleófilos particulares **(c)** y **(c')** para conducir a los derivados (I'-H) o (II'-H) que comprenden un enlazador L interrumpido por una función amida tal como se representa mediante el esquema a continuación:

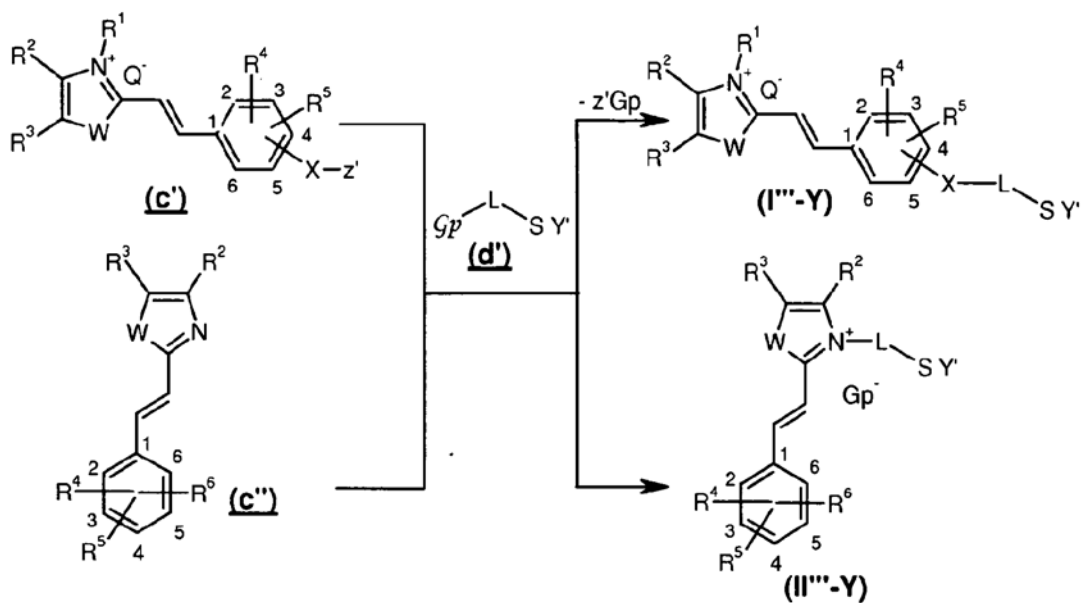
25



Con R^1 a R^6 , R , W , X , Q^- , n' y m' , tal como se han definido anteriormente, representando G' un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo NR' con R' representando un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, y representando R un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 , hidroxialquilo de C_1-C_4 o un arilalquilo (C_1-C_4). El derivado tiolactona se selecciona preferiblemente con $n'=3$ y G' representa un átomo de oxígeno.

Los derivados (I'-H) o (II'-H) con función SH libre pueden protegerse o metalarse a continuación como se ha visto anteriormente.

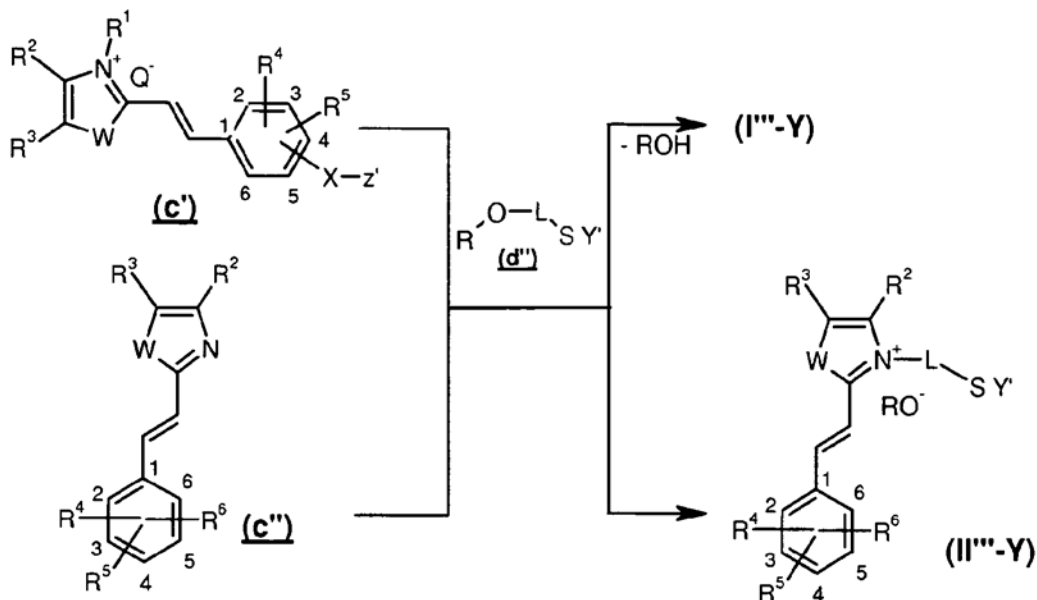
De acuerdo con otra posibilidad, los colorantes tioles protegidos de fórmula (I'''-Y) y (II'''-Y) pueden obtenerse mediante reacción de un compuesto (d') que comprende un grupo tiol protegido mediante un grupo Y' y un grupo saliente Gp nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o halogenuro con un cromóforo (c') o (c'') hemicianina estirilo.



Con R^1 a R^6 , p' , W , X , L y Q^- que son tal como se han definido anteriormente, y z' representa un átomo de hidrógeno o un grupo que activa la nucleofilia de X .

En la fórmula c', Z' , también puede representar un grupo amina terciaria o un grupo heterociclo nitrogenado, asociado a X , adecuado para sustituir al grupo saliente Gp . En cuyo caso el compuesto (I'''-Y) comprenderá como contraión adicional a Q^- el grupo Gp^- .

Como ejemplo de compuestos que contienen un grupo tiol protegido (**I'''-Y**) o (**II'''-Y**), contiene un grupo saliente nucleófilo R, como por ejemplo mesilato, tosilato o triflato que puede sufrir el ataque nucleófilo de la amina del cromóforo hemicianina estililo (**c'**) o (**c''**), de la siguiente manera:



5

Podremos remitirnos a la obra *Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures"*, J. March, 4^a Ed, John Willey & Sons, 1992 o T. W. Greene *"Protective Groups in Organic Synthesis"*, para conocer más detalles sobre las condiciones operatorias empleadas por los procesos mencionados anteriormente.

10

Los colorantes hemicianinas estililos tioles formados pueden transformarse en colorantes fluorescentes tioles protegidos -S Y' mediante la protección del tiol -SH utilizando los grupos protectores convencionales. Los colorantes fluorescentes tioles se metalan utilizando también los métodos convencionales conocidos por el especialista en la técnica tales como los descritos en *Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures"*, J. March, 4^a Ed, John Willey & Sons, NY, 1992.

15

Los colorantes hemicianinas estililos tioles protegidos pueden desprotegerse mediante rutas convencionales tales como las descritas en las obras *"Protective Groups in Organic Synthesis"*, T. W. Greene, John Willey & Sons ed., NY, 1981; *"Protecting Groups"*, P. Kocienski, Thieme, 3^a ed., 2005.

20

Los reactivos de partida están disponibles en el mercado o son accesibles mediante los métodos convencionales conocidos por el especialista en la técnica.

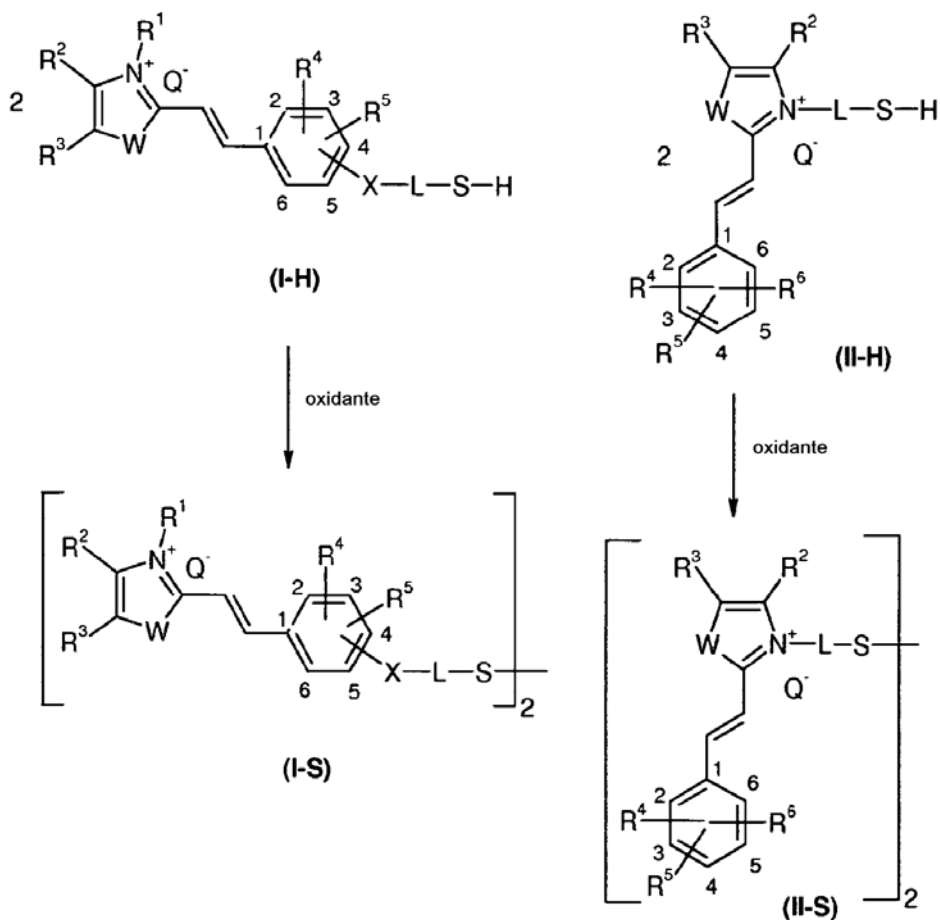
25

Los colorantes disulfuros fluorescentes de fórmula (I) y (II) pueden sintetizarse mediante oxidación de los colorantes tioles fluorescentes.

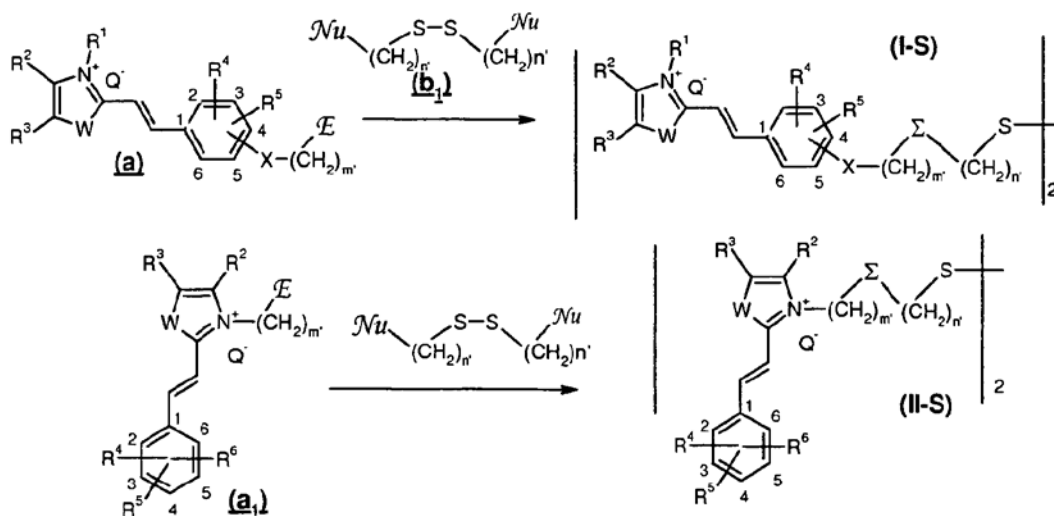
30

Se puede ilustrar este método mediante el método que consiste en generar colorantes hemicianinas estililos disulfuros de fórmula (I-S) o (II-S) mediante oxidación de un colorante hemicianina estililo tiol tales como (I-H) o (II-H). La oxidación puede realizarse con un agente oxidante eventualmente asociado a un agente alcalino. Podrá utilizarse cualquier tipo de agente oxidante convencional en el ámbito. De este modo, puede seleccionarse entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, así como enzimas entre las cuales pueden mencionarse peroxidasas, óxido-reductasas con 2 electrones tales como uricasas y oxigenasas con 4 electrones como lacasas. La utilización de peróxido de hidrógeno es particularmente preferida. Seleccionándose el agente alcalino, por ejemplo, entre amoniaco, aminas y particularmente etanolamina, sales de carbonatos o de hidrogenocarbonato.

35



De acuerdo con otra posibilidad, puede hacerse reaccionar a un compuesto disulfuro (**b1**), comprendiendo dicho compuesto disulfuro dos funciones nucleófilas con una cantidad suficiente, preferiblemente dos equivalentes, de un cromóforo (**a**) o (**a₁**) hemicianina estirilo, y que comprende una función electrófila para formar un grupo de enlace Σ; entendiéndose que (CH₂)_m-Σ-(CH₂)_n representan un sub-conjunto L según la definición dada para las fórmulas I y II. Véase a continuación la preparación de colorantes de fórmula (**I-S**) y (**II-S**):



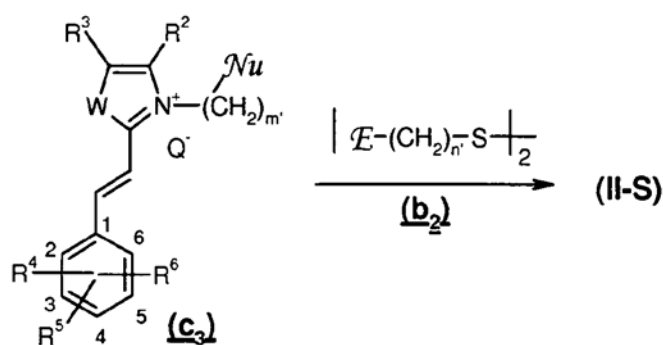
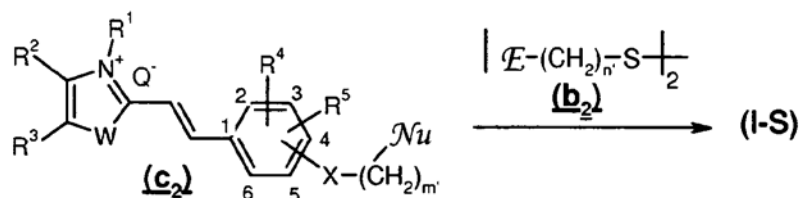
10

con R¹ a R⁶, m', n', W, X, Q⁻, Σ, E y Nu que son tal como se han definido anteriormente;

Una variante de este procedimiento es utilizar un cromóforo hemicianina estirilo que posee una función acrilato electrófila (-OCO-C=C-) en la que se realiza una reacción de adición que generará un grupo de enlace Σ.

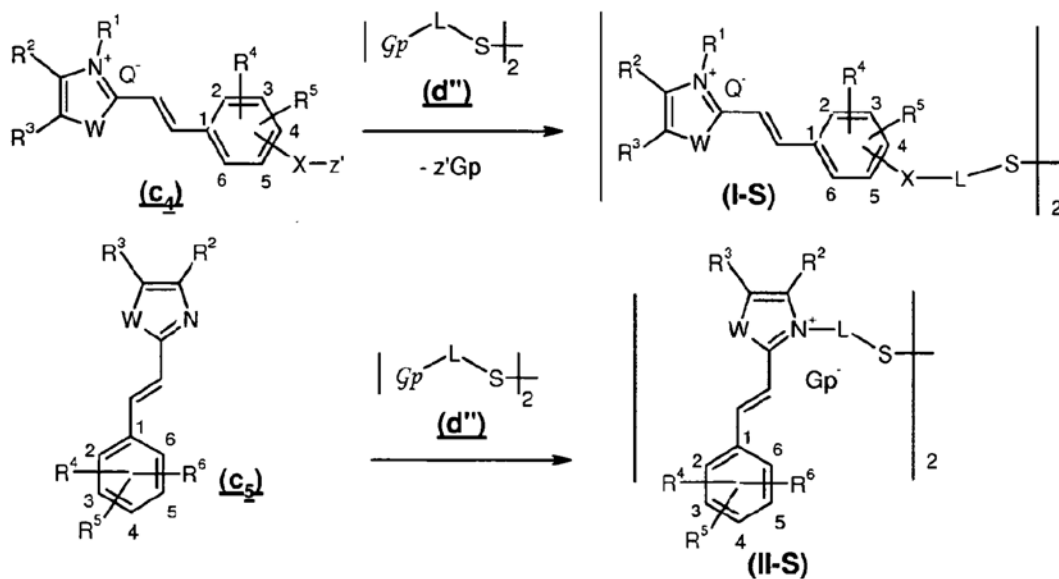
De acuerdo con otra posibilidad, puede hacerse reaccionar a un compuesto disulfuro (**b2**), comprendiendo dicho compuesto disulfuro dos funciones electrófilas con una cantidad suficiente, preferiblemente dos equivalentes, de un cromóforo (**c2**) o (**c3**) hemicianina estililo, y que comprende una función nucleófila para formar un grupo de enlace Σ ; véase a continuación la preparación de colorantes de fórmula (**I-S**) y (**II-S**):

5



con R^1 a R^6 , m' , n' , W , X , Q' , E , Nu , (**I'-Y**) y (**II'-Y**) tal como se han definido anteriormente.

- 10 De acuerdo con otra posibilidad, los colorantes disulfuros de fórmula (**I-S**) y (**II-S**) pueden obtenerse mediante reacción de un compuesto (**d''**) que comprende un grupo disulfuro y dos grupos salientes Gp nucleófugos, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o halogenuro con un cromóforo (**c4**) o (**c5**) hemicianina estililo.



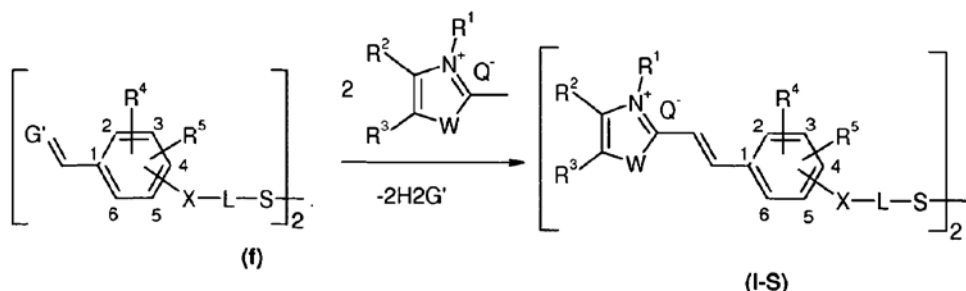
15

Con R^1 a R^6 , p' , W , X , L , z' y Q' son tal como se han definido anteriormente.

De acuerdo con otra posibilidad, los colorantes disulfuros de fórmula (**I**) o (**II**) de acuerdo con la invención pueden obtenerse mediante reacción de un compuesto que comprende un grupo disulfuro y un grupo electrófilo (**f**) con un compuesto heterocíclico que comprende un grupo nucleófilo. Como ejemplo, podrá condensarse un aldehído o un tioaldehído cuando G' representa un átomo de oxígeno o un azufre con un "metileno activado" tal como el derivado

20

heteroarilo catiónico (**e**) o (**e'**) para generar un enlace etileno >C=C<. Esta reacción se denomina habitualmente condensación de "Knoevenagel":



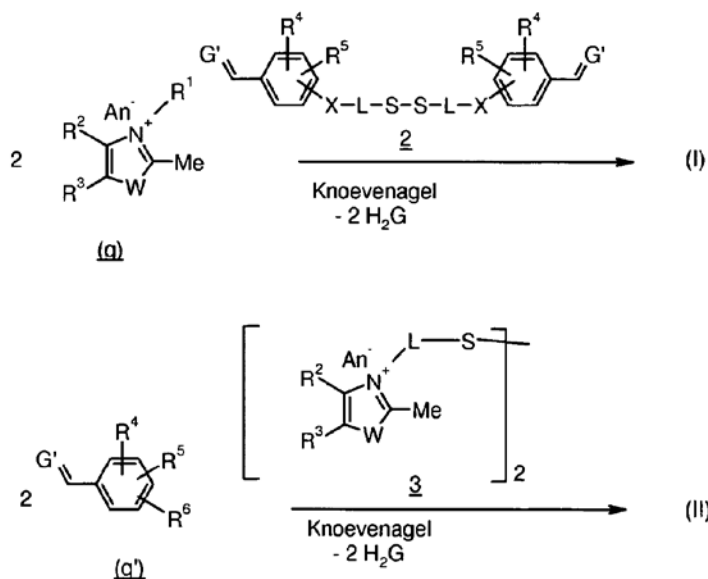
- 5 Con R¹ a R⁶, W, X, L y Q⁻ son tal como se han definido anteriormente. G' representa un átomo de oxígeno o un azufre.

Podremos remitirnos a la obra Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 4^a Ed, John Wiley & Sons, 1992 para tener más detalles sobre las condiciones operatorias empleadas para los procedimientos mencionados anteriormente.

Los reactivos de partida están disponibles en el mercado o son accesibles mediante los métodos convencionales conocidos por el especialista en la técnica.

- 15 Como ejemplo puede mencionarse la síntesis del colorante (I), y de forma posterior los reactivos (I') o (I''), a partir de 2 equivalentes de derivado (**g**) y un equivalente de reactivo disulfuro **2** que comprende dos arilo o heteroarilo B con función electrófila tal como aldehído, tioaldehído o un reactivo disulfuro con metileno activado **3** que comprende dos equivalentes de reactivo electrófilo derivado de arilo o heteroarilo (g'), para conducir mediante doble condensación de Knoevenagel a los derivados estilrilos disulfuros (**I**).

20



con R¹ a R⁶, An⁻, L, X, G' y (I) (II) tal como se han definido anteriormente.

- 25 La composición de la invención contiene al menos un colorante fluorescente hemicianina estililo disulfuro, tiol o tiol protegido de fórmula (I) o (II). Además de la presencia de al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II), la composición de la invención también puede contener al menos un agente reductor.

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

La composición colorante útil en la invención contiene, en general, una cantidad de colorante de fórmula (I) o (II)

comprendida entre el 0,001 y 50% con respecto al peso total de la composición. Preferiblemente, 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.

5 La composición colorante puede contener, además, colorantes directos adicionales. Estos colorantes directos se seleccionan, por ejemplo, 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.

10 Entre los colorantes directos naturales, pueden mencionarse lawsona, juglona, alizarina, purpurina, ácido carmínico, ácido kermésico, purpurogalina, protocatecaldehído, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina. También pueden utilizarse los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y particularmente las cataplasmas o extractos a base de henna.

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

20 Entre las bases de oxidación, pueden mencionarse las para-fenilendiaminas, bis-fenilalquilendiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles, bases heterocíclicas y sus sales de adición.

Entre estos acopladores, pueden mencionarse particularmente las meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos y sus sales de adición.

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

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

35 De manera general, las sales de adición de las bases de oxidación y de los acopladores utilizables en el marco de la invención se seleccionan particularmente entre las sales de adición con un ácido tales como clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos y las sales de adición con una base tales como hidróxidos de metal alcalino como sosa, potasa, amoniaco, aminas o alcanolaminas.

40 El medio apropiado para el tinte, llamado también soporte de tinte, es un medio cosmético que contiene generalmente agua o una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico. Como disolvente orgánico, pueden mencionarse por ejemplo los alcoholes inferiores de C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol; los polioles y éteres de polioles como 2-butoxietanol, propilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter y monometiléter de dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como alcohol bencílico o fenoxietanol, y sus mezclas.

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

50 La composición colorante también puede contener diversos adyuvantes utilizados convencionalmente en las composiciones para el tinte del cabello, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular espesantes asociativos polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestradores, perfumes, tampones, agentes dispersantes, agentes de acondicionamiento tales como, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no tales como siliconas aminadas, agentes filmógenos, ceramidas, agentes conservantes, agentes opacificantes, polímeros conductores.

Los adyuvantes anteriores están presentes, en general, 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.

60 Por supuesto, el especialista en la técnica procurará seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas unidas intrínsecamente a la composición de tinte de acuerdo con la invención no sean, o no sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones previstas.

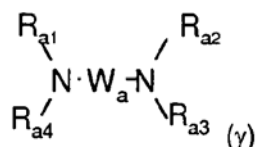
65 El pH de la composición colorante está comprendido generalmente entre 3 y 14 aproximadamente, y preferiblemente entre 5 y 11 aproximadamente. Éste puede ajustarse al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes utilizados habitualmente en el tinte de las fibras de queratina o bien también con ayuda de sistemas

tampón convencionales.

Entre los agentes acidificantes, pueden mencionarse, como ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos como ácido acético, ácido tártrico, ácido cítrico, ácido láctico, ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes pueden mencionarse, como ejemplo, amoniaco, carbonatos alcalinos, alcanolaminas tales como mono-, di- y trietanolaminas así como sus derivados, hidróxidos de sodio o de potasio y los compuestos de fórmula (γ) siguiente:

10



en la que W_a es un resto propileno eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C_1-C_4 ; R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} y R_{a4} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 o hidroxialquilo de C_1-C_4 .

15

La composición colorante puede presentarse en diversas formas, tales como en forma de líquido, de crema, de gel, o en cualquier otra forma apropiada para realizar un tinte de las fibras de queratina, y particularmente del cabello.

El procedimiento de coloración de materias de queratina particularmente oscuras de acuerdo con la invención, consiste en aplicar sobre las materias de queratina, una composición colorante que comprende, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente hemicianina estirilo disulfuro o tiol, seleccionado entre los colorantes de fórmulas (I) y (II).

20

De acuerdo con una realización particular en el procedimiento de la invención, el agente reductor puede aplicarse en pre-tratamiento antes de la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente hemicianina estirilo de fórmula (I) o (II).

25

Este pre-tratamiento puede ser de corta duración, particularmente de 1 segundo a 30 minutos, preferiblemente de 1 minuto a 15 minutos con un agente reductor tal como se ha mencionado anteriormente.

30

De acuerdo con otro procedimiento, la composición que comprende al menos un colorante fluorescente hemicianina estirilo de fórmula (I) o (II) y contiene también al menos un agente reductor tal como se ha definido anteriormente. Esta composición se aplica a continuación al cabello.

35

Cuando el colorante fluorescente hemicianina estirilo tiol de fórmula (I) o (II) para las que m y n valen 1 comprende un grupo Y protector de la función tiol, el procedimiento de la invención puede venir precedido por una etapa de desprotección que pretende restituir *in situ* la función SH.

Como ejemplo, es posible desproteger la función S-Y de los colorantes de la invención con Y grupo protector ajustando el pH de la siguiente manera:

40

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 fenilo,	pH>9
heteroarilo monocíclico con 5, 6 ó 7 miembros tal como oxazolio;	pH>9
heteroarilo bicíclico con de 8 a 11 miembros tal como benzoimidazolio, o benzoxazolio	pH>9

La etapa de desprotección también puede realizarse durante una etapa de pre-tratamiento del cabello como, por ejemplo, el pre-tratamiento reductor del cabello.

45

De acuerdo con una variante, el agente reductor se añade a la composición colorante que contiene al menos un

colorante fluorescente hemicianina estirilo de fórmula **(I)** o **(II)** en el momento del empleo.

5 De acuerdo con otro procedimiento, la composición que comprende al menos un colorante fluorescente hemicianina estirilo de fórmula **(I)** o **(II)** también contiene al menos un agente reductor tal como se ha definido anteriormente. Esta composición se aplica a continuación al cabello.

10 De acuerdo con otra variante, el agente reductor se aplica posteriormente al tratamiento, después de la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente hemicianina estirilo de fórmula **(I)** o **(II)**. La duración del post-tratamiento con el agente reductor puede ser corta, por ejemplo de 1 segundo a 30 minutos preferiblemente de 1 minuto a 15 minutos, con un agente reductor tal como se ha descrito anteriormente. De acuerdo con una realización particular, el agente reductor es un agente de tipo tiol o borohidruro tal como se ha descrito anteriormente.

15 Una realización particular de la invención se refiere a un procedimiento en el que el colorante fluorescente hemicianina estirilo de fórmula **(I)** o **(II)** puede aplicarse directamente el cabello sin reductores, sin pre o post-tratamientos reductores.

20 Un tratamiento con un agente oxidante también puede estar eventualmente asociado. Podrá utilizarse cualquier tipo de agente oxidante convencional en el ámbito. De este modo, éste puede seleccionarse entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, así como enzimas entre las cuales pueden mencionarse peroxidases, óxido-reductasas con 2 electrones tales como uricasas y oxigenasas con 4 electrones como lacasas. La utilización del peróxido de hidrógeno es particularmente preferida. La duración de dicho tratamiento está comprendida entre 1 segundo y 40 minutos, preferiblemente entre 15 segundos y 15 minutos.

25 La aplicación de la composición colorante de acuerdo con la invención se realiza generalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, ésta puede realizarse a temperaturas que varían entre 20 y 180°C.

30 La invención también tiene por objeto un dispositivo con varios compartimentos o "kit" de tinte en el que un primer compartimento contiene una composición colorante que comprende al menos un colorante fluorescente hemicianina estirilo de fórmula **(I)** o **(II)** y un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir las funciones disulfuro de las materias de queratina y/o del colorante fluorescente hemicianina estirilo disulfuro de fórmula **(I)** o **(II)**.

35 Uno de estos compartimentos puede contener, además, uno o más colorantes adicionales de tipo colorante directo o colorante de oxidación.

40 La invención también se refiere a un dispositivo con varios compartimentos, en el que un primer compartimento contiene una composición colorante que comprende al menos un colorante fluorescente hemicianina estirilo de fórmula **(I)** o **(II)**; un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir el puente disulfuro de las materias de queratina y/o del colorante fluorescente hemicianina estirilo disulfuro de fórmula **(I)** o **(II)**; un tercer compartimento contiene un agente oxidante.

45 Como alternativa, el dispositivo de tinte contiene un primer compartimento que contiene una composición colorante que comprende al menos un colorante fluorescente hemicianina estirilo tiol protegido de fórmula **(I)** o **(II)** con m y n valiendo 1, un segundo compartimento que contiene un agente capaz de desproteger al tiol protegido para liberar el tiol, y eventualmente un tercer compartimento que comprende un agente oxidante.

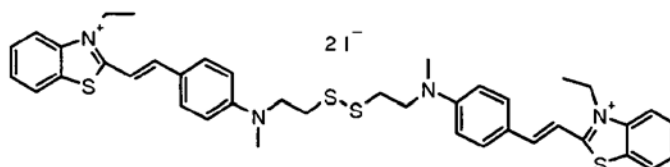
50 Cada uno de los dispositivos mencionados anteriormente puede estar equipado con un medio que permita suministrar al cabello la mezcla deseada, por ejemplo tal como los dispositivos descritos en la patente FR2 586 913.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin presentar, sin embargo, un carácter limitante. Los colorantes de los ejemplos que comprende han sido caracterizados completamente mediante los métodos espectroscópicos y espectrométricos convencionales.

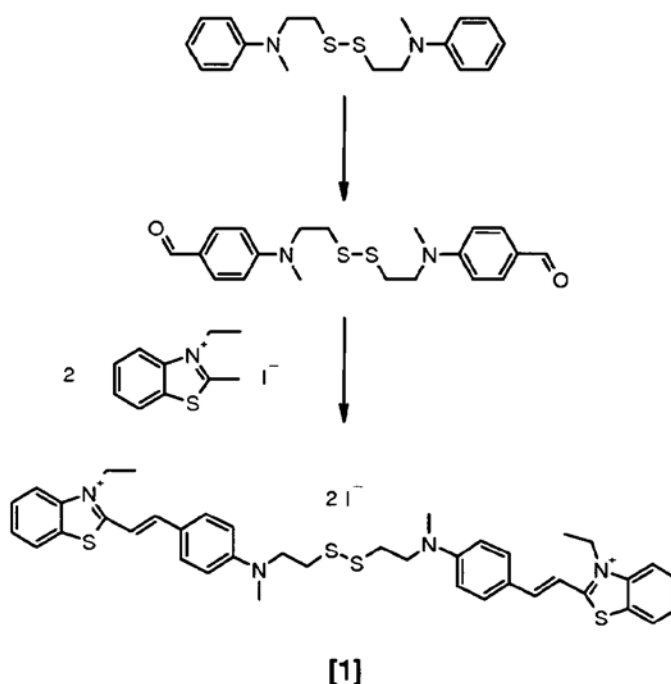
Ejemplos

Ejemplos de síntesis

5 **Ejemplo 1:** Síntesis de yoduro de 2,2'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenileneteno-2,1-diil]}bis(3-etil-1,3-benzotiazol-3-io) [1]



Esquema de síntesis:

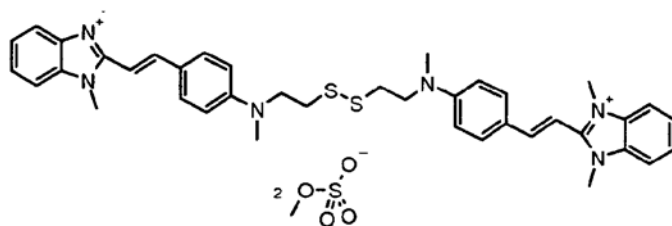


10

Modo operatorio:

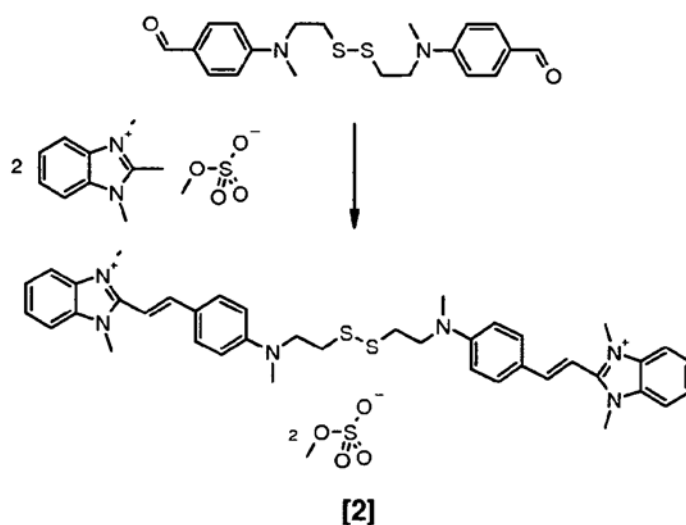
15 **Etap 1:** 4,4'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)]}dibenzaldehído 82,3 g de oxocloruro de fósforo se añaden a 500 ml de DMF a 0°C. Después de 30 minutos de agitación a 0°C, una solución de 47 g de N,N'-
(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(N-metilanimilina) se añade gota a gota. La mezcla se agita 90 minutos a 0°C y a
20 continuación 75 minutos a 10°C y 105 minutos a 40°C. A continuación se vierte sobre 2,5 l de agua helada, se añaden 700 ml de sosa 5 N. El precipitado amarillo obtenido se filtra sobre celite, se disuelve en 200 ml de diclorometano y la solución obtenida se lava con 200 ml de solución acuosa saturada en cloruro de sodio. Después
del secado sobre sulfato de magnesio y evaporación del diclorometano, el residuo amarillo (80 g) se purifica mediante cromatografía en gel de sílice. Después del secado, se recoge un polvo amarillo claro. Los análisis muestran que el producto está conforme a la estructura esperada. **Etap 2:** yoduro de 2,2'-
25 {disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenileneteno-2,1-diil]}bis(3-etil-1,3-benzotiazol-3-io) [1] 1,9 g de yoduro de N-etil benzotiazolio en solución en 2 ml de diclorometano se añaden a 1,2 g de 4,4'-{disulfanodiilbis[etano-
2,1-diil(metilimino)]}dibenzaldehído en suspensión en 9 ml de etanol a 79°C. La mezcla se mantiene a reflujo, en agitación durante 72 h. Después de la refrigeración, la sustancia violeta se filtra. Después del secado, se recogen 1,5 g de polvo negro. Los análisis indican que el producto está conforme al compuesto [1] y es puro. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-d₄) - 1,42 (t, 6 H), 3,04 (t, 4 H), 3,13 (s, 6 H), 3,82 (t, 4 H), 4,84 (c, 4 H), 6,90 (d, 4 H), 7,64 (d, 2 H), 7,68 (dd, 2 H), 7,78 (dd, 2 H), 7,95 (d, 4 H), 8,08 (d, 2 H), 8,15 (d, 2 H), 8,30 (d, 2 H).

Ejemplo 2: Síntesis de dimetilsulfato de 2-(2-{4-[[2-({2-({4-[2-(1,3-dimetil-1H-bencimidazol-3-io-2-il)vinil]fenil}(metil)amino]etil)disulfanil)etil](metil)amino]fenil}vinil)-1,3-dimetil-1H-3,1-bencimidazol-3-io) [2]



Esquema de síntesis:

5

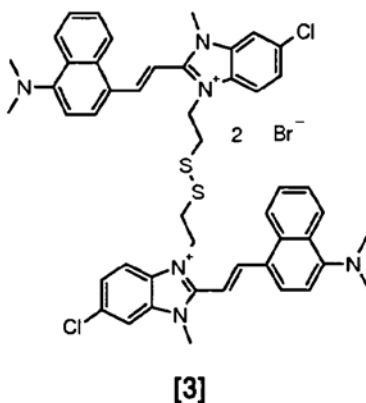


Modo operatorio:

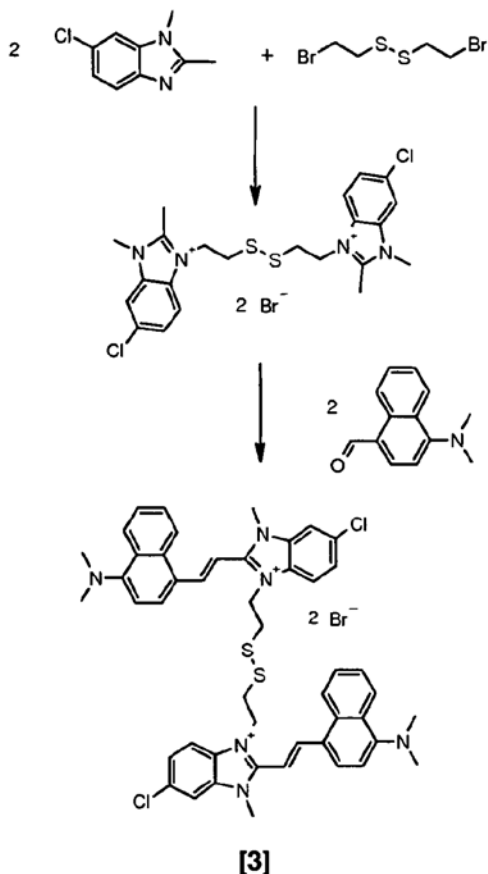
- 10 **Síntesis de dimetilsulfato de 2-(2-{4-[[2-({2-({4-[2-(1,3-dimetil-1H-bencimidazol-3-io-2-il)vinil]fenil}(metil)amino]etil)disulfanil)etil](metil)amino]fenil}vinil)-1,3-dimetil-1H-3,1-bencimidazol-3-io) [2]**
 0,5 g de metilsulfato de 1,2,3-trimetil-1H-bencimidazol-3-io en solución en 2 ml de diclorometano se añaden a 0,36 g de 4,4'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)]}dibenzaldehído en suspensión en 8 ml de etanol a 79°C y 0,15 ml de pirrolidina. La mezcla se mantiene a 80°, en agitación durante 7 h. Después de la refrigeración, la suspensión se
 15 vierte sobre 25 ml de acetato de etilo frío. El precipitado obtenido se filtra, se lava con acetato de etilo y se seca. Se recogen 0,3 g de polvo naranja. Los análisis indican que el producto está conforme al compuesto [2].

Ejemplo 3: Síntesis de dibromuro de 3,3'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(6-cloro-2-{2-[4-(dimetilamino)-1-naftil]vinil}-1-metil-1H-bencimidazol-3-io) [3]

20



Esquema de síntesis:

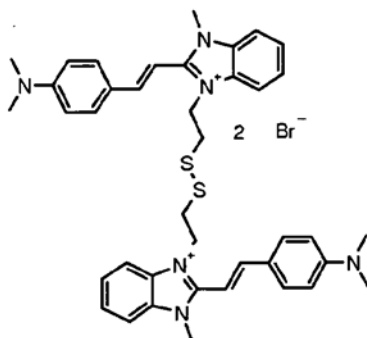
5 **Modo operatorio:**

Etapa 1: síntesis de dibromuro de 3,3'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(6-cloro-1,2-dimetil-1H-bencimidazol-3-io) 142 mg de cloro-1,2-dimetilbencimidazol, 100 mg de bis(2-bromoetil) disulfuro y 54 mg de yoduro de sodio y 0,4 ml de propionitrilo se agitan a 100°C durante 17 h. Después de la refrigeración, filtración y lavados con 5 veces 5 ml de acetonitrilo, se recogen 125 mg de polvo gris. Los análisis muestran que el producto está conforme a la estructura esperada.

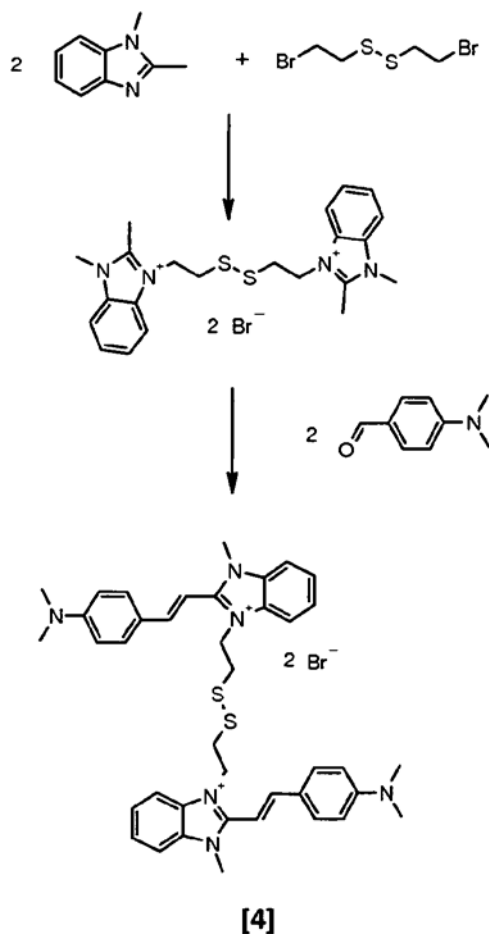
10

Etapa 2: síntesis de dibromuro de 3,3'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(6-cloro-2-{2-[4-(dimetilamino)-1-naftil]vinil}-1-metil-1H-bencimidazol-3-io) 600 mg de dibromuro de 3,3'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(6-cloro-1,2-dimetil-1H-bencimidazol-3-io), 370 mg de 4-dimetilaminonaftaldehído, 6 ml de metanol y 42 µl de piperidina se agitan a temperatura ambiente durante 24 h. La mezcla obtenida se vierte gota a gota en 200 ml de éter etílico. Después de la filtración y el secado, se recogen 400 mg de sólido naranja. Los análisis muestran que el producto está conforme a la estructura esperada [3].

15

Ejemplo 4: Síntesis de dibromuro de 3,3'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-{2-[4-(dimetilamino)fenil]vinil}-1-metil-1H-bencimidazol-3-io) [4]**Esquema de síntesis:**

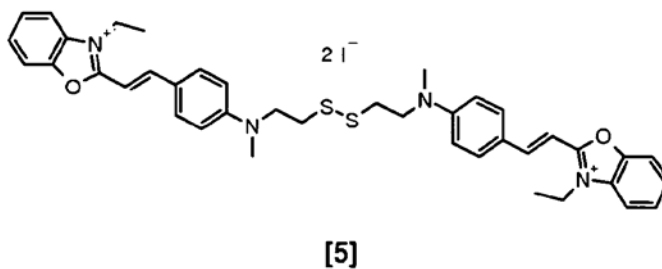
5

**Modo operatorio:**

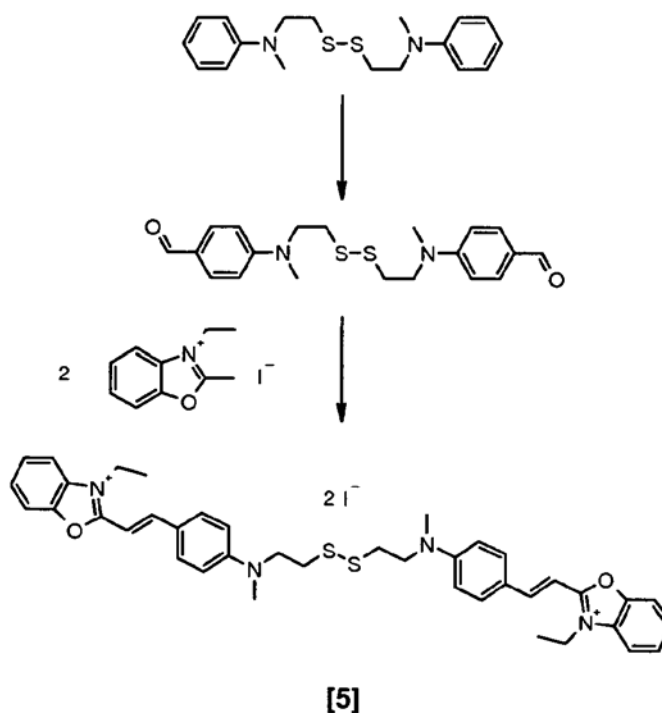
- 10 **Etapla 1: síntesis de dibromuro de 3,3'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(1,2-dimetil-1H-bencimidazol-3-io)** 2,4 g de 1,2-dimetilbencimidazol, 2,1 g de bis(2-bromoetil) disulfuro y 6 ml de propionitrilo se agitan a 100°C en un reactor estanco de 20 ml durante 8 h. Después de la refrigeración, filtración, lavados con 3 veces 10 ml y secado al vacío, se recogen 2,2 g de sólido beige. Los análisis muestran que el producto está conforme a la estructura esperada.
- 15 **Etapla 2: Síntesis de dibromuro de 3,3'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-{2-[4-(dimetilamino)fenil]vinil}-1-metil-1H-bencimidazol-3-io)** 1,3 g de dibromuro de 3,3'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(1,2-dimetil-1H-bencimidazol-3-io), 1 g de 4-dimetilaminobenzaldehído, 26 ml de metanol y 500 µl de piperidina se agitan a 60°C

durante 1 h 30 minutos. Se añaden 350 μ l de piperidina y la agitación se mantiene durante 2 h 30 minutos. Después de la refrigeración, el precipitado naranja obtenido se filtra, se lava con 3 veces 5 ml de metanol a 4°C. El sólido recogido se amasa en etanol caliente, con ultrasonidos. La mezcla se enfría, se filtra y se seca. Se obtienen 450 mg de polvo rojo anaranjado. Los análisis muestran que el producto es puro y conforme a la estructura esperada [4].

5 **Ejemplo 5: Síntesis de diyoduro de 2,2'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenileneteno-2,1-diil]}bis(3-etil-1,3-benzoxazol-3-io) [5]**



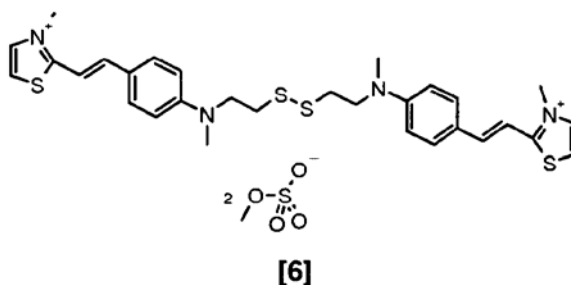
10 **Esquema de síntesis:**



15 **Modo operatorio:**

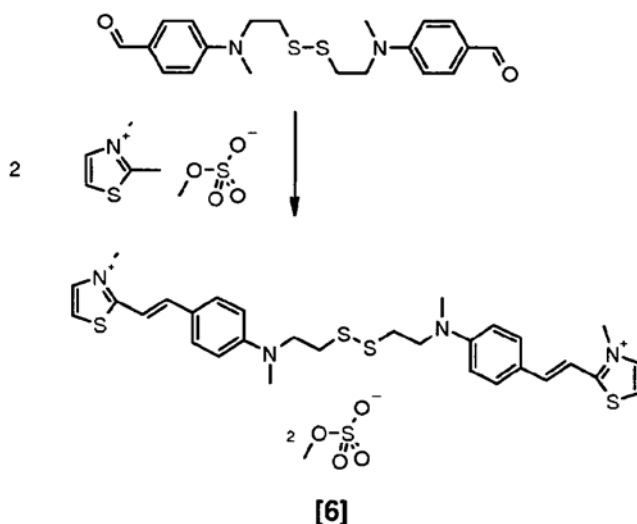
6,56 g de yoduro de 3-etil-2-metil-1,3-benzoxazol-3-io en solución en 12 ml de mezcla de isopropanol/N-metilpirrolidinona 60:40 se añaden a 4,16 g de 4,4'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)]}dibenzaldehído dispersados en 8 ml de mezcla de isopropanol/N-metilpirrolidinona 60:40. La mezcla se agita a 80°C durante 27 h. Después de la refrigeración, la solución se vierte sobre 200 ml de acetato de etilo. El precipitado se filtra, se lava tres veces con 150 ml de acetato de etilo y se seca. Se recogen 6,83 g de polvo rojo. Los análisis muestran que el producto está conforme a la estructura esperada [5].

Ejemplo 6: Síntesis de dimetilsulfato de 2,2'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenileneteno-2,1-diil]}bis(3-metil-1,3-tiazol-3-io) [6]



5

Esquema de síntesis:



10 **Modo operatorio:**

Síntesis de dimetilsulfato 2,2'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenileneteno-2,1-diil]}bis(3-metil-1,3-tiazol-3-io) [6] 1,66 g de metilsulfato de 2,3-dimetil-tiazolio en solución en 2 ml de mezcla de isopropanol/N-metilpirrolidinona 60:40 se añaden a 1,43 g de 4,4'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)]}dibenzaldehído en suspensión en 5 ml de mezcla de isopropanol/N-metilpirrolidinona 60:40 y 0,56 ml de pirrolidina. La mezcla se mantiene a 50°C, en agitación durante 7 h, en argón protegida de la luz. Después de la refrigeración, la suspensión se vierte sobre 25 ml de acetato de etilo frío. El precipitado obtenido se filtra, se lava con acetato de etilo y se seca.

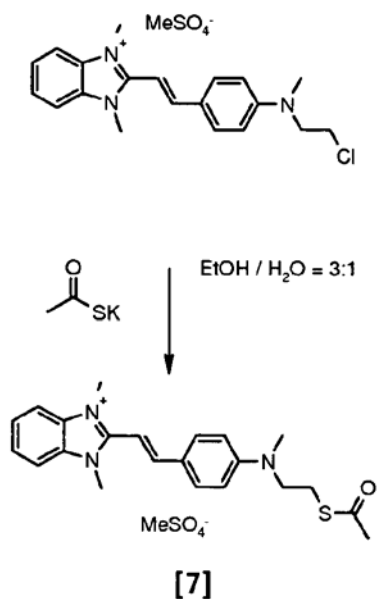
15

Ejemplo 7 - Síntesis de mesilato de 2-[2-(4-{[2-(acetilsulfanil)-etil](metil)amino}-fenil)etenil]-1,3-dimetil-1H-bencimidazol-3-io [7]

20



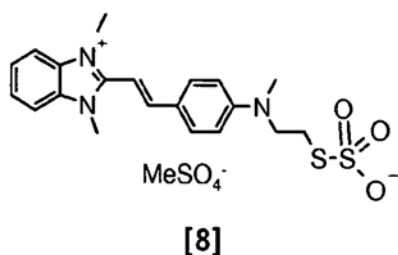
Esquema de síntesis:

5 **Modo operatorio:**

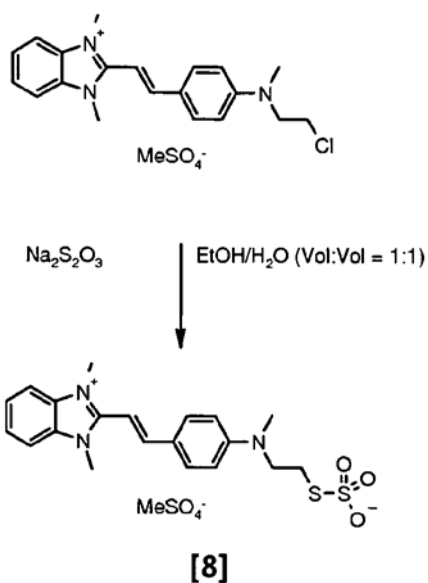
Una mezcla de de mesilato de 2-[2-{4-[(2-cloroetil)(metil)-amino]fenil}-etenil]-1,3-dimetil-1H-benzimidazol-3-io (1,6 g, 3,5 mmoles), de tioacetato de potasio (0,6 g, 5,3 mmoles) en 12 ml de etanol y de 4 ml de agua se calienta a reflujo durante 12 h. Después de la refrigeración, los disolventes se evaporan al vacío. El residuo se cromatografía sobre

10 alúmina, se eluye con una mezcla de de diclorometano:metanol (500:3) para llegar a 0,8 g de producto bruto. A continuación el producto bruto se purifica mediante recristalización en una mezcla de de 2-propanol y acetato de etilo para conducir a 0,7 g de polvo naranja. Los análisis están de acuerdo con la estructura esperada del compuesto **[7]** e indican una relación E/Z de 69/31.

15 **Ejemplo 8:** síntesis de tiosulfato de S-{2-[[4-[2-(1,3-dimetil-1H-benzimidazol-3-io-2-il)etenil]fenil](metil)amino]-etilo} **[8]**



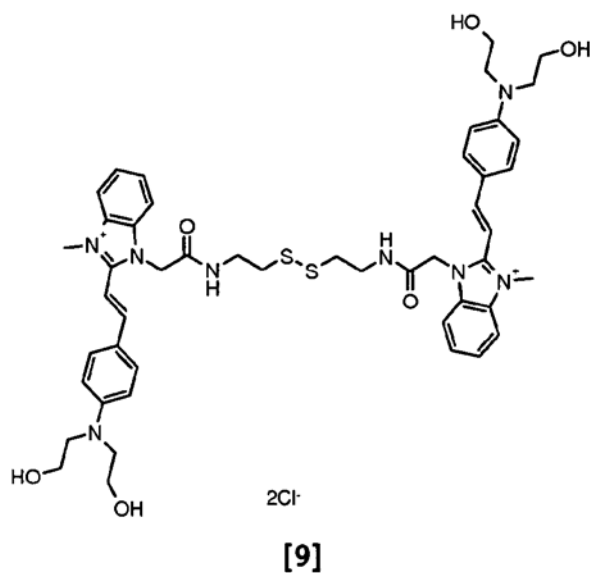
Esquema de síntesis:



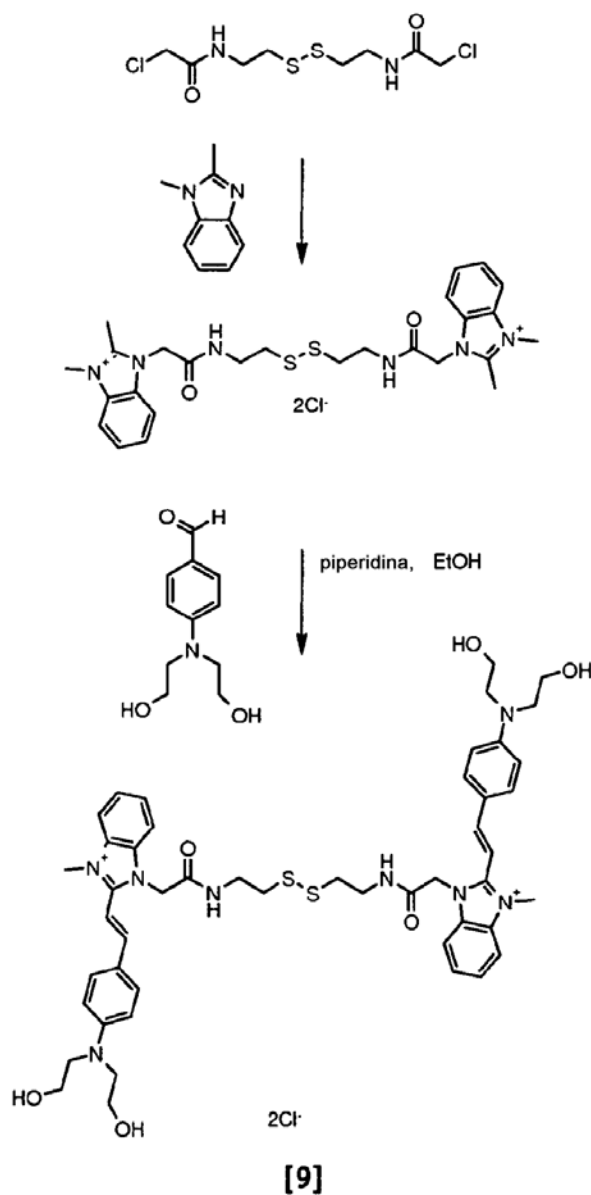
Modo operativo:

- 5 A una solución en agitación de mesilato de 2-[2-[4-[(2-cloroetil)(metil)-amino]fenil]-etenil]-1,3-dimetil-1 H-benzimidazol-3-io (1,0 g, 2,2 mmoles) en 10 ml de etanol y 10 ml de agua, se le añaden 1,4 g (8,9 mmoles) de tiosulfato de sodio. La mezcla se calentó a reflujo durante 48 h. El sólido resultante se recoge por filtración y se lava 3 veces con agua y 2 veces en etanol. El residuo se seca a continuación para conducir a 0,9 g de polvo naranja-amarillo. Los análisis están de acuerdo con la estructura del compuesto [8].
- 10

Ejemplo 9: síntesis de cloruro de 1,1'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]]bis{2-[2-[4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil]etenil]-3-metil-1H-benzimidazol-3-io} [9]

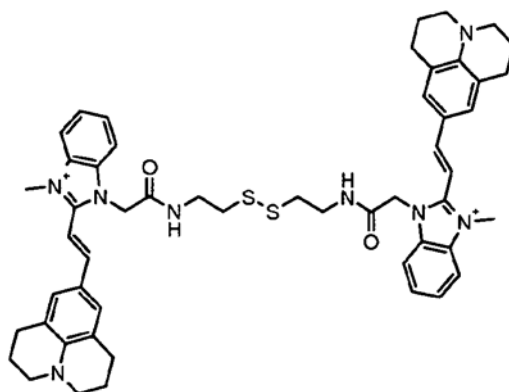


Modo operatorio:



- 5 **Etapa 1: síntesis de cloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxo-etano-2,1-diil)]}bis(2,3-dimetil-1H-benzimidazol-3-io)** Una mezcla de 1,2-dimetil-1H-benzimidazol (2,93 g, 20 mmoles) y N,N'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-cloroacetamida) (1,53 g, 5 mmoles) en 20 ml de acetonitrilo se calienta a reflujo durante 24 h. Después de la refrigeración, el sólido blanco resultante se recoge y se lava con acetato de etilo y diclorometano para llegar a 1,94 g de polvo blanco. Los análisis están de acuerdo con la estructura esperada.
- 10 **Etapa 2: síntesis de cloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]}bis(2-[2-{4-[bis(2-hidroxi-etil)-amino]fenil}etenil]-3-metil-1H-benzimidazol-3-io) [9]** A una solución en agitación de 4-[bis(2-hidroxi-etil)-amino]benzaldehído (1,7 g, 8,1 mmoles) y de cloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]}bis(2,3-dimetil-1H-benzimidazol-3-io) (1,2 g, 2 mmoles) en 35 ml de etanol, se le añaden 0,5 ml de piperidina como catalizador. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 7 h. Después de la refrigeración, el sólido naranja resultante se recoge por filtración y a continuación se lava con diclorometano y metanol. El residuo seco se obtiene, 1,6 g, en forma de sólido naranja. Los análisis están de acuerdo con la estructura del compuesto [9].
- 15

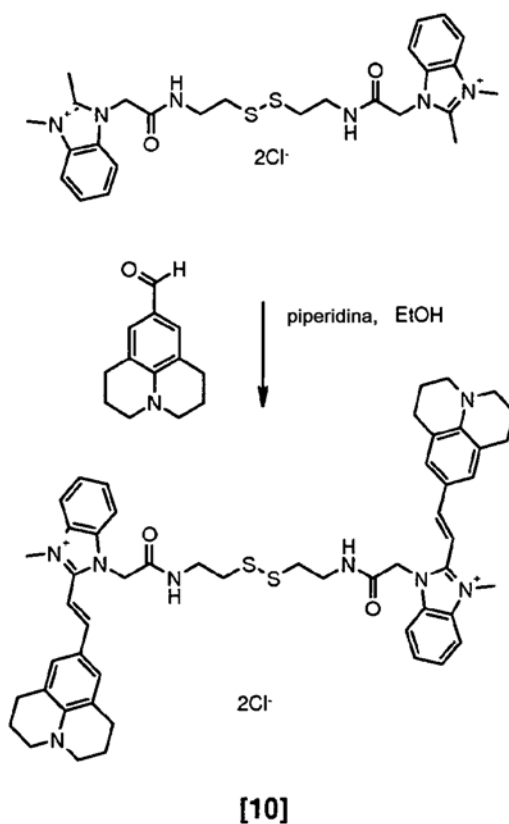
Ejemplo 10: síntesis de cloruro de 1,1'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]]bis[3-metil-2-[2-(2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolin-9-il)etenil]-1H-bencimidazol-3-io} [10]



2Cl⁻
[10]

5

Modo operatorio:



[10]

- 10 A una solución de 2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolin-9-carbaldehído (julolidin carboxialdehído, 12,01 10 mmoles) y de cloruro de 1,1'-[disulfano-diilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]]bis(2,3-dimetil-1H-bencimidazol-3-io) (1,49 g, 2,5 mmoles) en 15 ml de acetonitrilo etanol, se le añaden 0,2 ml de piperidina como catalizador. La mezcla de reacción se calienta a reflujo 24 h. Después de la refrigeración, el sólido resultante se recoge por filtración y a continuación se lava con 3 veces de acetonitrilo para conducir a 1,45 g de sólido rojo. Los análisis (1 H RMN, 13C RMN y EM) están de acuerdo con la estructura [10].
- 15

EJEMPLOS DE COLORACIÓN**Ejemplo 1: Procedimiento de coloración - compuestos [1], [2] y [4]**

5 Preparación de una composición A

Colorante disulfuro de [1] [2] o [4]	5,10 ⁻⁴ % en moles
Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 60E	6 g
Hidroxietilcelulosa	0,7 g
Alquilpoliglucósido en solución acuosa al 65%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 del empleo, se mezclan las composiciones A (22,5 ml) y B (2,5 ml), y a continuación se aplica la mezcla obtenida sobre dos mechones de 1 g de cabello blanco (BN), dos mechones de 1 g de cabello con la permanente (BP) y un mechón de 1 g de cabello oscuro (altura de tono 4) durante 20 minutos a temperatura ambiente (a los mechones se les da la vuelta y se impregnan de nuevo después de 10 minutos).

15

Después de aclarado con agua corriente, un lavado con champú y un nuevo aclarado seguido de secado, se observa un aclaramiento del cabello oscuro tratado de este modo: el mechón de altura de tono 4 se vuelve visualmente más claro que mechones de control no tratados. Los mechones de cabello blanco se tiñen con matices intensos.

20

Observaciones visuales

Durante el aclarado y los lavados con champú de los ejemplos [1], [2] y [4] no hay corrimiento del color visible, la espuma de los champús y las aguas de aclarado no están prácticamente teñidas.

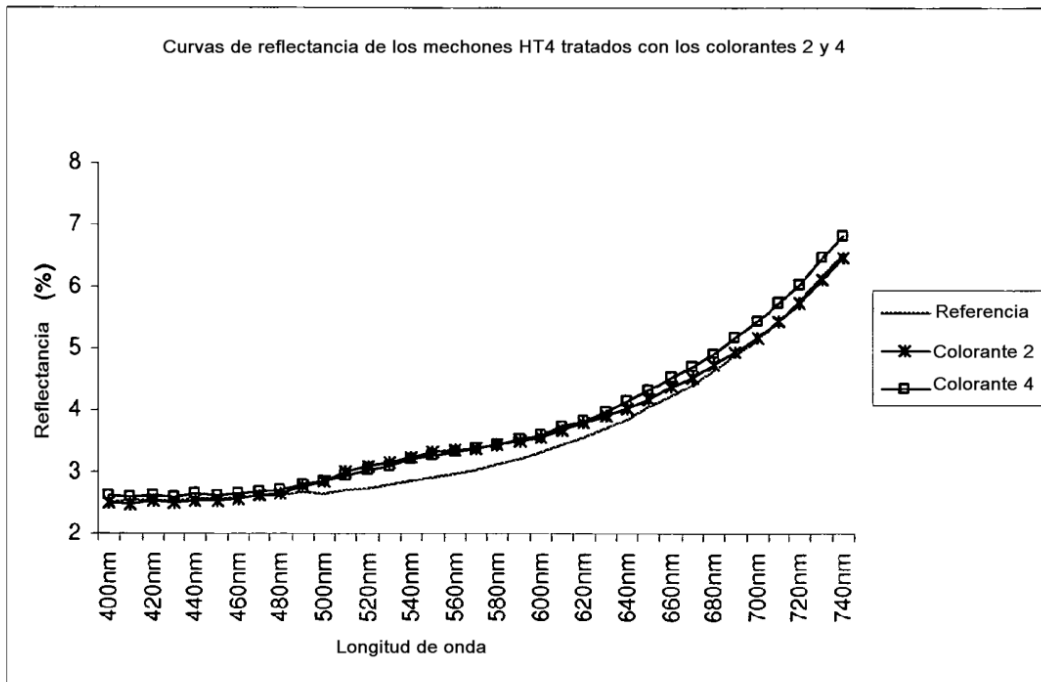
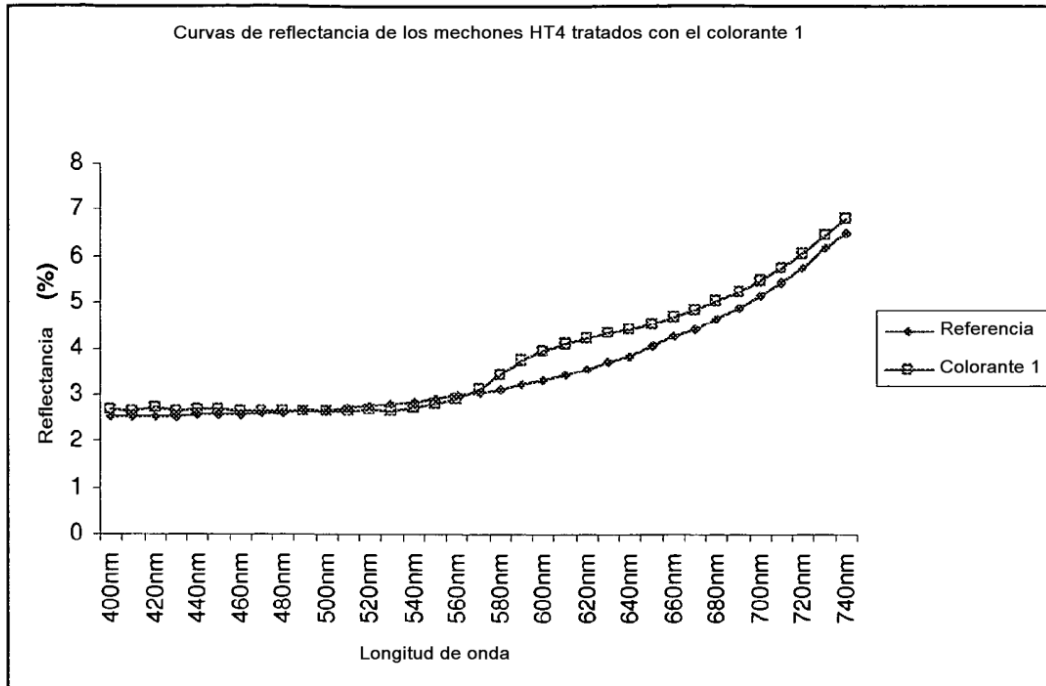
25

El color observado se mantiene y el efecto de aclaramiento sigue siendo visible en el cabello lavado con champú.

Resultados de reflectancia:

30 El rendimiento de aclaramiento de las composiciones de acuerdo con la invención se ha expresado en función de la reflectancia del cabello. Estas reflectancias se comparan con la reflectancia de un mechón de cabello no tratado de altura de tono HT4.

35 La reflectancia se mide por medio de un aparato espectrofotocolorímetro KONIKA-MINOLTA ®, CM 3600d y después de la irradiación del cabello con una luz visible en la gama de longitudes de onda que varían entre 400 y 700 nanómetros.



Se constata en primer lugar que la reflectancia de un mechón de cabello tratado con una composición de acuerdo con la invención es superior a la del cabello no tratado. Más particularmente, la reflectancia de los mechones tratados con el colorante [1] es netamente superior a la del mechón de referencia en el intervalo de longitudes de onda superior a 560 nm. Para los colorantes [2] y [4], la reflectancia es superior en un intervalo de longitud de onda más amplio, desde 500 nm. Los mechones tratados mediante estos tres compuestos aparecen, por lo tanto, más claros.

10 Resultados en el sistema L*a*b*:

El color de los mechones se evaluó en el sistema L*a*b* por medio de un espectrocólorímetro CM 3600D MINOLTA

Ⓜ, (Illuminant D65).

5 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 es el color. A la inversa, cuanto menor sea el valor de L^* , más oscuro o muy intenso es el color. Cuanto más elevado sea el valor de a^* más rojo es el matiz y cuanto más elevado sea el valor de b^* , más amarillo es el matiz.

10 La variación de la coloración entre los mechones de cabello HT4, coloreados y lavados se mide mediante (ΔE) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos antes de la coloración y L_0^* , a_0^* y b_0^* representan los valores medidos antes de la coloración (o lavado con champú).

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

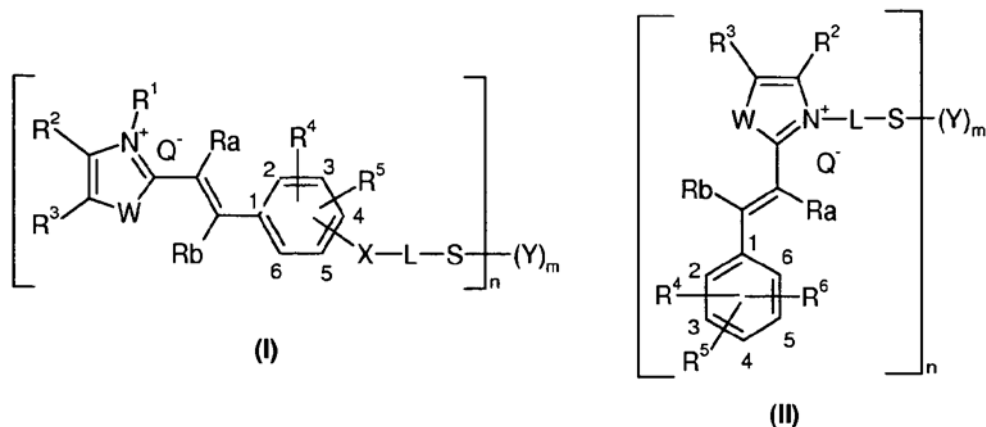
Compuesto	$L^*(D65)$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$	$dE^*ab(D65)$
Referencia HT4	20	2,69	3,02	-----
Compuesto 1	20,48	5,63	3,21	2,98
Compuesto 2	21,14	1,6	4,96	2,49

	$L^*(D65)$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$	$dE^*ab(D65)$
Referencia	60,45	1,49	16,08	-----
Compuesto 1	39,51	41,71	6,64	46,32
Compuesto 2	60,53	7,75	65,3	49,62
Compuesto 4	59,29	7,43	54,55	38,95

20 Los valores presentados en las tablas anteriores muestran el efecto observable de la coloración obtenida incluso sobre cabello oscuro (HT4) y una coloración muy intensa sobre cabello blanco.

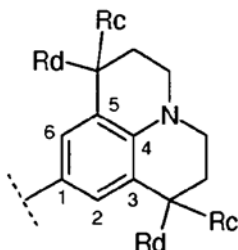
REIVINDICACIONES

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



5 sus sales de ácido orgánico o mineral, isómeros ópticos, isómeros geométricos, y los disolventes tales como hidratos; **fórmulas (I) o (II)** en las que:

- **n** representa 1 ó 2;
- **m** representa 0 ó 1;
- 10 ➤ **Ra** y **Rb**, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄;
- **R¹** representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), eventualmente sustituido por un grupo seleccionado entre halógeno, alcoxi de C₁-C₄, (di)alquilamino de C₁-C₄, fenilo, toliilo y metoxifenilo;
- o bien **R¹** y **Ra** forman conjuntamente una cadena alquilenilo (C₃-C₆) o una cadena alquenilenilo (C₃-C₇);
- **R²** y **R³**, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, de halógeno, un grupo alquilo (C₁-C₆) eventualmente sustituido, alcoxi (C₁-C₆), alquiltio (C₁-C₆); o bien **R²** y **R³** forman conjuntamente con los
- 15 átomos de carbono que les portan un anillo benzo eventualmente sustituido;
- **R⁴**, **R⁵** y **R⁶**, iguales o diferentes, representan:
 - un átomo de hidrógeno;
 - un radical alquilo de C₁-C₆, eventualmente sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi de C₁-C₂, (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄, acilamino, amino sustituido por dos radicales alquilo, iguales o diferentes, de C₁-C₄;
 - un átomo de halógeno;
 - un grupo hidroxilo;
 - 20 • un radical alcoxi de C₁-C₂;
 - un radical alquiltio de C₁-C₂;
 - un radical amino;
 - un radical heterocicloalquilo con 5 ó 6 miembros que pueden estar sustituidos por de 1 a 3 grupos iguales o diferentes seleccionados entre hidroxilo, amino, (di)alquilamino e hidroxialquilo de C₁-C₄;
 - un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, iguales o diferentes, de C₁-C₆ eventualmente portadores de al menos:
 - 30 i) un grupo hidroxilo,
 - 35 ii) un grupo amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo de C₁-C₃, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,
 - -N(R)-C(O)-R' en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo de C₁-C₂;
 - un radical carboxílico en forma ácida o salificada;
 - un grupo polihalógenoalquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de halógeno, iguales o diferentes;
 - 40 ➤ o bien dos radicales contiguos R⁴ con R⁵ y/o R⁵ con R⁶ forman conjuntamente con los átomos de carbono que les portan un anillo benzo o un heterociclo fusionado, eventualmente sustituido en el grupo fenilo;
 - o bien R⁴, R⁵ y R⁶ forman conjuntamente con el grupo fenilo de la fórmula (II) un resto tricíclico de tipo julolidina;



con Rc y Rd representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄;

- L representa una cadena hidrocarbonada bivalente de C₁-C₂₀, eventualmente sustituida, eventualmente interrumpida y/o eventualmente terminada en uno u otro de sus extremos i) por uno o más grupos divalentes o sus combinaciones seleccionadas entre: -N(R)-; -N⁺(R)(R⁰)-, An⁻; -O-, -S-, -CO-, -SO₂- con R, R⁰, iguales o diferentes, seleccionado entre un hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, hidroxialquilo, aminoalquilo y An⁻ representando un contraión aniónico o ii) por un heterociclo catiónico o heteroarilo catiónico Het⁺, An⁻, con An⁻ representando un contraión aniónico y Het⁺ representando un heterociclo que comprende de 5 a 10 miembros, saturado o insaturado, o un heteroarilo que comprende de 5 a 10 miembros;
- X representa un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo NR con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);
- Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: N⁺R^αR^βR^γR^δ, An^{m-} o un grupo fosfonio: P⁺R^αR^βR^γR^δ, An^{m-} con R^α, R^β, R^γ y R^δ, iguales o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄) y representando An^{m-} un contraión aniónico; o v) un grupo protector de la función tiol;
- W representa un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo NR' con R' representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄);
- Q⁻ representa un contraión aniónico;

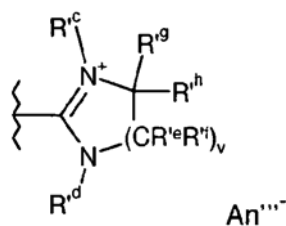
entendiéndose que cuando n vale 2, entonces m vale cero, y cuando n vale 1 entonces m vale 1.

2. Colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que m y n valen 1, e Y representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino.

3. Colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que m y n valen 1 e Y representa un grupo protector.

4. Colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que Y representa un grupo protector seleccionado entre los siguientes radicales:

- alquilcarbonilo (C₁-C₄);
- alquiltiocarbonilo (C₁-C₄);
- alcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- alcoxitiocarbonilo (C₁-C₄);
- alquiltio-tiocarbonilo (C₁-C₄);
- (di) (alquil)aminocarbonilo (C₁-C₄);
- (di) (alquil)aminotiocarbonilo (C₁-C₄);
- arilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxicarbonilo (C₁-C₄);
- (di) (alquil)aminocarbonilo (C₁-C₄);
- (alquil)arilaminocarbonilo (C₁-C₄);
- carboxi;
- SO₃⁻; M⁺ con M⁺ representando un metal alcalino, o bien Q⁻ o An^{m-} de la fórmula (I) o (II) y M⁺ están ausentes;
- arilo eventualmente sustituido;
- heteroarilo eventualmente sustituido;
- heterocicloalquilo eventualmente sustituido, eventualmente catiónico,
- el siguiente grupo:

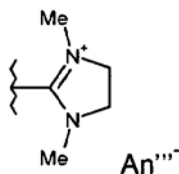


5 en el que R^c , R^d , R^e , R^f , R^g y R^h , iguales o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_4), o bien dos grupos R^g con R^h y/o R^e con R^f forman un grupo oxo o tioxo, o bien R^g con R^e forman conjuntamente un cicloalquilo; y v representa un número entero comprendido de forma inclusiva entre 1 y 3; preferiblemente R^c a R^h representan un átomo de hidrógeno; y An^{m-} representa un contraión;

- isotiuronio;
- $-C(NR^cR^d)=N^+R^eR^f$; An^{m-} con R^c , R^d , R^e y R^f , iguales o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_4); y An^{m-} es tal como se ha definido anteriormente;
- 10 ■ isotiourea;
- $-C(NR^cR^d)=NR^e$; con R^c , R^d y R^e que son tal como se han definido anteriormente;
- (di)arilalquilo (C_1 - C_4) eventualmente sustituido;
- (di)heteroarilalquilo (C_1 - C_4) eventualmente sustituido;
- 15 ■ $CR^1R^2R^3$ con R^1 , R^2 y R^3 iguales o diferentes, representando un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:
 - alquilo (C_1 - C_4);
 - alcoxi (C_1 - C_4);
 - arilo eventualmente sustituido;
 - 20 - heteroarilo eventualmente sustituido;
 - $P(Z^1)R^1R^2R^3$ con R^1 , y R^2 iguales o diferentes representan un grupo hidroxilo, alcoxi o alquilo (C_1 - C_4), R^3 representa un grupo hidroxilo o alcoxi (C_1 - C_4), y Z^1 representa un átomo de oxígeno o de azufre;
- 25 ■ cíclico estéricamente impedido; y
- alcoxialquilo eventualmente sustituido.

5. Colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Y representa un metal alcalino o un grupo protector seleccionado entre:

- 30 ➤ alquilcarbonilo (C_1 - C_4);
- arilcarbonilo;
- alcoxicarbonilo (C_1 - C_4);
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxicarbonilo (C_1 - C_4);
- 35 ➤ (di) (alquil)aminocarbonilo (C_1 - C_4);
- (alquil)arilaminocarbonilo (C_1 - C_4);
- arilo eventualmente sustituido;
- heteroarilo monocíclico catiónico con 5 ó 6 miembros eventualmente sustituido por uno o más grupos alquilo (C_1 - C_4), iguales o diferentes;
- 40 ➤ heteroarilo bicíclico catiónico con de 8 a 11 miembros eventualmente sustituido por uno o más grupos alquilo (C_1 - C_4), iguales o diferentes;
- heterociclo catiónico de la siguiente fórmula:

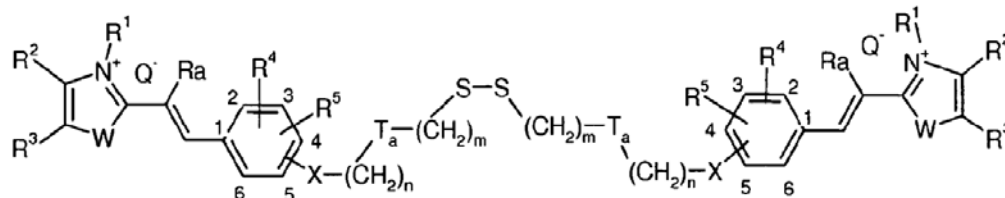


- 45 ➤ isotiuronio;
- $-C(NH_2)=N^+H_2$; An^{m-} ; con An^{m-} representando un contraión aniónico;
- isotiourea;
- $-C(NH_2)=NH$; y
- SO_3^- , M^+ con M^+ representando un metal alcalino, o bien Q^- o An^- de la fórmula (I) o (II) y M^+ están ausentes.

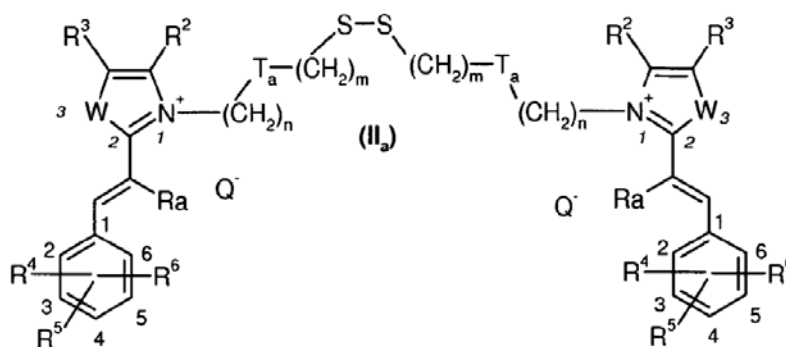
50

6. Colorante fluorescente disulfuro de fórmula (I) o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que $n=2$ y $m=0$.

7. Colorante fluorescente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores de fórmula (Ia), (IIa), (Ib) y (IIb):



(I)

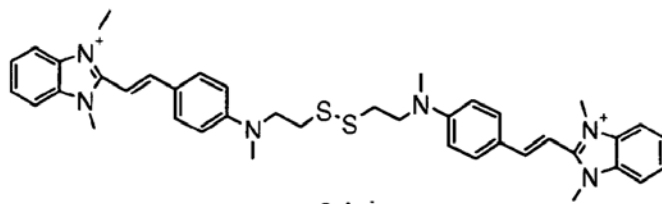


(IIa)

(IIb)

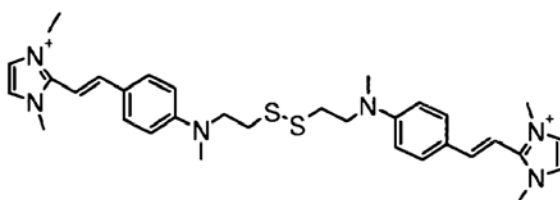
fórmulas (Ia), (IIa), (Ib) y (IIb) en las que:

- **Ra, R¹ a R⁶, B, Y y Q⁻** son tal como en las reivindicaciones 1 a 5;
 - **n y m**, iguales o diferentes, representan un número entero comprendido de forma inclusiva entre 1 y 6 con la suma de $n + m$ que está comprendida de forma inclusiva entre 2 y 4;
 - **X** representa un radical seleccionado entre: -G-, -G'-C(G)- y -C(G)-G'-, con G y G', iguales o diferentes, representando un átomo de oxígeno, de azufre, o NR, con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆);
 - **T_a** representa un enlace covalente σ , un grupo -N(R'_a)-; -N⁺(R'_a)(R'_b)-, An⁻; -C(O)-N(R'_a)- o -N(R'_a)-C(O)-, o un heteroarilo catiónico divalente que comprende de 5 a 7 miembros, con R'_a, R'_b, iguales o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo (C₁-C₄), representando An⁻ un contraión aniónico; particularmente T_a representa -C(O)-N(R'_a)- y -N(R'_a)-C(O)-.
8. Colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, seleccionado entre los siguientes colorantes:



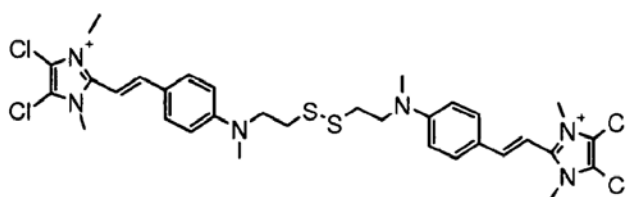
2 An⁻

1



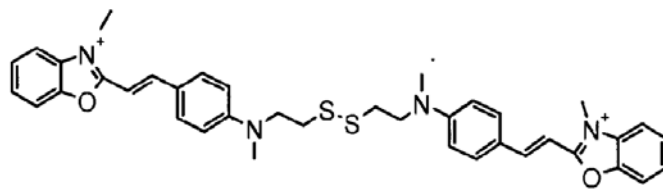
2 An⁻

2



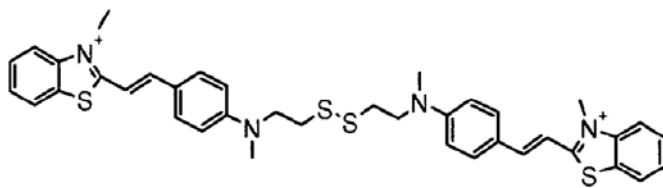
2 An⁻

3



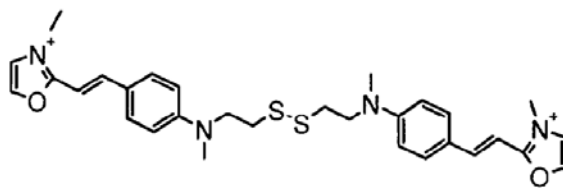
2 An⁻

4



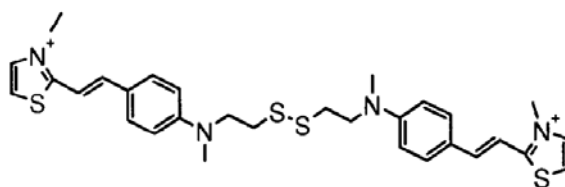
2 An⁻

5



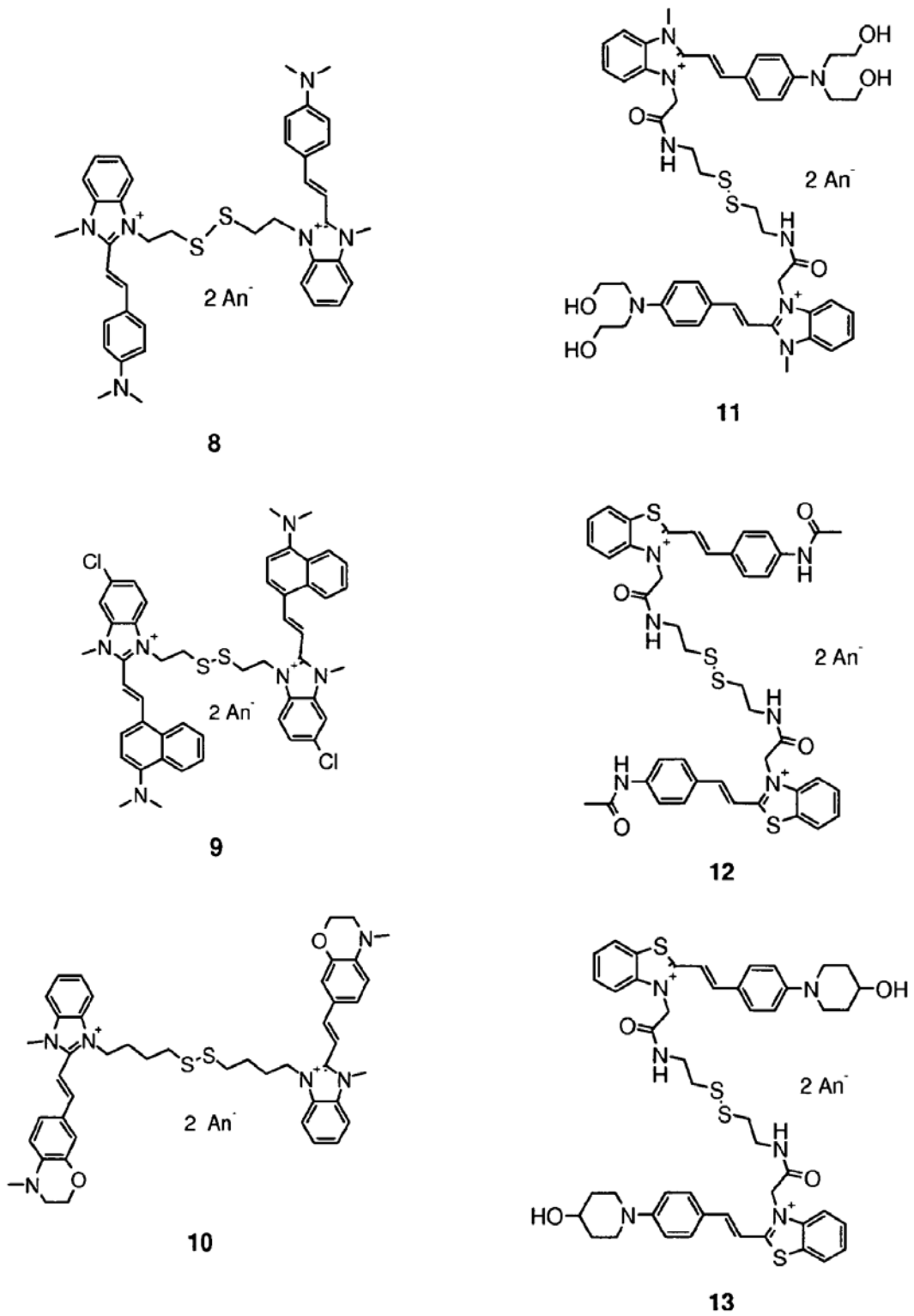
2 An⁻

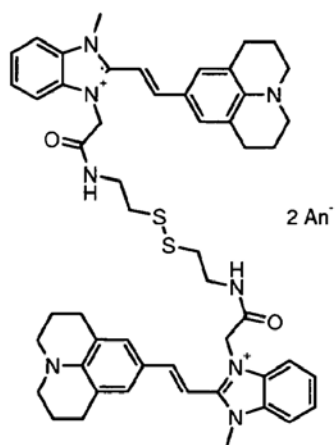
6



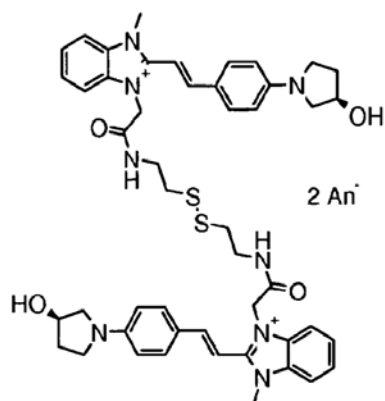
2 An⁻

7

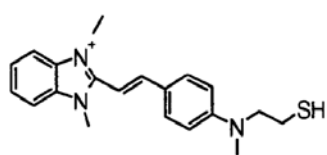




14

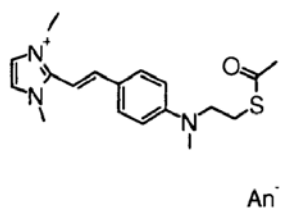


15



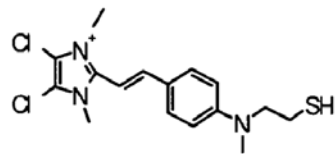
An-

16



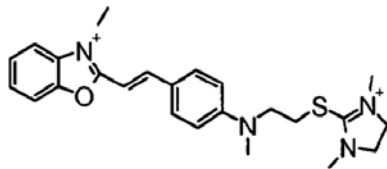
An-

17



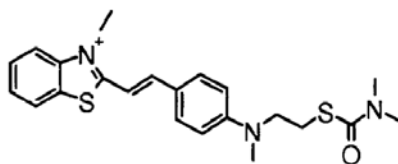
An⁻

18



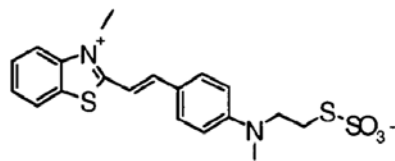
An⁻

19

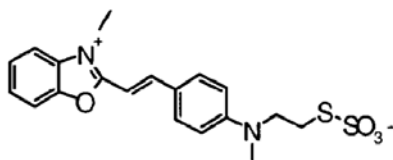


2 An⁻

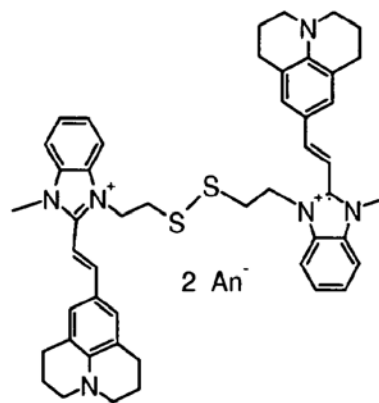
20



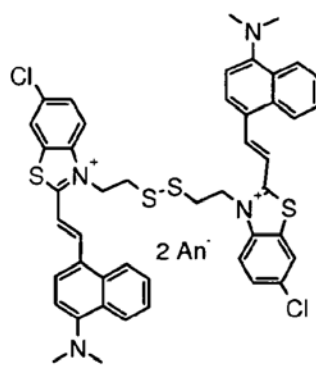
21



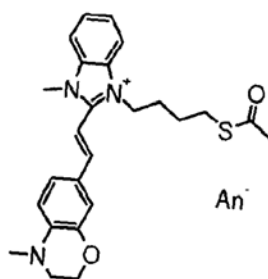
22



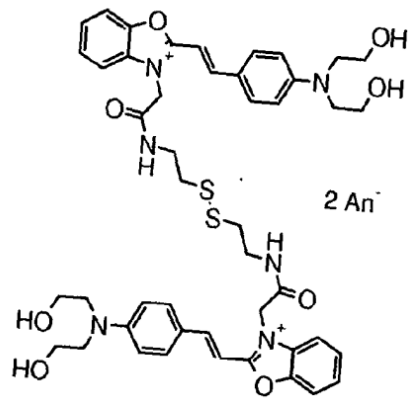
23



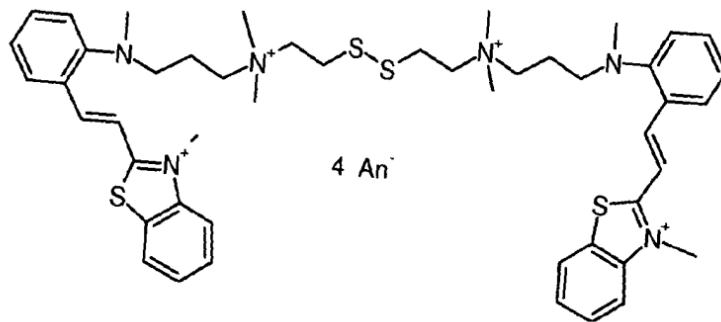
24



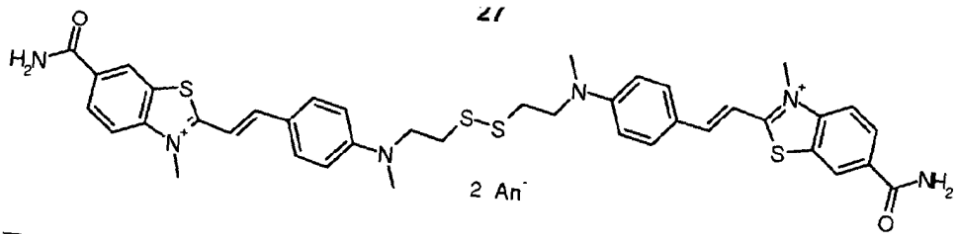
25



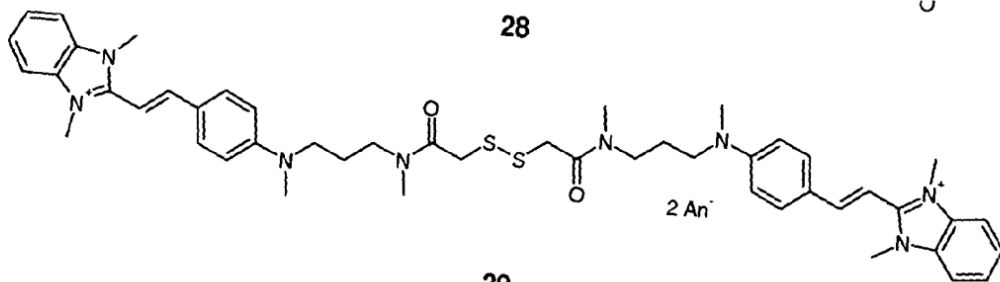
2 An⁺



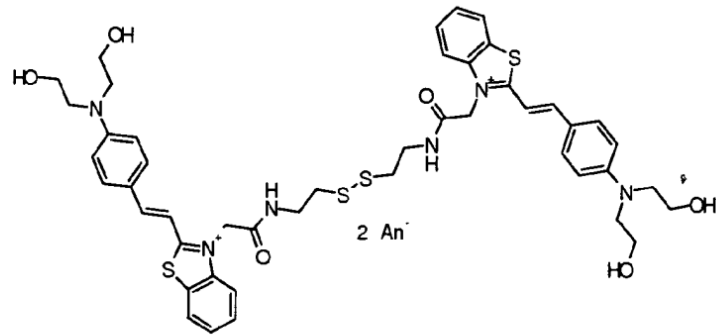
4 An⁺



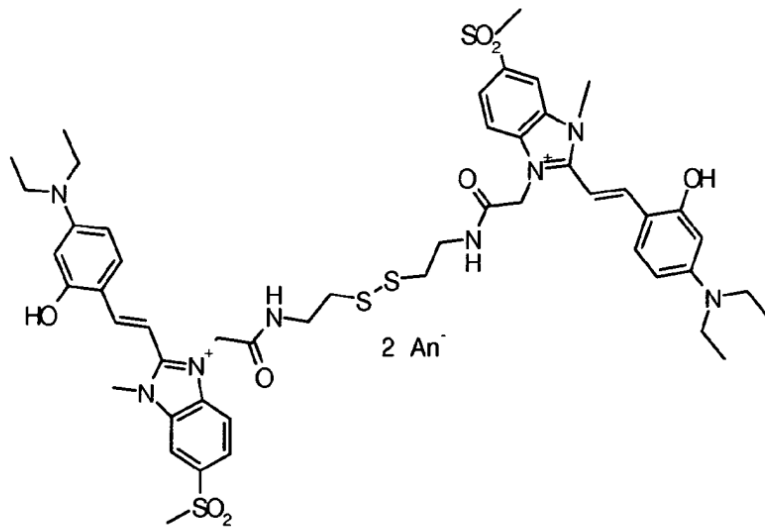
2 An⁺



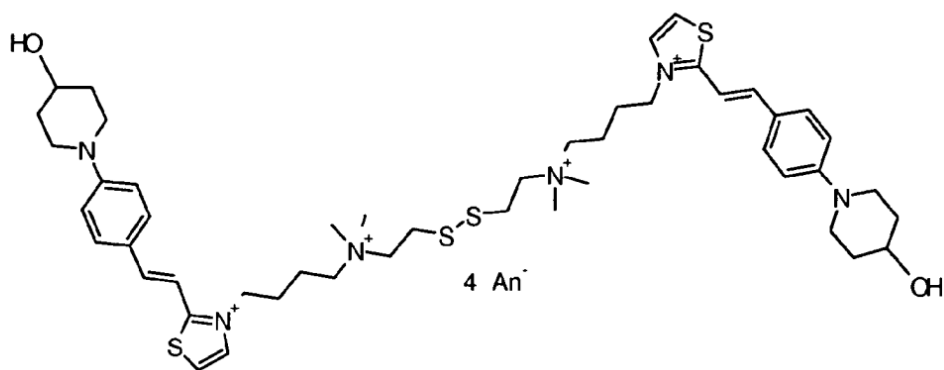
2 An⁺



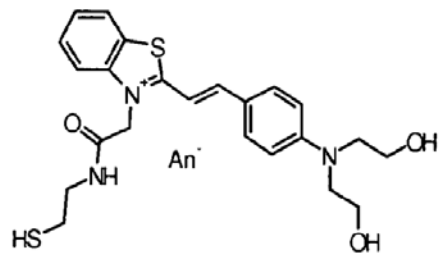
30



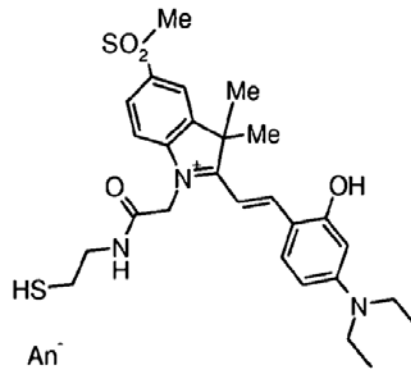
31



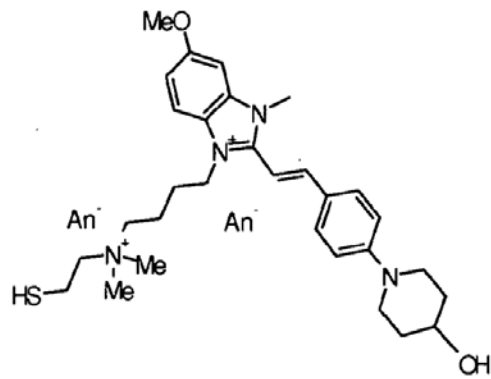
32



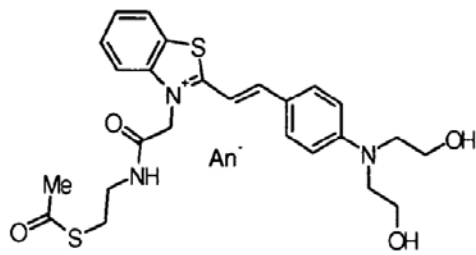
33



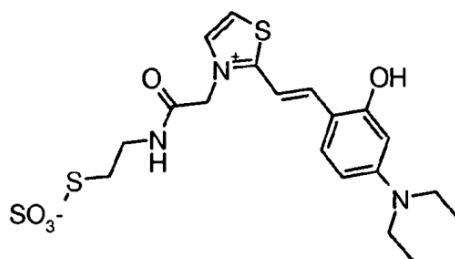
34



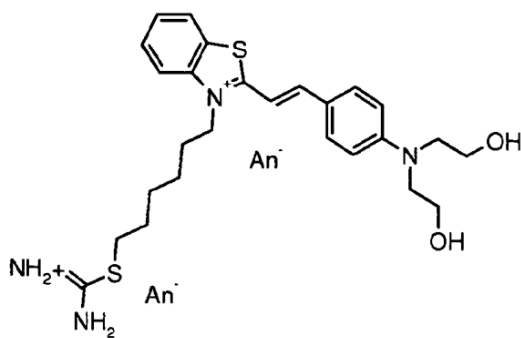
35



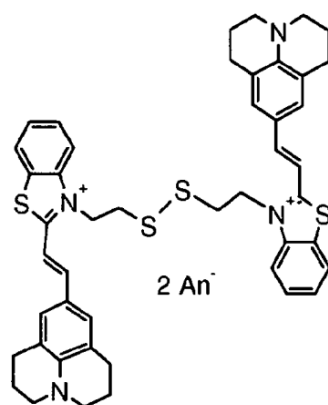
36



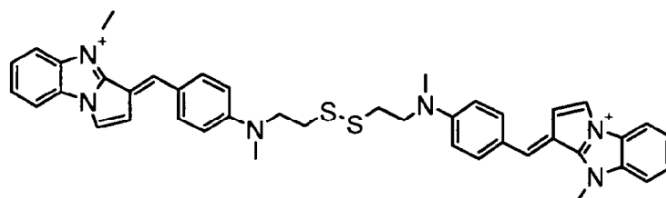
37



38

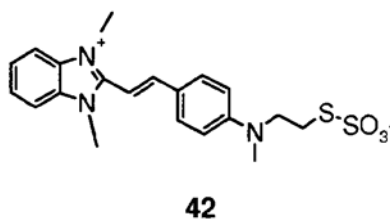
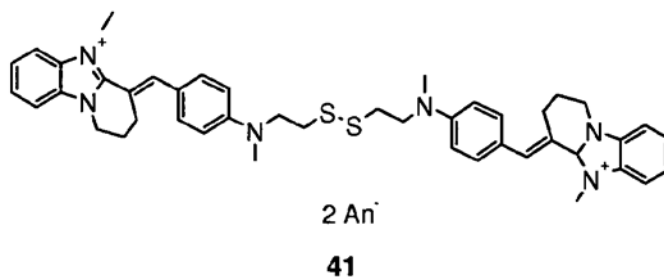


39



2 An⁻

40



con An⁻, iguales o diferentes, representando un contraión aniónico.

- 5 9. Composición colorante que comprende, en un medio cosmético apropiado, un colorante fluorescente de fórmula **(I)** o **(II)** tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 10 10. Procedimiento de coloración de materias de queratina, en el que se aplica sobre las materias una composición colorante apropiada de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende al menos un colorante fluorescente de fórmula **(I)** o **(II)**.
11. Procedimiento de coloración de materias de queratina de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** las materias de queratina son fibras de queratina oscuras que poseen una altura de tono inferior o igual a 6.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, que comprende una etapa suplementaria que consiste en aplicar sobre las fibras de queratina un agente oxidante.
- 20 13. Dispositivo con varios compartimentos, en el que un primer compartimento contiene una composición colorante que comprende un colorante fluorescente de fórmula **(I)** o **(II)** tal como se define en las reivindicaciones 1 a 8 y un segundo compartimento contiene un agente reductor.
- 25 14. Utilización de los colorantes fluorescentes de fórmula **(I)** o **(II)** tal como se definen en las reivindicaciones 1 a 8, para el tinte de fibras de queratina humanas oscuras que poseen particularmente una altura de tono inferior a 6.
15. Utilización de acuerdo con la reivindicación anterior, para el aclaramiento de fibras de queratina oscuras que poseen particularmente una altura de tono inferior a 6.