



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 100**

51 Int. Cl.:  
**C09B 23/14** (2006.01)  
**C09B 49/12** (2006.01)  
**A61Q 5/08** (2006.01)  
**A61Q 5/06** (2006.01)  
**A61K 8/49** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07731815 .2**  
96 Fecha de presentación : **23.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2004757**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Composición de tinción que contiene un colorante fluorescente tiol/disulfuro con grupos aminados y con carga catiónica interna y procedimiento de aclaramiento de las materias queratínicas a partir de este colorante.**

30 Prioridad: **24.03.2006 FR 06 51035**  
**19.04.2006 US 792941 P**  
**05.02.2007 FR 07 53070**  
**09.02.2007 US 900361 P**

73 Titular/es: **L'Oréal**  
**14, rue Royale**  
**75008 Paris, FR**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.07.2011**

72 Inventor/es: **Greaves, Andrew y**  
**Daubresse, Nicolas**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.07.2011**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 363 100 T3

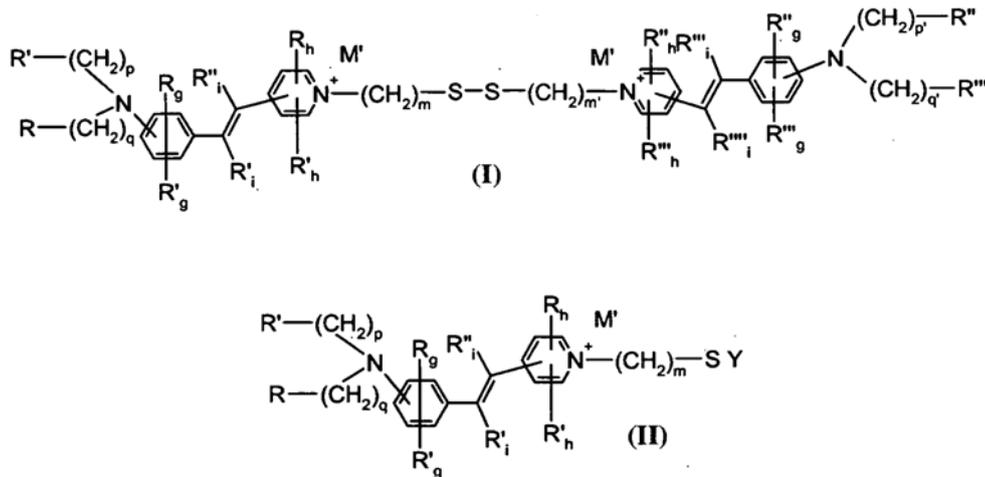
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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**

- 5 Composición de tinción que contiene un colorante fluorescente tiol/disulfuro con grupos aminados y con carga catiónica interna y procedimiento de aclaramiento de las materias queratínicas a partir de este colorante.
- La invención se relaciona con la coloración de materias queratínicas mediante colorantes fluorescentes tiol/disulfuro que tienen uno o más grupos aminados.
- 10 Se conoce la tinción de las fibras queratínicas, especialmente humanas, mediante una coloración directa. El procedimiento clásicamente utilizado en coloración directa consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas colorantes directos, que son moléculas coloreadas y colorantes que tienen afinidad por las fibras, en dejarlos difundir y en aclarar luego las fibras.
- 15 Los colorantes directos clásicamente utilizados son, por ejemplo, colorantes del tipo nitrado bencénico, colorantes antraquinónicos, nitropiridinas y colorantes del tipo azoico, xanténico, acridínico, azínico o triarilmetánico.
- 20 Las coloraciones que resultan de la utilización de colorantes directos son coloraciones temporales o semipermanentes, ya que la naturaleza de las interacciones que unen los colorantes directos a la fibra queratínica, y su desorción de la superficie y/o del corazón de la fibra, son responsables de su bajo poder tintóreo y de su mala persistencia a los lavados o a la transpiración.
- Por otra parte, la coloración de las fibras queratínicas a partir de colorantes directos clásicos no permite aclarar de forma notable las fibras queratínicas.
- 25 El aclaramiento del color de fibras queratínicas, más particularmente oscuras, hacia tonalidades más claras modificando eventualmente la tonalidad de éstas constituye una demanda importante.
- 30 Clásicamente, para obtener una coloración más clara, se lleva a cabo un procedimiento de decoloración química. Este procedimiento consiste en tratar las materias queratínicas, tales como las fibras queratínicas, especialmente el cabello, mediante un sistema oxidante fuerte, generalmente constituido por peróxido de hidrógeno asociado o no a persales, generalmente en medio alcalino.
- 35 Este sistema de decoloración presenta el inconveniente de degradar las materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas, especialmente humanas, tales como el cabello, y de alterar sus propiedades cosméticas. Las fibras tienen, en efecto, tendencia a volverse ásperas, más difícilmente desenredables y más frágiles. Finalmente, el aclaramiento o la decoloración de fibras queratínicas por 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 especialmente en los documentos FR 2.830.189 y WO 2004/091473, permite respetar la cualidad de la fibra queratínica durante el tratamiento, pero los colorantes fluorescentes empleados no presentan una resistencia satisfactoria a los champús.
- 45 Para aumentar la tenacidad de las coloraciones directas, es conocida la fijación de colorantes directos por unión covalente al cabello. Por ejemplo, es conocida la reacción de colorantes con grupos reactivos con los residuos de cistina o de cisteína, muy numerosos en las fibras queratínicas; véanse, por ejemplo, Journal of the Society of Dyers and Colourists, Guise y Stapleton, 91, 259-264 (1975), y Journal of Cosmetic Chemistry, 42, 1-17 (1991); CA 2024509.
- 50 Se conoce además la protección de la o las funciones tiol contenidas en una molécula que se ha de injertar en el cabello antes de aplicarlas a dicho cabello (WO 99/51194). Sin embargo, esta solicitud no menciona la utilización de colorantes fluorescentes que permitan teñir o aclarar cabello.
- 55 Otros colorantes disulfuro conocidos para la coloración de las fibras queratínicas son derivados disulfuro de derivados de aminotiofenol. Tales colorantes están descritos, por ejemplo, en la patente FR 1.156.407. Estos colorantes pueden ser utilizados en condiciones relativamente suaves, en presencia de un medio ligeramente reductor o tras un pretratamiento reductor del cabello. Sin embargo, estos colorantes pueden ocasionar virajes de color en su aplicación.
- 60 Finalmente, el documento WO 2005/097051 describe colorantes disulfuro azaimidazolío para la coloración directa de fibras queratínicas.
- El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas de coloración de materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas, especialmente el cabello, que no presenten los inconvenientes de los

procedimientos de decoloración existentes. En particular, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar sistemas de coloración directa que permitan obtener efectos aclarantes, especialmente sobre fibras queratínicas natural o artificialmente oscuras, tenaces frente a aplicaciones sucesivas de champú, que no degraden las fibras queratínicas y que no alteren sus propiedades cosméticas.

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



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

- R y R<sup>'''</sup>, idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, un grupo amino (NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>) o amonio (N<sup>+</sup>R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>), An<sup>-</sup>, representando R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub>, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o también dos grupos alquilo R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> del grupo amino o amonio forman un heterociclo de 5 a 7 eslabones y que incluye eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al átomo de nitrógeno, tal como morfolinilo, piperazinilo, piperidinilo, pirrolilo, morfolinio, piperazinio, piperidinio o pirrolinio, y representando An<sup>-</sup> un contraión aniónico;
- R' y R<sup>''</sup>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo tal como se ha definido para R y R<sup>'''</sup>, respectivamente;
- R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R<sup>''</sup><sub>g</sub>, R<sup>'''</sup><sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R<sup>''</sup><sub>h</sub> y R<sup>'''</sup><sub>h</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poli)hidroxialcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, acilamino, carbamoilo o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) eventualmente substituido por un grupo seleccionado entre alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), hidroxilo, ciano, carboxi, amino o (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, o también los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 eslabones y que incluye eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al átomo de nitrógeno; particularmente, R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R<sup>''</sup><sub>g</sub>, R<sup>'''</sup><sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R<sup>''</sup><sub>h</sub> y R<sup>'''</sup><sub>h</sub> representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
- R<sub>i</sub>, R'<sub>i</sub>, R<sup>''</sup><sub>i</sub> y R<sup>'''</sup><sub>i</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); particularmente, R<sub>i</sub>, R'<sub>i</sub>, R<sup>''</sup><sub>i</sub> y R<sup>'''</sup><sub>i</sub> representan un átomo de hidrógeno;
- m y m', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 1 y 10 inclusive, particularmente un número entero comprendido entre 2 y 4 inclusive; preferiblemente, m y m' valen 2;
- p, p', q y q', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 1 y 6 inclusive;
- representando M' un contraión aniónico; e
- Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: N<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup> o un grupo fosfonio: P<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, representando R<sup>α</sup>, R<sup>β</sup>, R<sup>γ</sup> y R<sup>δ</sup>, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); o v) un grupo protector de función tiol;

entendiéndose que:

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

Otro objeto de la invención es una composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido anteriormente y un agente reductor.

5 La invención tiene también por objeto nuevos colorantes fluorescentes de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido anteriormente. El procedimiento de coloración según la invención permite teñir de forma visible las materias queratínicas oscuras, en particular las fibras queratínicas humanas oscuras, especialmente el cabello oscuro.

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

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

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

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

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

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

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

35 Preferentemente, la composición debe llevar, tras su aplicación sobre cabellos, por ejemplo castaños, a los resultados siguientes.

40 - Se interesa por los rendimientos de reflectancia del cabello cuando se le irradia con luz visible en el espectro de longitudes de onda que va de 400 a 700 nanómetros.

- Se comparan entonces las curvas de reflectancia en función de la longitud de onda del cabello tratado con la composición de la invención y del cabello no tratado.

45 - La curva correspondiente al cabello tratado debe mostrar una reflectancia en el espectro de longitudes de onda que va de 500 a 700 nanómetros superior a la curva correspondiente al cabello no tratado.

- Ello significa que, en el espectro de longitud de onda que va de 540 a 700 nanómetros, existe al menos una zona donde la curva de reflectancia correspondiente al cabello tratado es superior a la curva de reflectancia correspondiente al cabello no tratado. Se entiende por "superior" una diferencia de al menos un 0,05% de reflectancia, y preferentemente de al menos un 0,1%. Esto no impide que pueda existir en el espectro de longitud de onda que va de 540 a 700 nanómetros al menos una zona donde la curva de reflectancia correspondiente al cabello tratado sea superponible o inferior a la curva de reflectancia correspondiente al cabello no tratado.

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

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

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

- un radical alquilo  $C_1-C_{16}$ , preferentemente  $C_1-C_8$ , eventualmente substituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi  $C_1-C_2$ , (poli)hidroxialcoxi  $C_2-C_4$ , acilamino, amino substituido por dos radicales alquilo, idénticos o diferentes,  $C_1-C_4$ , eventualmente portadores de al menos

un grupo hidroxilo, o pudiendo los dos radicales formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones, preferentemente de 5 ó 6 eslabones, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que incluye eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;

- un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor o bromo;

- un grupo hidroxilo;

- un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

- un radical alquiltío C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

- un radical (poli)hidroxialcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

- un radical amino;

- un radical heterocicloalquilo de 5 ó 6 eslabones;

- un radical heteroarilo de 5 ó 6 eslabones eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferiblemente metilo;

- un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, eventualmente portadores de al menos:

i) un grupo hidroxilo o

ii) un grupo amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> eventualmente sustituidos, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que incluye eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

- -NR-COR', donde el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

- (R)<sub>2</sub>N-CO-, donde los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;

- R'SO<sub>2</sub>-NR-, donde el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical fenilo;

- (R)<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>-, donde los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;

- un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);

- un grupo ciano;

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

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

- hidroxilo;

- alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- (poli)hidroxialcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

- un radical alquiltío C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

- RCO-NR', donde el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o amino sustituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo;

- RCO-O-, donde el radical R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o amino sustituido por uno o dos grupos alquilo, idénticos o diferentes, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que incluye eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

- RO-CO-, donde el radical R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;

- un radical cíclico, heterocíclico o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo pueden igualmente estar sustituidos por uno o más grupos oxo o tioxo;

- un radical «arilo» representa un grupo mono- o policíclico, condensado o no, de 6 a 22 átomos de carbono, y donde 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 lleva sobre el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos arilo, idénticos o diferentes, tales como difenilmetilo o 1,1-difenilmetilo;

- un «radical heteroarilo» representa un grupo mono- o policíclico, condensado o no, eventualmente catiónico, que tiene de 5 a 22 eslabones y de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno-

no, de oxígeno, de azufre y de selenio, y donde al menos un anillo es aromático; preferiblemente, un radical heteroarilo es seleccionado 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, pirazoiltriázilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazoilimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;

- un radical «diheteroarilalquilo» representa un grupo que lleva sobre el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos heteroarilo, idénticos o diferentes, tales como difurilmetilo, 1,1-difuriletilo, dipirrolilmetilo y ditiencilmetilo;

- un «radical cíclico» es un radical cicloalquilo no aromático, mono- o policíclico, condensado o no, de 5 a 22 átomos de carbono, que puede llevar de 1 a varias insaturaciones; particularmente, el radical cíclico es un ciclohexilo;

- un radical «cíclico estéricamente bloqueado» es un radical cíclico, aromático o no, sustituido o no, bloqueado por efecto o restricción estérica, que tiene de 6 a 14 eslabones, que pueden llevar puentes; a modo de radicales estéricamente bloqueados, se pueden citar el biciclo[1.1.0]butano, los mesitilos tales como el 1,3,5-trimetilfenilo, el 1,3,5-tri-terc-butilfenilo, el 1,3,5-isobutilfenilo, el 1,3,5-trimetilsililfenilo y el adamantilo;

- un «radical heterocíclico o heterociclo» es un radical no aromático mono- o policíclico, condensado o no, de 5 a 22 eslabones, que lleva de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno, de azufre y de selenio;

- un «radical alquilo» es un radical hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, lineal o ramificado, preferentemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>;

- la expresión «eventualmente sustituido» atribuida al radical alquilo da a entender que dicho radical alquilo puede estar sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales i) hidroxilo; ii) alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; iii) acilamino; iv) amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo de 5 a 7 eslabones, que incluye eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario -NR'R''R''', M para el cual R', R'' y R''' , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o también -N<sup>+</sup>R'R''R''' forma un heteroarilo, tal como imidazolilo, eventualmente sustituido por un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y M' representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del haluro correspondiente;

- un «radical alcoxi» es un radical alquilo-oxi o alquil-O- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>;

- un «radical alquiltío» es un radical alquil-S- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; cuando el grupo alquiltío está eventualmente sustituido, se subentiende que el grupo alquilo está eventualmente sustituido tal como se ha definido anteriormente;

- los límites que delimitan la extensión de una zona de valores están comprendidos en esta zona de valores;

- una «sal de ácido orgánico o mineral» es más particularmente seleccionada entre una sal derivada i) de ácido clorhídrico HCl; ii) de ácido bromhídrico HBr; iii) de ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; iv) de ácidos alquilsulfónicos: Alq-S(O)<sub>2</sub>OH, tal como de ácido metilsulfónico y de ácido etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos: ArS(O)<sub>2</sub>OH, tal como de ácido bencenosulfónico y de ácido toluensulfónico; vi) de ácido cítrico; vii) de ácido succínico; viii) de ácido tartárico; ix) de ácido láctico, x) de ácidos alcoxisulfónicos: Alq-O-S(O)OH, tal como de ácido metoxisulfónico y de ácido etoxisulfónico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos, tal como de ácido toluenoxisulfónico y de ácido fenoxisulfónico; xii) de ácido fosfórico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; xiii) de ácido acético CH<sub>3</sub>COOH; xiv) de ácido triflico CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H; y xv) de ácido tetrafluorobórico HBF<sub>4</sub>;

- un «contraión aniónico» es un anión o un grupo aniónico asociado a la carga catiónica del colorante; más particularmente, el contraión aniónico es seleccionado entre i) los haluros tales como el cloruro o el bromuro; ii) los nitratos; iii) los sulfonatos, entre los cuales están los alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfonatos: Alq-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, tales como el metilsulfonato o mesilato y el etilsulfonato; iv) los arilsulfonatos: Ar-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, tales como el bencenosulfonato y el toluensulfonato o tosilato; v) el citrato; vi) el succinato; vii) el tartrato; viii) el lactato; ix) los alquilsulfatos: Alq-O-S(O)O<sup>-</sup>, tales como el metilsulfato y el etilsulfato; x) los arilsulfatos: Ar-O-S(O)O<sup>-</sup>, tales como el bencenosulfato y el toluensulfato; xi) los alcoxisulfatos: Alq-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, tales como el metoxisulfato y el etoxisulfato; xii) los ariloxisulfatos: Ar-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>; xiii) el fosfato; xiv) el acetato; xv) el triflato; y xvi) los boratos, tales como el tetrafluoroborato.

Los colorantes fluorescentes de fórmula (I) o (II) son compuestos capaces de absorber en la radiación UV o visible a una longitud de onda  $\lambda_{\text{abs}}$  comprendida entre 250 y 800 nm y capaces de reemitir en el espectro visible a una longitud de onda de emisión  $\lambda_{\text{em}}$  comprendida entre 400 y 800 nm.

Preferentemente, los compuestos fluorescentes tiol de la invención son colorantes capaces de absorber en el visible a una  $\lambda_{\text{abs}}$  comprendida entre 400 y 800 nm y de reemitir en el visible a una  $\lambda_{\text{em}}$  comprendida entre 400 y 800 nm. Más preferentemente, los colorantes fluorescentes de fórmula (I) o (II) son colorantes capaces de absorber a una  $\lambda_{\text{abs}}$

comprendida entre 420 nm y 550 nm y de reemitir en el visible a una  $\lambda_{em}$  comprendida entre 470 y 600 nm.

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

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

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

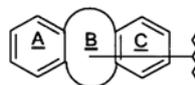
Particularmente cuando Y representa un grupo protector de la función tiol, Y es seleccionado entre los radicales siguientes:

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

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

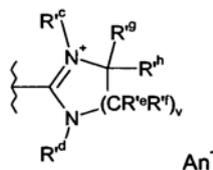
ii) bicíclicos de 8 a 11 eslabones, tales como indolilo, indolinio, benzoimidazolilo, benzoimidazolilo, benzoxazolilo, benzoxazolilo, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolio, piridoimidazolilo, piridoimidazolilo y tienocicloheptadienilo, estando estos grupos mono- o bicíclicos eventualmente substituidos por uno o más grupos tales como alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), como metilo, o polihalogenoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), como trifluorometilo;

iii) o tricíclico ABC siguiente:



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

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



donde  $R^c, R^d, R^e, R^f, R^g$  y  $R^h$ , idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o también dos grupos  $R^g$  con  $R^h$  y/o  $R^e$  con  $R^f$  forman un grupo oxo o tioxo, o también  $R^g$  con  $R^e$  forman juntos un cicloalquilo; y  $v$  representa un número entero comprendido entre 1 y 3 inclusive; preferiblemente,  $R^c$  a  $R^h$  representan un átomo de hidrógeno; y  $An^-$  representa un contraión;

■ isotiouronio  $-C(NR^cR^d)=N^+R^eR^f$ ;  $An^-$  con  $R^c, R^d, R^e$  y  $R^f$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); preferiblemente  $R^c$  a  $R^f$  representan un átomo de hidrógeno y  $An^-$  representa un contraión;

■ isotioureia  $-C(NR^cR^d)=NR^e$ , siendo  $R^c, R^d$  y  $R^e$  tales como los definidos anteriormente;

■ (di)aril(alquilo)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) eventualmente sustituido, tal como el 9-antracencilmetilo, fenilmetilo o difenilmetilo eventualmente sustituido por uno o más grupos especialmente seleccionados entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), como metoxi, hidroxilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo o (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, como dimetilamino;

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

■  $CR^1R^2R^3$ , representando  $R_1, R_2$  y  $R_3$ , idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:

- alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

- arilo eventualmente sustituido, tal como fenilo eventualmente sustituido por uno o más grupos, como alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o hidroxilo;

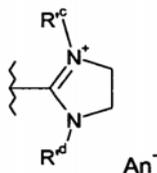
- heteroarilo eventualmente sustituido, tal como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo o piridilo, eventualmente sustituido por un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

-  $P(Z^1)R^1R^2R^3$ , donde  $R^1$  y  $R^2$ , idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alquilo,  $R^3$  representa un grupo hidroxilo o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y  $Z^1$  representa un átomo de oxígeno o de azufre;

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

■ alcoxi(alquilo)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) eventualmente sustituido, tal como el metoximetilo (MOM), el etoxietilo (EOM) y el isobutoximetilo.

Según un modo de realización particular, los colorantes fluorescentes tiol protegidos de fórmula (II) llevan un grupo Y i) heteroarilo monocíclico de 5 ó 6 eslabones aromáticos catiónicos, que incluyen de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre el oxígeno, el azufre y el nitrógeno, tal como oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4- triazolilo, 1,2,3- triazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirililo, piridinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirazolinilo, piridazinilo, triazinilo, tetrazinilo, oxazepinilo, tiepinilo, tiepinilo e imidazolilo; ii) heteroarilo bicíclico de 8 a 11 eslabones catiónico, tal como indolinilo, benzoimidazolilo, benzoxazolilo y benzotiazolilo, estando estos grupos heteroarilo mono- o bicíclicos eventualmente sustituidos por uno o más grupos tales como alquilo, como metilo, o polihalogenoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), como trifluorometilo; iii) o el heterocíclico siguiente:

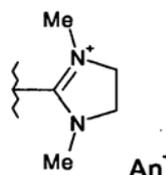


donde  $R^c$  y  $R^d$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); preferiblemente,  $R^c$  a  $R^d$  representan un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) tal como metilo; y  $An^-$  representa un contraión.

Particularmente, Y representa un grupo seleccionado entre oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirililo, piridinilo, pirimidinilo, pirazinilo, piridazinilo, triazinilo e imidazolilo, benzoimidazolilo, benzoxazolilo y benzotiazolilo, estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), especialmente metilo.

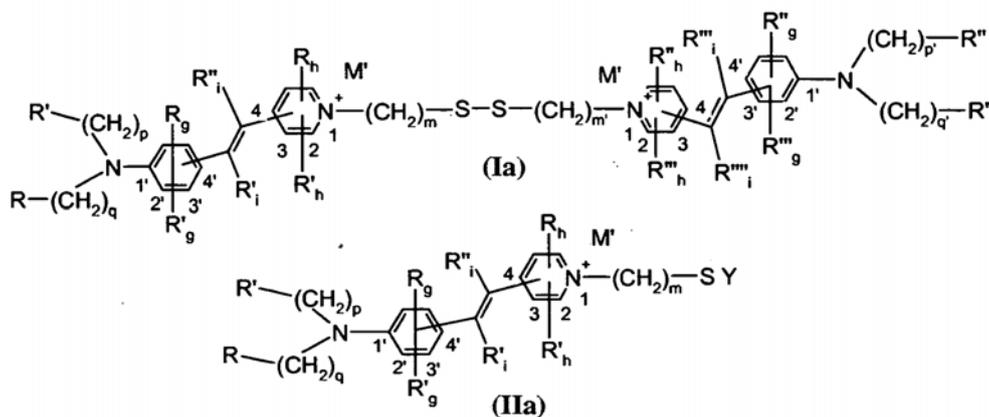
En particular, Y representa un metal alcalino o un grupo protector, tal como:

- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, como metilcarbonilo o etilcarbonilo;
- arilcarbonilo, como fenilcarbonilo;
- alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- aril(alcoxi)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;
- (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo, como dimetilaminocarbonilo;
- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)arilaminocarbonilo;
- arilo eventualmente sustituido, tal como fenilo;
- heteroarilo monocíclico de 5 ó 6 eslabones, tal como imidazolilo o piridilo;
- heteroarilo monocíclico catiónico de 5 ó 6 eslabones, tal como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio o imidazolilo, estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) idénticos o diferentes, tales como metilo;
- heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 eslabones, tal como benzoimidazolilo o benzoxazolilo, estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) idénticos o diferentes, tales como metilo;
- heterociclo catiónico de la fórmula siguiente:



- isotiuronio -C(NH<sub>2</sub>)=N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>; An<sup>-</sup>;
- isotiourea -C(NH<sub>2</sub>)=NH; o
- SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, representando M<sup>+</sup> un metal alcalino, tal como el sodio o el potasio, o también M' de la fórmula (II) y M<sup>+</sup> están ausentes.

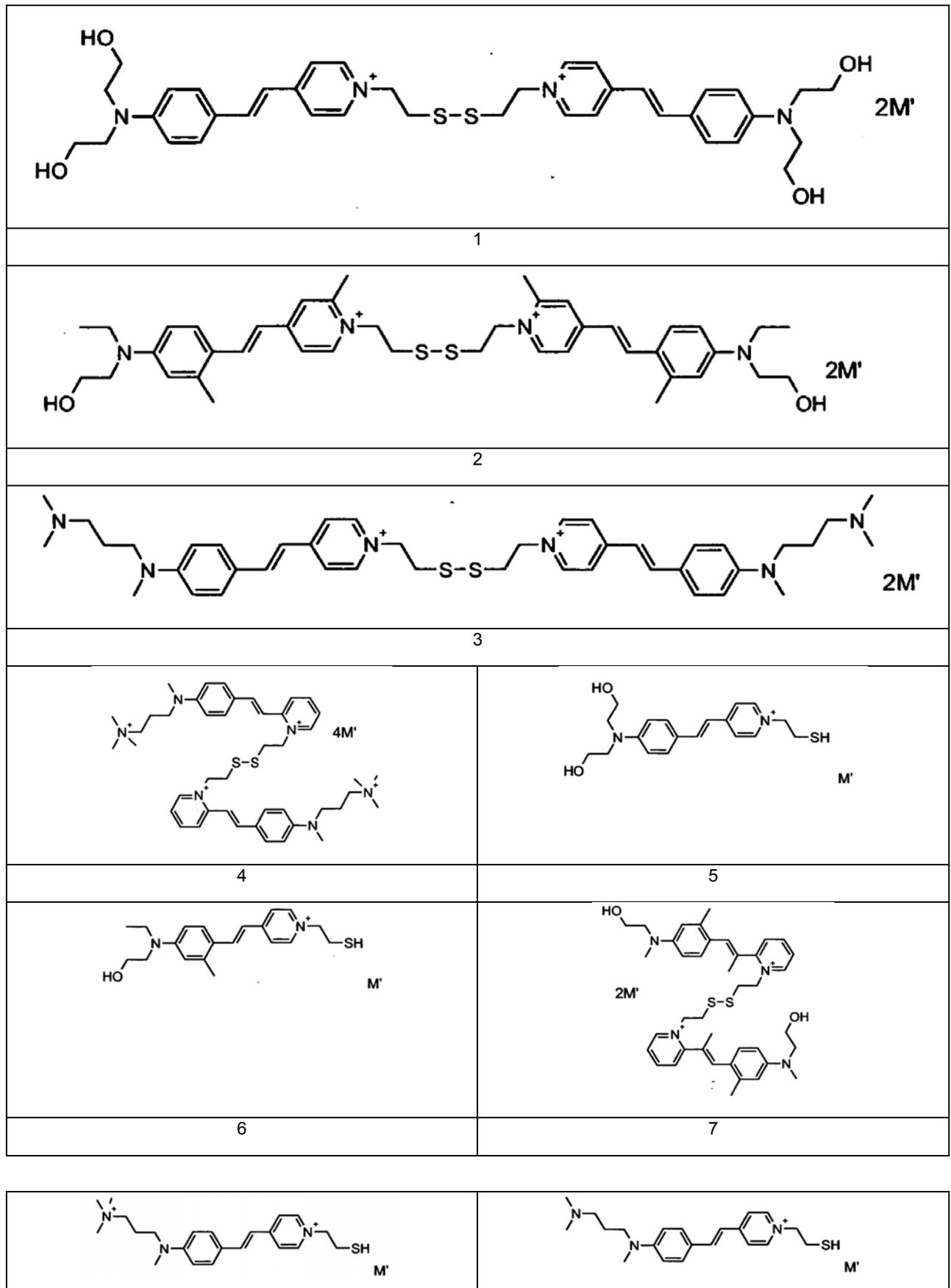
Según un modo particular de la invención, los colorantes de la invención pertenecientes a la fórmula (Ia) o (IIa) poseen un grupo etileno que une la parte piridinio al fenilo en posición orto o para del piridinio, o sea, en 2-4', 4-2' o 4-4':

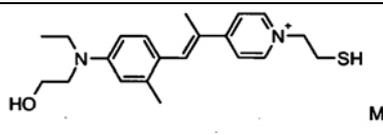
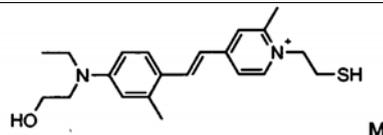
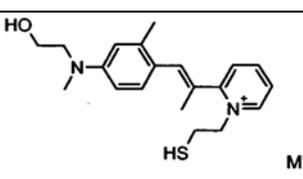
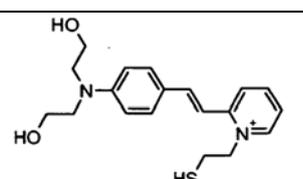
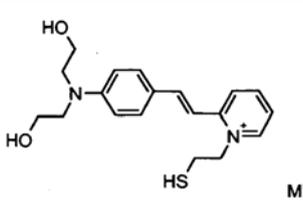
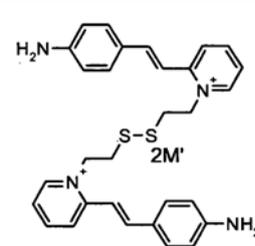
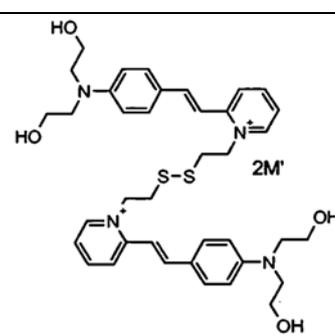
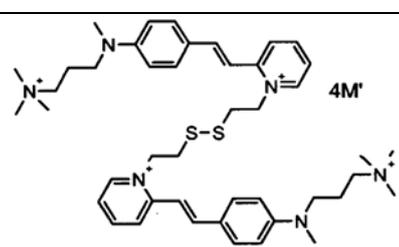
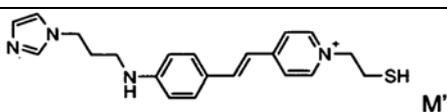
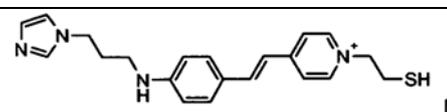
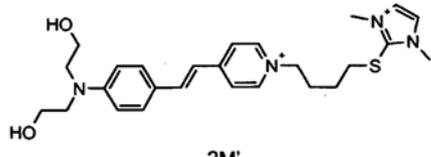
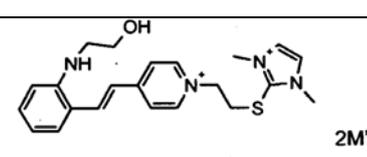


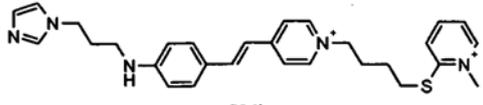
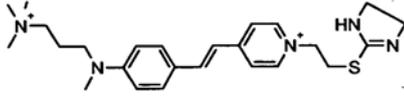
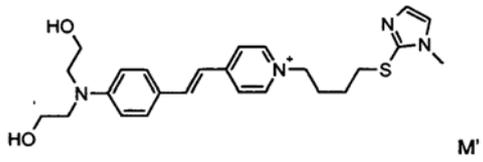
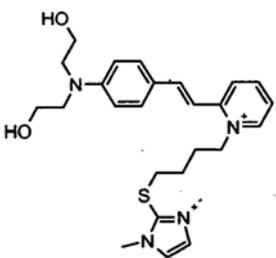
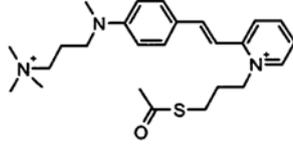
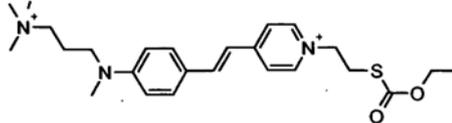
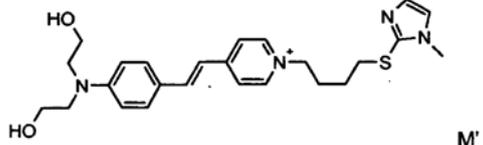
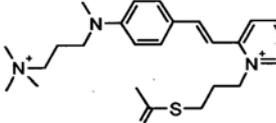
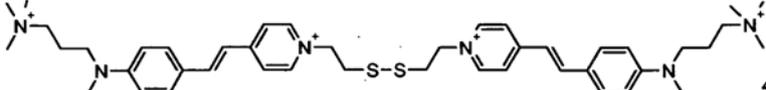
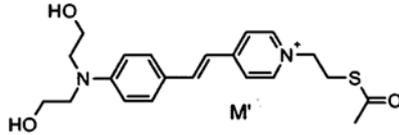
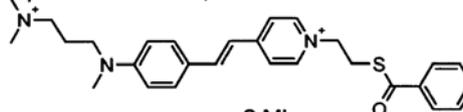
donde R, R', R'', R''', R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R''<sub>g</sub>, R'''<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R''<sub>h</sub>, R'''<sub>h</sub>, R<sub>i</sub>, R'<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, R'''<sub>i</sub>, m, m', p, p', q, q', Y y M' son tal como se ha definido anteriormente. Particularmente, R<sub>h</sub> y R'<sub>h</sub> se encuentran en orto del grupo piridinio y R'<sub>h</sub> y R''<sub>h</sub> representan un átomo de hidrógeno. Otro aspecto de la invención se relaciona con los colorantes de fórmula (Ia) o (IIa) que poseen grupos R<sub>g</sub> y R''<sub>g</sub> en posición 3' y R'<sub>g</sub>/R''<sub>g</sub> que representan un átomo de hidrógeno.

Ventajosamente, los colorantes de fórmula (Ia) y (IIa) poseen su grupo amino: R'(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-R y/o R''(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-R''' en posición 1'.

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



<p style="text-align: center;">8</p>  <p style="text-align: right;"><math>M'</math></p>	<p style="text-align: center;">9</p>  <p style="text-align: right;"><math>M'</math></p>
<p style="text-align: center;">10</p>  <p style="text-align: right;"><math>M'</math></p>	<p style="text-align: center;">11</p>  <p style="text-align: right;"><math>M'</math></p>
<p style="text-align: center;">12</p>  <p style="text-align: right;"><math>M'</math></p>	<p style="text-align: center;">13</p>  <p style="text-align: right;"><math>2M'</math></p>
<p style="text-align: center;">14</p>	<p style="text-align: center;">15 (no está cubierto por las reivindicaciones)</p>
<p style="text-align: center;">16</p>  <p style="text-align: right;"><math>2M'</math></p>	<p style="text-align: center;">17</p>  <p style="text-align: right;"><math>4M'</math></p>
<p style="text-align: center;">18</p>  <p style="text-align: right;"><math>M'</math></p>	<p style="text-align: center;">19</p>  <p style="text-align: right;"><math>M'</math></p>
<p style="text-align: center;">20</p>  <p style="text-align: right;"><math>2M'</math></p>	<p style="text-align: center;">21</p>  <p style="text-align: right;"><math>2M'</math></p>

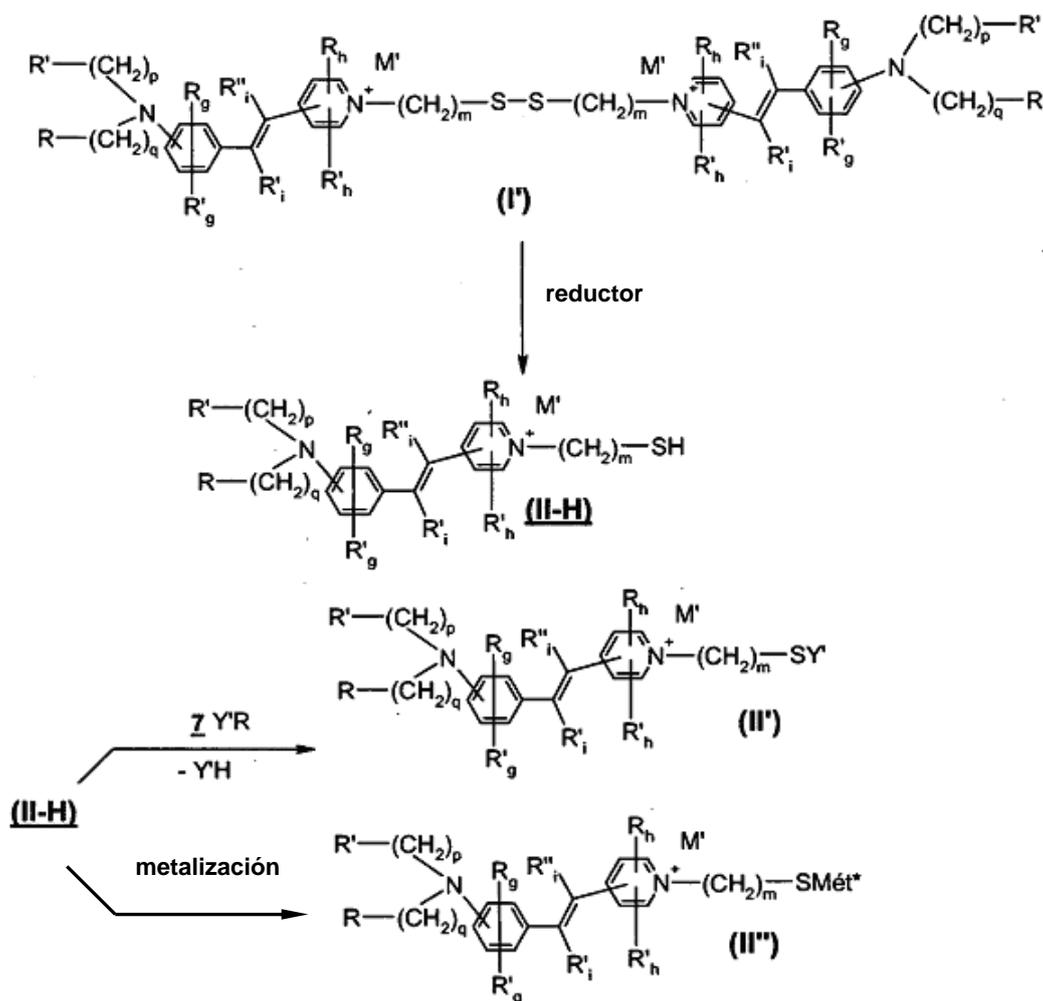
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	 <p style="text-align: center;">2M'</p>
22	23
 <p style="text-align: center;">M'</p>	 <p style="text-align: center;">2M'</p>
24	25
 <p style="text-align: center;">2M'</p>	 <p style="text-align: center;">2M'</p>
26	27
 <p style="text-align: center;">M'</p>	 <p style="text-align: center;">2M'</p>
28	29
 <p style="text-align: center;">4M'</p>	
30	
 <p style="text-align: center;">M'</p>	
31	
 <p style="text-align: center;">2 M'</p>	
32	

representando M' un contraión aniónico.

Los colorantes tior protegidos de fórmula (II') pueden ser sintetizados en dos etapas. La primera etapa consiste en

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

Podemos ilustrar este método por el método consistente i) en generar colorantes fluorescentes tiol de fórmula (II-H) por reducción de un colorante fluorescente con dos cromóforos, portador de una función disulfuro -S-S- (I'), y ii) en proteger según los métodos clásicos dicha función tiol de (II-H) con el reactivo  $\text{Z Y'R}$  para acceder a los colorantes fluorescentes tiol protegidos de fórmula (II'). También se puede metalizar el compuesto tiol **6** con un metal alcalino o alcalinotérreo  $\text{Met}^*$  para obtener el colorante fluorescente tiolato de fórmula (II'').

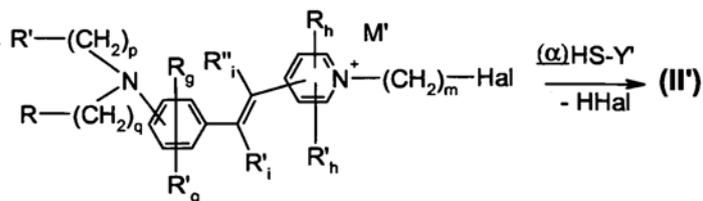


a

representando  $\text{Y}'$  un grupo protector de función tiol y representando  $\text{Met}^*$  un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, particularmente el sodio o el potasio, entendiéndose que, cuando el metal es un metal alcalinotérreo, se pueden asociar 2 cromóforos con función tiolato -S- a 1  $\text{Metal}^{2+}$ ;

y siendo  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}_g$ ,  $\text{R}'_g$ ,  $\text{R}_h$ ,  $\text{R}'_h$ ,  $\text{R}'_i$ ,  $\text{R}''_i$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$  y  $\text{M}'$  tal como se ha definido anteriormente;  $\text{Y}'$  representa un grupo protector de función tiol; y  $\text{R}$  de  $\text{Y'R}$  representa un grupo saliente nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro.

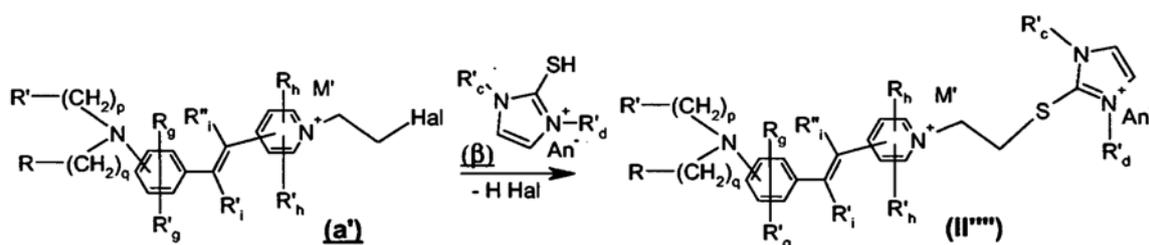
Se podrá utilizar igualmente un reactivo tiol  $\text{Y}'\text{-SH}$  que tenga un grupo  $\text{Y}'$  tal como se ha definido anteriormente cuya función nucleofílica SH pueda reaccionar sobre el átomo de carbono en alfa del átomo de halógeno llevado por el cromóforo fluorescente (a') para obtener el colorante fluorescente tiol protegido de fórmula (II')



donde R, R', R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R'<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, m, p, q y M' (II') son tal como se ha definido anteriormente y Hal representa un átomo de halógeno nucleófilo, tal como el bromo, el yodo o el cloro.

5

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

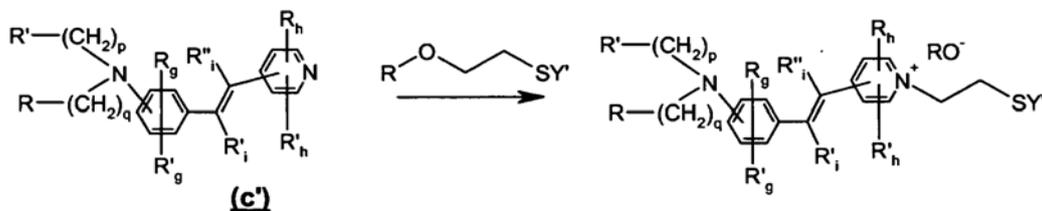


10

donde R, R', R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R'<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, m, p, q y M' son tal como se ha definido anteriormente. Una variante consiste en utilizar en lugar del haluro que tiene el cromóforo fluorescente (a') un cromóforo que tenga otro tipo de nucleófilo, tal como el tosilato o el mesilato.

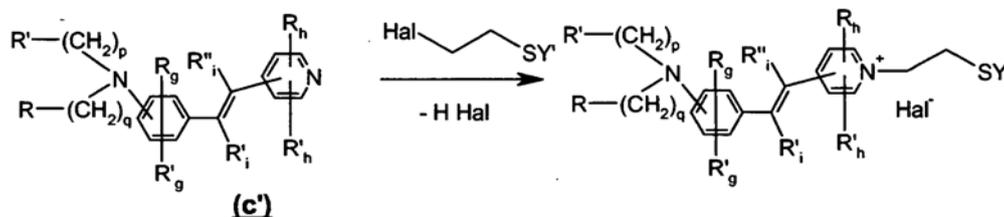
15

A modo de ejemplo, un compuesto que contiene un grupo tiol protegido contiene un grupo saliente nucleófilo R, como por ejemplo mesilato, tosilato o triflato, que puede sufrir el ataque nucleofílico de la amina llevada por el cromóforo fluorescente estilírico:



20

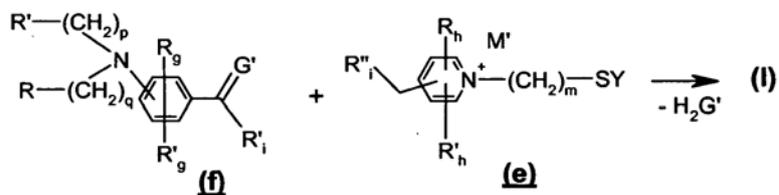
Otra alternativa procede de la utilización de haluros como grupo saliente nucleófilo sobre un compuesto tiol que puede estar substituido por una función amina primaria, por ejemplo llevada por un cromóforo fluorescente estilírico:



25

Según otra posibilidad, los colorantes fluorescentes tiol de fórmula (II) según la invención pueden ser obtenidos por reacción de un compuesto que tiene un grupo tiol Y tal como se ha definido anteriormente y un grupo electrófilo (f) con un compuesto piridinio que tiene un grupo nucleófilo. A modo de ejemplo, se podrá condensar un aldehído o una cetona o un tioaldehído o una tiocetona cuando G' representa un átomo de oxígeno o un azufre con un «metileno activado», tal como el alquilpiridinio (e), para generar un enlace etileno >C=C<. Esta reacción es comúnmente llamada condensación de «Knoevenagel». Por «metilenos activados», se subentienden los que llevan preferiblemente en posición 2 ó 4 del grupo piridinio un grupo metileno R<sub>f</sub>-CH<sub>2</sub>-:

30



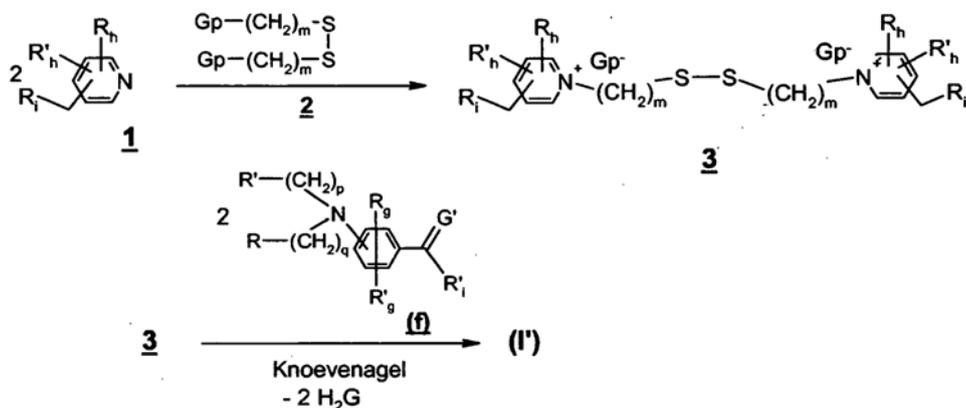
siendo R, R', R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R'<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, m, p, q, Y y M' tal como se ha definido anteriormente y representando G' un átomo de oxígeno o de azufre.

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

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

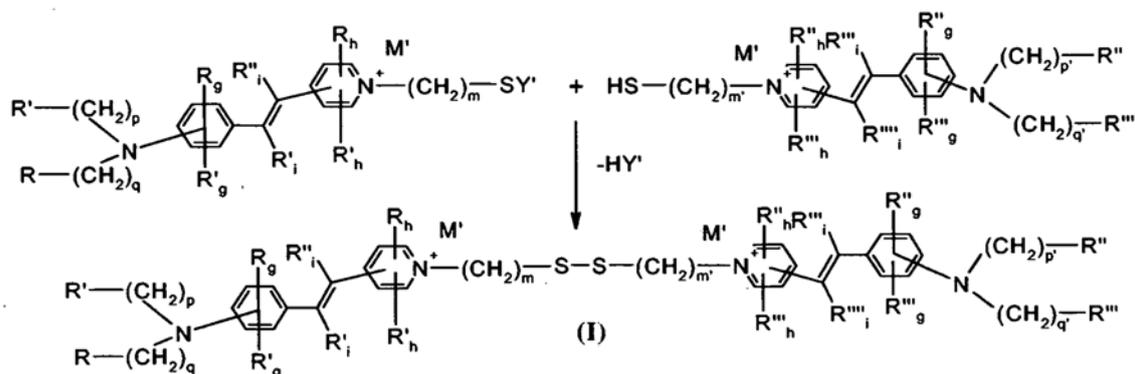
Los colorantes tiol protegidos pueden ser desprotegidos por rutas clásicas, tales como las descritas en las obras *«Protective Groups in Organic Synthesis»*, T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981; y *«Protecting Groups»*, P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005.

Los reactivos de partida son comerciales o accesibles por los métodos clásicos conocidos por el experto en la técnica. A modo de ejemplo, es posible sintetizar el colorante fluorescente tiol simétrico (I') a partir de 2 equivalentes de derivado piridínico **1** y un equivalente de reactivo disulfuro que tiene dos grupos salientes Gp, para obtener la sal disulfuro de dipiridinio **3**, que puede condensarse a su vez con dos equivalentes de compuesto arilo con grupo aldehído/tioaldehído **4** para obtener (I').



representando Gp un grupo saliente nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro. Los contraiones Gp<sup>-</sup> de los compuestos (I') anteriores pueden ser reemplazados por contraiones M' de otras naturalezas a partir de métodos conocidos por el experto en la técnica, especialmente por resina intercambiadora de iones.

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



donde R, R', R'', R''', R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R''<sub>g</sub>, R'''<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R''<sub>h</sub>, R'''<sub>h</sub>, R<sub>i</sub>, R'<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, R'''<sub>i</sub>, m, m', p, p', q, q' y M' son tal como se ha definido anteriormente e Y' representa un grupo protector de función tiol.

5

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

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

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

20 La composición de la invención contiene al menos un colorante fluorescente 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 puede igualmente contener un agente reductor.

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

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

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

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

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

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

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

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

10 La o las bases de oxidación presentes en la composición tintórea 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 tintórea, preferentemente entre el 0,005 y el 6% en peso.

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

20 El medio apropiado para la tinción, también llamado soporte de tinción, es un medio cosmético generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un solvente orgánico. A modo de solvente orgánico, se pueden citar, por ejemplo, los alcoholes inferiores C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como el etanol y el isopropanol, y los polioles y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el éter monometílico de propilenglicol y el éter monoetílico y el éter monometílico del dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos, como el alcohol bencilico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

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

30 Según una variante, la invención contiene un agente reductor capaz de reducir los enlaces disulfuro de la queratina y/o del colorante de fórmula (I). Este agente reductor es tal como se ha definido anteriormente.

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

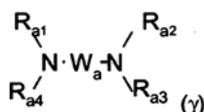
40 Los adyuvantes anteriores están, en general, presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Y: grupo protector	Desprotección
Alquilcarbonilo	pH>9
Arilcarbonilo	pH>9
Alcoxycarbonilo	pH>9
Ariloxycarbonilo	pH>9
Arilalcoxycarbonilo	pH>9
(Di)(alquil)aminocarbonilo	pH>9
(Alquil)arilaminocarbonilo	pH>9
Arilo eventualmente sustituido, tal como el fenilo	pH>9
Heteroarilo monocíclico de 5, 6 ó 7 eslabones, tal como el oxazolío	pH>9
Heteroarilo bicíclico de 8 a 11 eslabones, tal como benzoimidazolío o benzoxazolío	pH>9

La etapa de desprotección puede igualmente ser realizada en el curso de una etapa de pretratamiento del cabello, como por ejemplo el pretratamiento reductor del cabello.

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

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

Según otra variante, el agente reductor es aplicado en postratamiento, después de la aplicación de la composición

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

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

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

15 Se puede aplicar este agente oxidante sobre las fibras antes o después de la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II).

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

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

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

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

40 Alternativamente, el dispositivo de tinción contiene un primer compartimento que guarda una composición tintórea que incluye al menos un colorante fluorescente tiol protegido de fórmula (II) y un segundo compartimento que guarda un agente capaz de desproteger el tiol protegido para liberar el tiol.

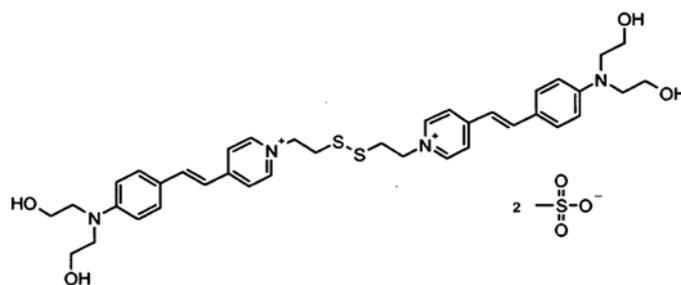
45 Cada uno de los dispositivos mencionados anteriormente puede ir equipado de un medio que permita administrar sobre el cabello la mezcla deseada, por ejemplo tal como los dispositivos descritos en la patente FR 2.586.913.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin, no obstante, presentar un carácter limitativo. Se caracterizaron por completo los colorantes fluorescentes tiol de los ejemplos que se dan a continuación por los métodos espectroscópicos y espectrométricos clásicos.

## EJEMPLOS

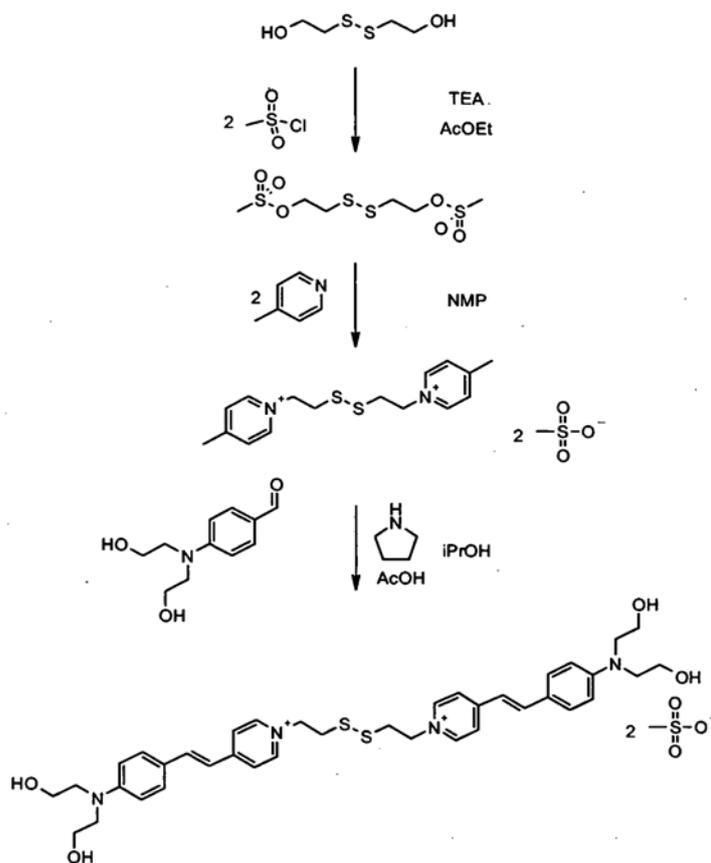
### EJEMPLOS DE SÍNTESIS

50 **Ejemplo 1:** Síntesis del dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis[4-((E)-2-(4-[bis(2-hidroxi)etil]amino)fenil)vinil]piridinio] [1]



[1]

Esquema de síntesis



[1]

## Modo operativo

## Etapa 1: Síntesis del dimetanosulfonato de disulfanodiildietano-2,1-diilo

5 Se diluyen 10 g de 2,2'-ditiodietanol y 14,44 g de trietilamina (TEA) en 100 mL de AcOEt. A 0°C, se añaden 16,35 g de cloruro de metanosulfonilo diluidos en 35 mL de AcOEt gota a gota al medio de reacción bajo agitación rápida. Se introducen 7,22 g de TEA y se continúa la agitación a temperatura ambiente durante 4 h 30. Se añaden 8,2 g de cloruro de metanosulfonilo gota a gota a 15°C y se mantiene después la agitación a temperatura ambiente durante 17 h. Se filtra el precipitado y se lava con 3 veces 50 mL de AcOEt. Se extraen las fases orgánicas con 100 mL de agua helada, con 100 mL de agua, con 3 veces 50 mL de una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y con 2 veces 20 mL de NaCl saturado y se secan luego sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. Se evapora el AcOEt y se recogen 17,49 g de aceite trans-lúcido amarillo claro. Los análisis indican que el producto es conforme.

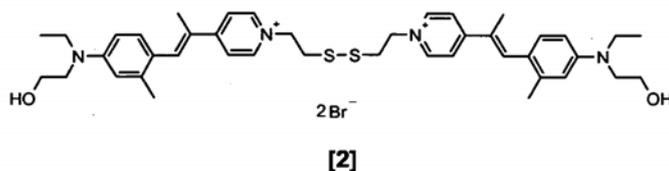
## Etapa 2: Síntesis del dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-metilpiridinio)

15 Se diluyen 3,51 g de 4-picolina y 5 g de dimetanosulfonato de disulfanodiildietano-2,1-diilo en 5 mL de N-metilpirrolidinona (NMP) y se calientan luego a 80°C bajo agitación durante 2 h. Se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 17 h. Se completa el medio de reacción con 50 mL de AcOEt, se filtra después, se lava con 3 veces 100 mL de AcOEt y se seca a vacío en presencia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Se recogen 7,29 g de polvo marrón. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 2,31 (s, 6 H), 2,62 (s, 6 H), 3,40 (t, 4 H), 4,83 (t, 4 H), 8,01 (d, 4 H), 8,91 (d, 4 H).

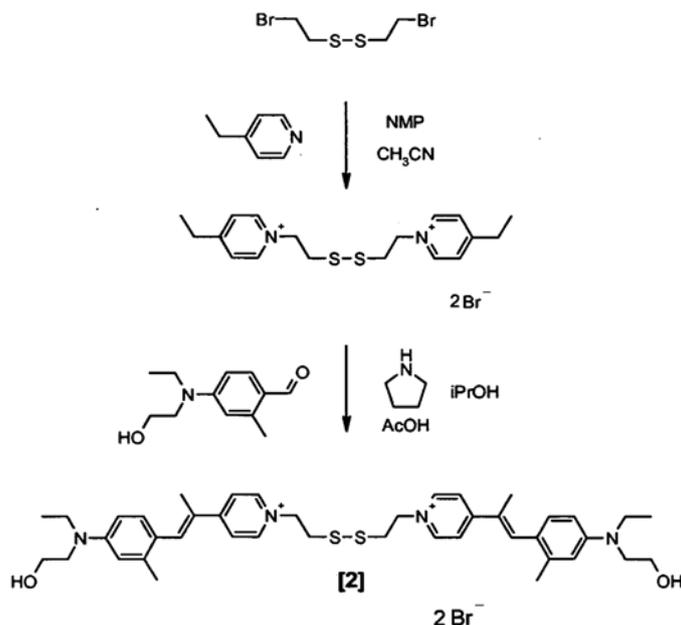
## Etapa 3: Síntesis del dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis[4-((E)-2-{4-[bis(2-hidroxi)etil]amino}fenil}vinil)piridinio] [1]

25 Se mezclan 4,32 g de 4-[bis(2-hidroxi)etil]amino]benzaldehído, 10 mL de iPrOH y 1,69 mL de pirrolidina bajo agitación durante 10 minutos. Se añaden 1,18 mL de ácido acético y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se añaden 5 g de dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-metilpiridinio) en suspensión en 7 mL de iPrOH y 2 mL de metanol. Se mantiene la mezcla de reacción en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Se filtra el precipitado obtenido, se lava con 100 mL de acetona y se seca después. Se recogen 8,56 g de polvo. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>) 2,71 (s, 6 H), 3,35 (t, 4 H), 3,64 (t, 8 H), 3,76 (t, 8 H), 4,74 (t, 4 H), 6,83 (d, 4 H), 7,04 (d, 2 H), 7,58 (d, 4 H), 7,81 (d, 2 H), 7,96 (d, 4 H), 8,56 (d, 4 H).

35 **Ejemplo 2:** Síntesis del dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis[4-((E)-2-{4-[etil(2-hidroxi)etil]amino}-2-metilfenil}-1-metilvinil)piridinio] [2]



## Esquema de síntesis



## 5 Modo operativo

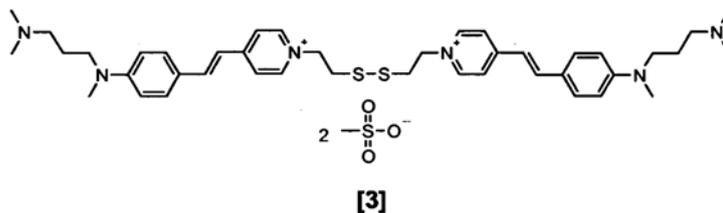
## Etapa 1: Síntesis del dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-etilpiridinio)

10 Se agitan 12,9 g de 4-etilpiridina solubilizados en 4 mL de NMP y 15 mL de acetonitrilo (ACN) y se calientan a 80°C. Se añaden 15 g de 1-bromo-2-(2-bromoetil)disulfanil)etano diluidos en 10 mL de ACN gota a gota al medio durante 30 minutos. Se agita la mezcla de reacción y se calienta a reflujo durante 4 h y luego a temperatura ambiente durante 17 h. Se añaden al sólido verde obtenido 200 mL de acetona, se rompe el sólido, se filtra después, se lava con 50 mL de acetona y luego se seca. Se recogen 23,32 g de polvo verde. Los análisis indican que el producto es conforme.

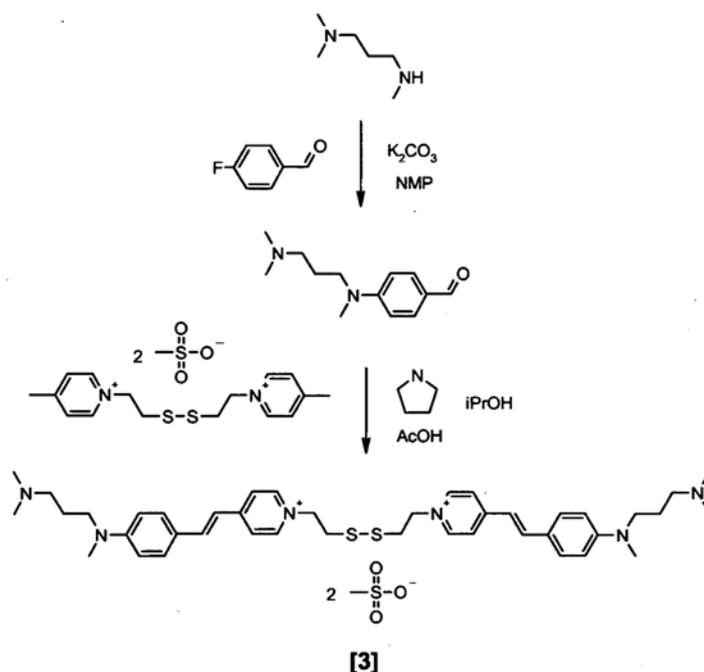
15 Etapa 2: Síntesis del dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis[4-((E)-2-{4-(etil(2-hidroxi)etil)amino}-2-metilfenil)-1-metilvinil]piridinio] [2]

20 Se mezclan 5 g de 4-[etil-(2-hidroxi)etil)amino]-2-metilbenzaldehído, 10 mL de iPrOH y 1,74 mL de pirrolidina bajo agitación durante 10 min. Se añaden 1,21 mL de ácido acético y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 20 min. Se añaden 5 g de dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-etilpiridinio) en suspensión en 7 mL de iPrOH y 5 mL de metanol. Se mantiene la mezcla de reacción en agitación durante 1 semana a temperatura ambiente. Se conserva la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 4 semanas. Se concentra la mezcla de reacción, se extrae el residuo con una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se extrae luego el producto esperado con butanol, se concentra la fase orgánica y se recoge el residuo con acetato de etilo. Se filtra el precipitado obtenido y se seca después. Se recogen 810 mg de polvo. Los análisis indican que el producto es conforme.

30 **Ejemplo 3:** Síntesis del dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis[4-((E)-2-{4-[[3-(dimetilamino)propil](metil)amino]fenil}vinil]piridinio] [3]



## Esquema de síntesis



## 5 Modo operativo

## Etapa 1: Síntesis del 4-[[3-(dimetilamino)propil](metil)amino]benzaldehído

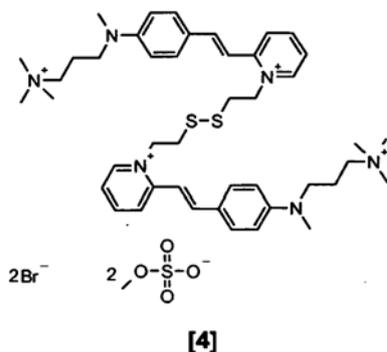
10 Se agitan 10 g de 4-fluorobenzaldehído, 12 g de  $K_2CO_3$  y 20 mL de NMP y se calientan a  $50^\circ C$ . Se añaden 13 mL de N,N,N'-trimetil-1,3-propanodiamina gota a gota al medio mantenido bajo agitación y calentado a  $80^\circ C$  durante 10 h. Después de enfriar el medio de reacción a temperatura ambiente, se añaden 100 mL de acetona. Se filtra el precipitado obtenido, se evapora el filtrado a sequedad y se seca después. Se obtienen 21,85 g de polvo. Los análisis indican que el producto es conforme.

15 Etapa 2: Síntesis del dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis[4-((E)-2-{4-[[3-(dimetilamino)propil](metil)amino]fenil}vinil)piridinio] [3]

20 Se agitan 2 g de 4-[[3-(dimetilaminopropil)metilamino]benzaldehído solubilizados en 5 mL de iPrOH, a los cuales se añaden 585  $\mu L$  de pirrolidina, a temperatura ambiente durante 10 minutos. Se añaden 408  $\mu L$  de ácido acético al medio de reacción mantenido bajo agitación a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se introducen 1,71 g de dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-metilpiridinio) previamente solubilizados en 3 mL de iPrOH y 1 mL de metanol en el medio y se agitan a  $20^\circ C$  durante 4 días. Se añaden 50 mL de éter diisopropílico a la mezcla de reacción enfriada por medio de un baño de nieve carbónica y de acetona. Se filtra el precipitado obtenido y se seca después. Se recogen 2,21 g de polvo violeta. Los análisis indican que el producto es conforme. RMN  $^1H$  (400 MHz, MeOH- $d_4$ ) 1,84 (m, 4 H), 2,34 (s, 12 H), 2,48 (t, 4H), 2,71 (s, 6 H), 3,06 (s, 6H), 3,36 (t, 4H), 3,50 (t, 4 H), 4,75 (t, 4 H), 6,79 (d, 4 H), 7,07 (d, 2 H), 7,60 (d, 4 H), 7,84 (d, 2 H), 7,98 (d, 4 H), 8,57 (d, 4 H).

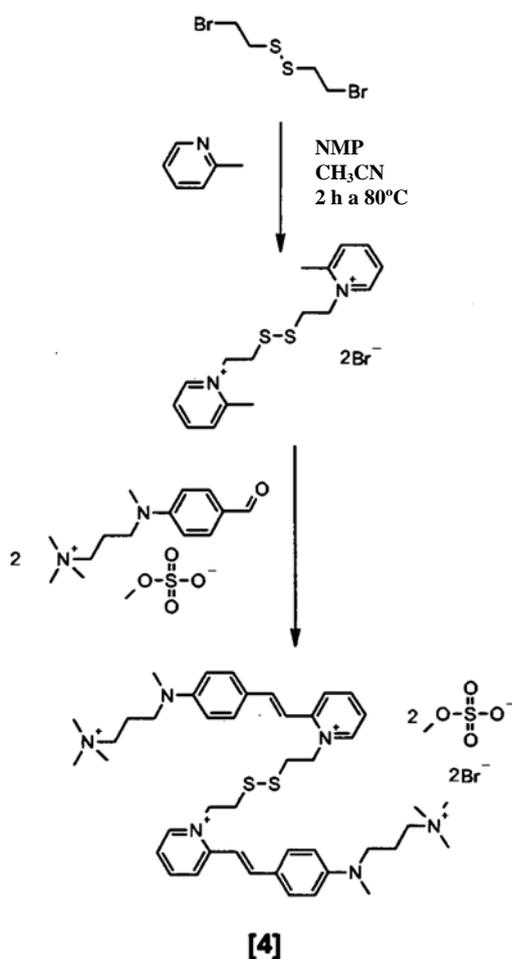
25

**Ejemplo 4:** Síntesis de la sal de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis{2-[(E)-2-(4-{metil[3-(trimetilamonio)propil]amino}fenil)vinil]piridinio} [4]



5

Esquema de síntesis



10 Modo operativo

Etapa 1: Síntesis del dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-metilpiridinio)

15 Se vierte una mezcla de 56 g de 1-bromo-2-[(2-bromoetil)disulfanil]etano y de 15 mL de *N*-metilpirrolidona (NMP) gota a gota sobre 35 g de 2-picolina bajo agitación a 80°C. Se mantiene la mezcla (suspensión blanca) en agitación durante 30 min. a 80°C, se añaden 100 mL de ACN y se mantiene la agitación a 80°C durante 90 min. Después de enfriar, se filtra el sólido obtenido, se lava con 100 mL de ACN y se seca luego. Se recogen 56,2 g de polvo marrón.

Se suspenden 45 g de este polvo en 300 mL de iPrOH a reflujo. Una vez la temperatura ha descendido a 40°C, se filtra el sólido, se lava con 3 veces 100 mL de iPrOH y se seca a vacío. Producto beis claro, 40,56 g. Análisis en conformidad con la estructura esperada.

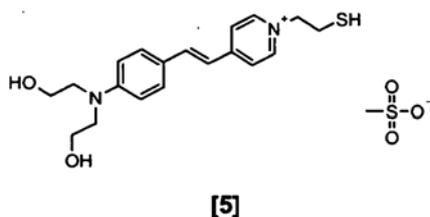
5 Etapa 2: Síntesis del metilsulfato de 3-[(4-formilfenil)(metil)amino]-N,N,N-trimetilpropan-1-amino

Se diluyen 5 g de -[[3-(dimetilamino)propil](metil)amino]benzaldehído en 15 mL de diclorometano. Se añaden progresivamente 2,36 mL de sulfato de dimetilo diluidos en 10 mL de diclorometano. Se calienta la mezcla a reflujo durante 4 h, se enfría después a temperatura ambiente y se vierte sobre 100 mL de acetato de etilo. Se decanta el aceite marrón formado, se lava con 100 mL de AcOEt, se recoge en 200 mL de metanol y se concentra a vacío. Se disuelve entonces en una solución saturada de bicarbonato de sodio y de cloruro de sodio y se extrae con butanol. Se concentra la fase del butanol a vacío, se seca a vacío en presencia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y se utiliza después el producto para la etapa siguiente.

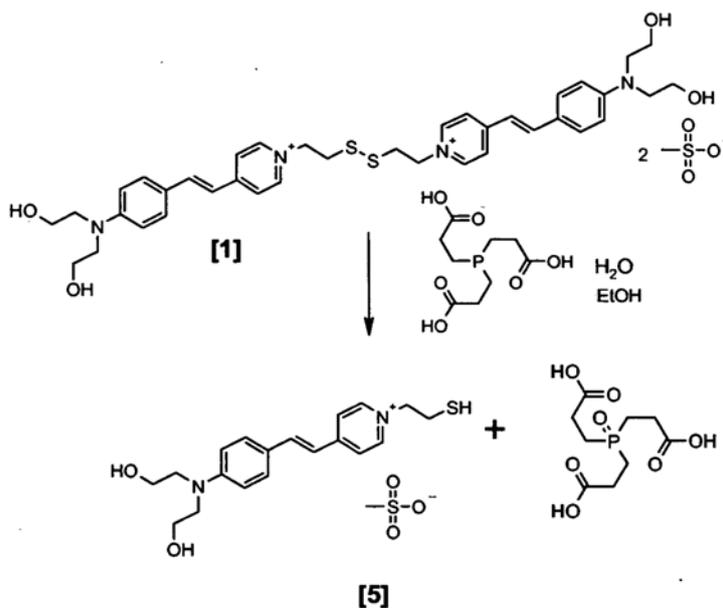
15 Etapa 3: Síntesis de la sal de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis{2-[(E)-2-(4-{metil[3-(trimetilamonio)propil]amino}fenil)vinil]piridinio} [4]

Se agitan 0,62 g de sulfato de 3-[(4-formilfenil)(metil)amino]-N,N,N-trimetilpropan-1-aminiometilo solubilizados en 2 mL de iPrOH y 3 mL de metanol a los cuales se añaden 0,15 mL de pirrolidina a temperatura ambiente durante 10 minutos. Se añaden 0,11 mL de ácido acético al medio de reacción mantenido bajo agitación a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se introducen 0,41 g de dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-metilpiridinio) previamente solubilizados en 2 mL de iPrOH y 2 mL de metanol en el medio y se agitan a 20°C durante 17 h. Los análisis muestran la presencia del producto esperado.

25 **Ejemplo 5:** Síntesis del metanosulfonato de 4-((E)-2-[4-[bis(2-hidroxietyl)amino]fenil]vinil)-1-(2-sulfaniletil)piridinio [5]



30 Esquema de síntesis



## Modo operativo

Síntesis de la sal de 4-((E)-2-{4-[bis(2-hidroxiethyl)amino]fenil}vinil)-1-(2-sulfanyletil)piridinio [5]

- 5 Se disuelven 88 mg del compuesto [1] en 10 mL de mezcla de agua/etanol (1/1); se añaden a la mezcla 60 mg (2 eq.) de hidrato de clorhidrato de ácido 3-[bis(2-carboxietil)fosfino]propanoico en solución en 1 mL de agua y 21 mg (4 eq.) de bicarbonato de sodio en solución en 1 mL de agua. Después de 30 minutos de agitación a 40°C bajo atmósfera inerte, los análisis indican que la mezcla contiene muy mayoritariamente el producto esperado [5].

- 10 Análisis LC-MS: LC-DAD (400-700 nm)  
 Columna: Waters XTerra MS C18 5 µm (4,6 x 50) mm  
 Fase móvil: A: Agua + ácido fórmico 0,1%/B: acetonitrilo  
 Gradiente lineal: T (min.) A%/B%: 0 min. 95/5; 8 min. 0/100  
 Caudal: 1 mL/min.  
 15 Detección: UV Regleta de diodos λ=400-700 nm  
 Tiempo de retención t = 3,3 min.  
 Pureza relativa >90%  
 MS (ESI+) m/z=345 corresponde al pico de masa del monocatión del producto esperado [5]

20

**EJEMPLOS DE COLORACIÓN**

**Ejemplo 1** - procedimiento de coloración con los compuestos [1] a [4]

- 25 Preparación de una composición A

Colorante disulfuro de [1] a [4]	10 <sup>-3</sup> % mol
Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 6 OE	6 g
Hidroxiethylcelulosa	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

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

- 35 Después de aclarar con agua corriente y de secar, se observa un aclaramiento del cabello así tratado: el mechón de altura de tono 4 se vuelve visualmente más claro que mechones control no tratados.

**Ejemplo 2** - procedimiento de coloración con el compuesto [5]

- 40 Se aplican 10 mL de solución fresca del compuesto [5] del ejemplo de síntesis sobre un mechón de 1 g de cabellos de altura de tono 4 dispuestos en el fondo de un mismo bol durante 30 minutos a temperatura ambiente (se da la vuelta a los mechones y se les reimpregna después de 15 minutos).

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

Tras la coloración, el mechón de altura de tono 4 se vuelve visualmente más claro que mechones control no trata-

dos.

Remanencia frente a aplicaciones sucesivas de champú:

5 Se dividen los mechones así tratados en dos y se somete una mitad a 5 aplicaciones sucesivas de champú según un ciclo que comprende la humectación de los mechones con agua, el lavado con un champú clásico y un aclarado con agua, seguido de un secado.

Observaciones visuales

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

15 Se conserva el color observado sobre los mechones y el efecto de aclaramiento permanece visible sobre el cabello así tratado.

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

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

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

25 Se mide la variación de la coloración entre los mechones de cabellos de HT4, teñidos y lavados, por ( $\Delta E$ ) según la ecuación siguiente:

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

30 En esta ecuación, L\*, a\* y b\* representan los valores medidos antes de la coloración y L<sub>0</sub>\*, a<sub>0</sub>\* y b<sub>0</sub>\* representan los valores medidos antes de la coloración (o aplicación de champú).

Cuanto mayor sea el valor de  $\Delta E$ , mayor será la diferencia de color entre los mechones de HT4 y los mechones teñidos.

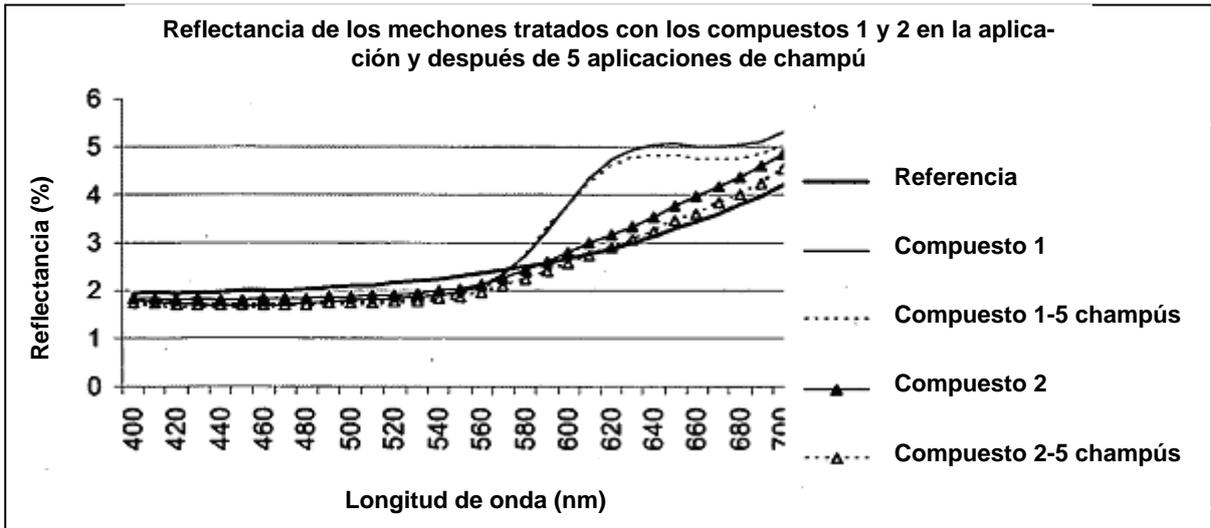
Tratamiento con el colorante fluorescente sobre los mechones de HT4	$\Delta E$
Tras aplicación del compuesto 1 según la invención	8,38
Tras aplicación del compuesto 1 según la invención y después de 5 aplicaciones sucesivas de champú	8,66
Tras aplicación del compuesto 2 según la invención	2,71
Tras aplicación del compuesto 2 según la invención y después de 5 aplicaciones sucesivas de champú	2,84
Tras aplicación del compuesto 3 según la invención	9,62
Tras aplicación del compuesto 3 según la invención y después de 5 aplicaciones sucesivas de champú	9,88
Tras aplicación del compuesto 5 según la invención	5,27
Tras aplicación del compuesto 5 según la invención y después de 5 aplicaciones sucesivas de champú	5,25

Los resultados de la tabla anterior muestran que la coloración evoluciona muy poco después de 5 aplicaciones de champú. Así, la coloración y el efecto aclarante sobre el cabello permanecen casi inalterados, lo que muestra una

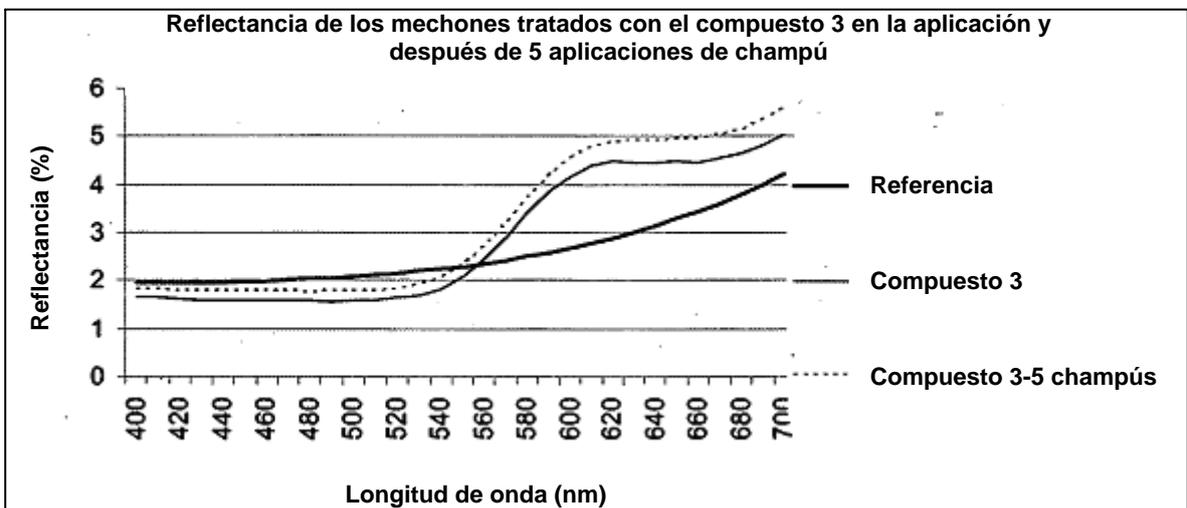
muy buena resistencia a los champús de los colorantes de la invención.

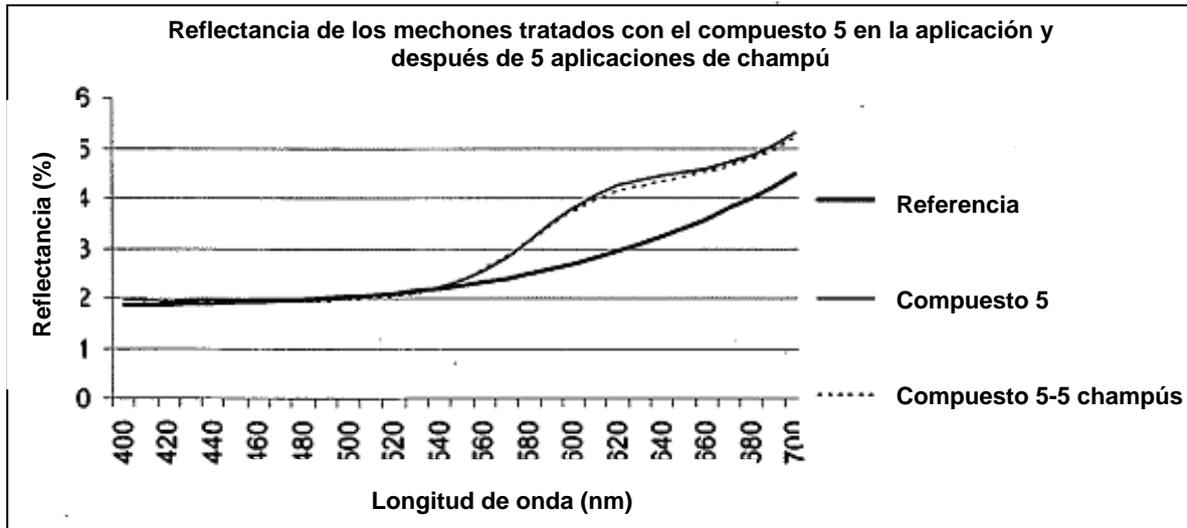
Resultados de reflectancia

- 5 Se expresaron los rendimientos de aclaramiento de las composiciones conforme a la invención y su remanencia frente a aplicaciones sucesivas de champú en función de la reflectancia del cabello. Se comparan estas reflectancias con la reflectancia de un mechón de cabello no tratado de altura de tono HT4.
- 10 Se mide la reflectancia por medio de un aparato espectrofotocolorimétrico KONIKA-MINOLTA®, CM 2600d y tras irradiación del cabello con una luz visible en el espectro de longitudes de onda que va de 400 a 700 nanómetros.



15



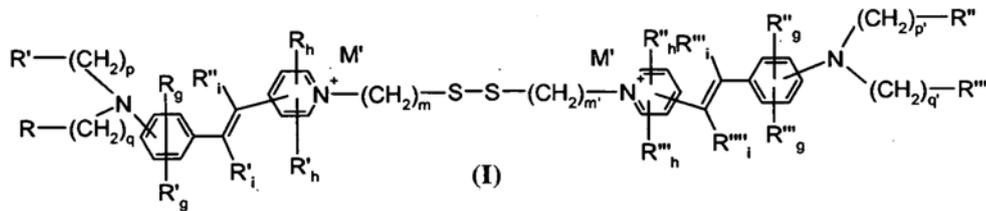


5 Se constata en primer lugar que la reflectancia de un mechón de cabello tratado con una composición según la invención es superior a la del cabello no tratado. Los mechones tratados aparecen, pues, más claros.

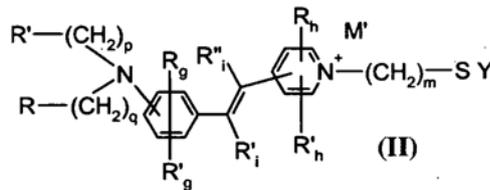
10 Además, los resultados muestran que la reflectancia de los mechones de cabello de altura de tono 4 tratados con las composiciones de la invención evoluciona muy poco después de 5 aplicaciones de champú. Así, la coloración y el efecto aclarante sobre el cabello permanecen casi inalterados, lo que muestra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

## REIVINDICACIONES

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



5



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

- 15 > R y R''', idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, un grupo amino (NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>) o amonio (N<sup>+</sup>R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>), An<sup>-</sup>, representando R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub>, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o también dos grupos alquilo R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> del grupo amino o amonio forman un heterociclo de 5 a 7 eslabones y que incluye eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al átomo de nitrógeno, y representando An<sup>-</sup> un contraión aniónico;
- 20 > R' y R'', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo tal como se ha definido para R y R''', respectivamente;
- 25 > R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R''<sub>g</sub>, R'''<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R''<sub>h</sub> y R'''<sub>h</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo amino, (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poli)hidroxialcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilamino, acilamino, carbamoilo o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) eventualmente substituido por un grupo seleccionado entre alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), hidroxilo, ciano, carboxi, amino o (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, o también los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo de 5 a 7 eslabones y que incluye eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al átomo de nitrógeno;
- 30 > R'<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, R'''<sub>i</sub> y R''''<sub>i</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
- > m y m', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 1 y 10 inclusive;
- > p, p', q y q', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 1 y 6 inclusive;
- > representando M' un contraión aniónico; e
- > Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: N<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup> o un grupo fosfonio: P<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, representando R<sup>α</sup>, R<sup>β</sup>, R<sup>γ</sup> y R<sup>δ</sup>, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); o v) un grupo protector de función tiol;

35

entendiéndose que:

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

40

2. Colorante fluorescente de fórmula (II) según la reivindicación precedente, donde Y representa un átomo de hidrógeno, o un metal alcalino.

3. Colorante fluorescente de fórmula (II) según la reivindicación 1, donde Y representa un grupo protector.

45

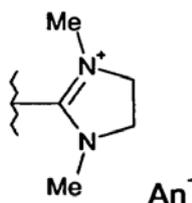
4. Colorante fluorescente de fórmula (II) según la reivindicación precedente, donde Y representa un grupo protector seleccionado entre los radicales siguientes:

- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;

- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)tiocarbonilo;
- alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;
- alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)tiocarbonilo;
- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)tiotiocarbonilo;
- (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo;
- (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminotiocarbonilo;
- arilcarbonilo, como fenilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- aril(alcoxi)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;
- (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo;
- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)arilaminocarbonilo;
- carboxi;
- SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, representando M<sup>+</sup> un metal alcalino, o también M' de la fórmula (II) y M<sup>+</sup> están ausentes;
- arilo eventualmente substituido;
- heteroarilo eventualmente substituido;
- heterocicloalquilo eventualmente substituido, eventualmente catiónico;
- isotiouronio -C(NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)=N<sup>+</sup>R<sup>e</sup>R<sup>f</sup>; An<sup>-</sup>, representando R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> y R<sup>f</sup>, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); preferiblemente, R<sup>c</sup> a R<sup>f</sup> representan un átomo de hidrógeno; y An<sup>-</sup> representa un contraión;
- isotiurea -C(NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)=NR<sup>e</sup>; siendo R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> y R<sup>e</sup> tal como se ha definido anteriormente;
- (di)aril(alquilo)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) eventualmente substituido;
- (di)heteroaril(alquilo)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) eventualmente substituido;
- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, representando R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:
  - alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
  - alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);
  - arilo eventualmente substituido;
  - heteroarilo eventualmente substituido;
  - P(Z<sup>1</sup>)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, representando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, idénticos o diferentes, un grupo hidroxilo, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alquilo, representando R<sup>3</sup> un grupo hidroxilo o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y representando Z<sup>1</sup> un átomo de oxígeno o de azufre;
- cíclico estéricamente bloqueado, tal como el grupo adamantilo; y
- alcoxi(alquilo)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) eventualmente substituido.

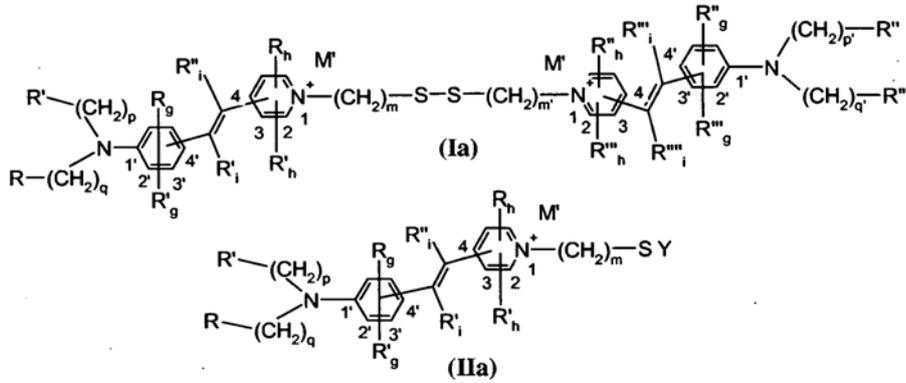
5. Colorante fluorescente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde Y representa un metal alcalino o un grupo protector seleccionado entre:

- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;
- arilcarbonilo;
- alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- aril(alcoxi)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;
- (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo;
- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)arilaminocarbonilo;
- arilo eventualmente substituido;
- heteroarilo monocíclico catiónico de 5 ó 6 eslabones;
- heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 eslabones;
- heterociclo catiónico de la fórmula siguiente:



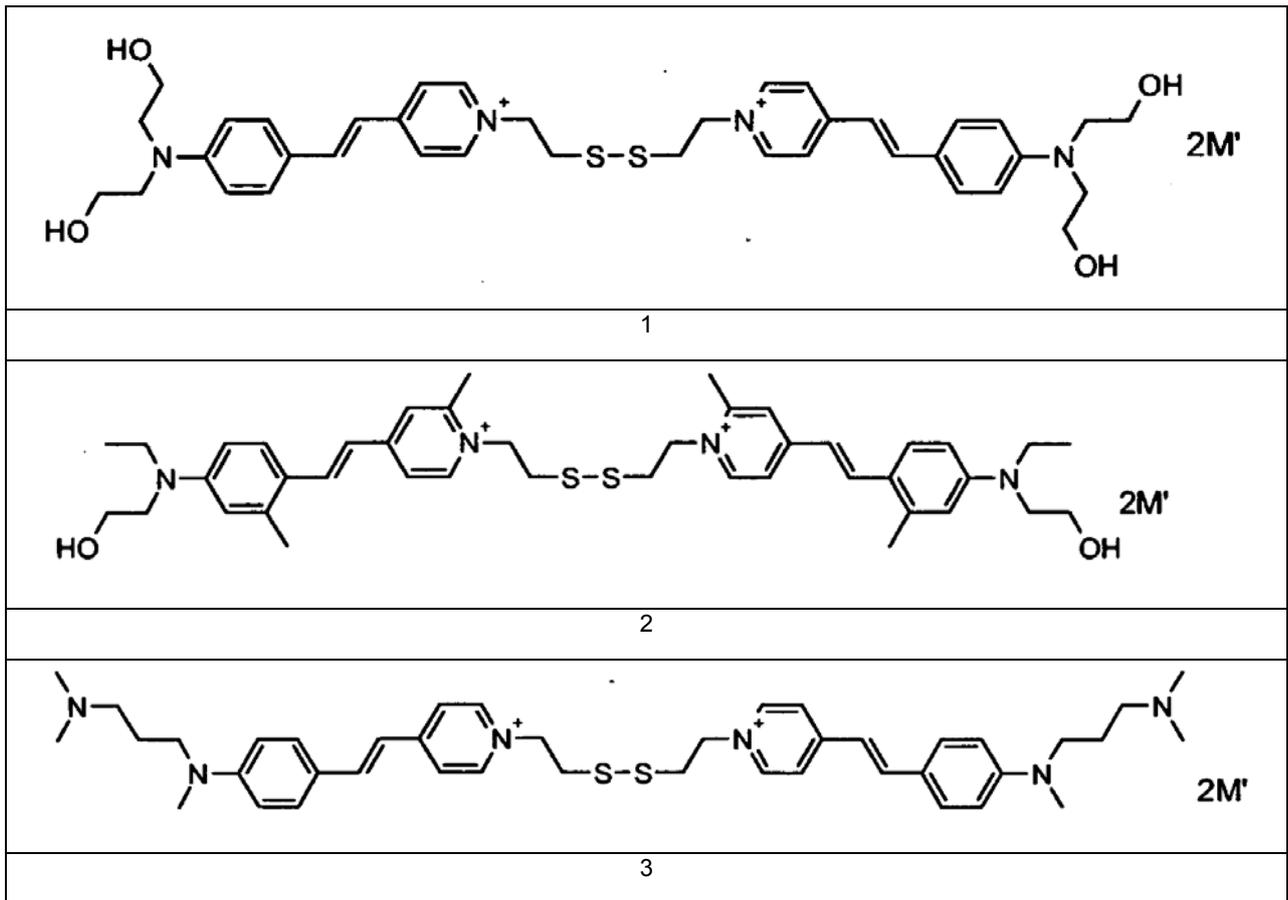
- isotiouronio -C(NH<sub>2</sub>)=N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>; An<sup>-</sup>;
- isotiurea -C(NH<sub>2</sub>)=NH; y
- SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, representando M<sup>+</sup> un metal alcalino, o también M' de la fórmula (II) y M<sup>+</sup> están ausentes.

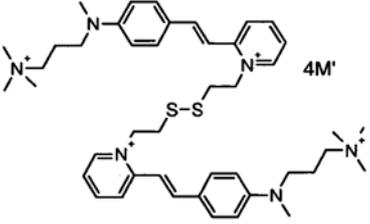
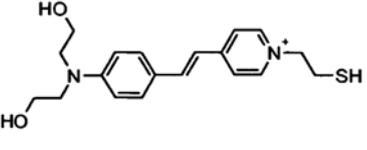
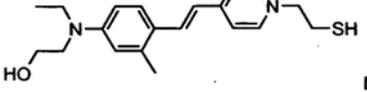
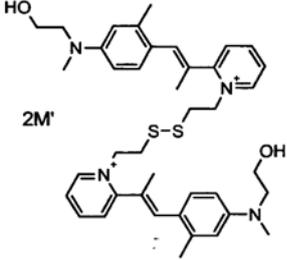
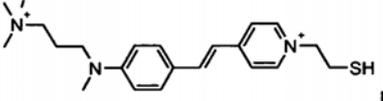
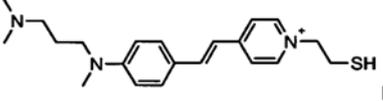
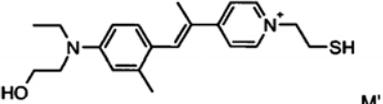
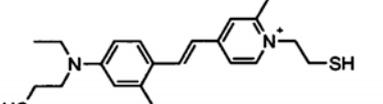
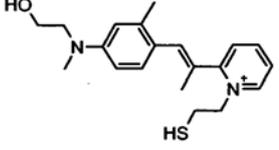
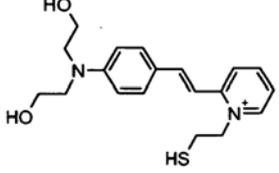
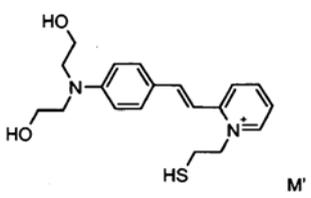
6. Colorante fluorescente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes perteneciente a la fórmula (Ia) o (IIa), que posee el grupo etileno que une la parte piridinio al fenilo en posición orto o para del piridinio, o sea en 2-4', 4-2' o 4-4':

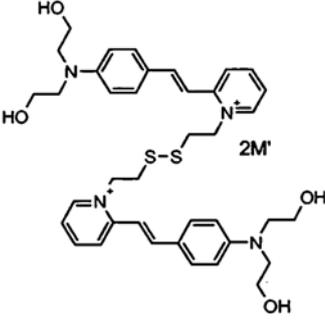
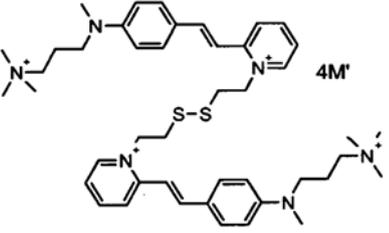
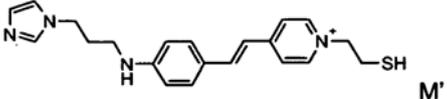
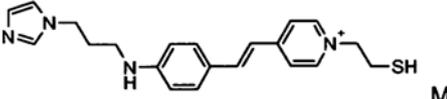
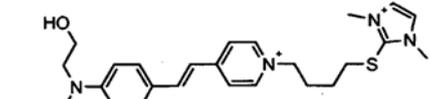
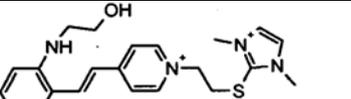
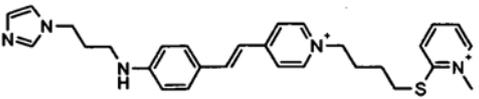
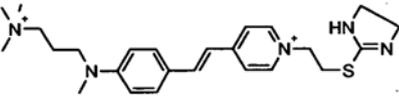
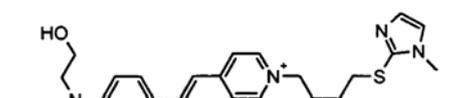
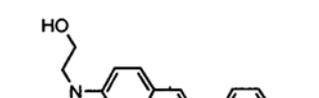
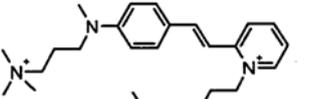
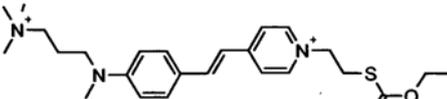


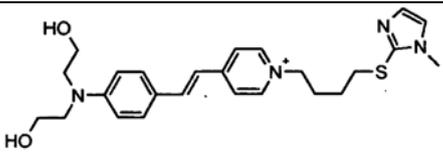
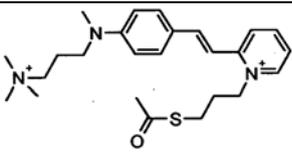
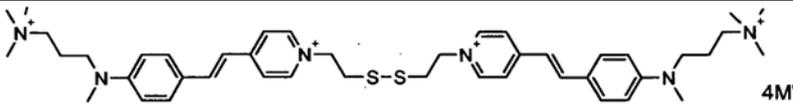
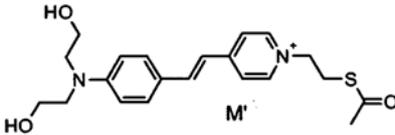
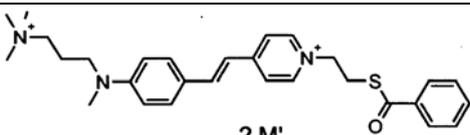
5 donde R, R', R'', R''', R<sub>g</sub>, R'<sub>g</sub>, R''<sub>g</sub>, R''<sub>g</sub>, R<sub>h</sub>, R'<sub>h</sub>, R''<sub>h</sub>, R''<sub>h</sub>, R'<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, R''<sub>i</sub>, m, m', p, p', q, q', Y y M' son tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

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



 <p style="text-align: right;">4M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>
4	5
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: left;">2M'</p>
6	7
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>
8	9
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>
10	11
 <p style="text-align: right;">M'</p>	 <p style="text-align: right;">M'</p>
12	13
 <p style="text-align: right;">M'</p>	
14	

 <p>16</p>	 <p>17</p>
 <p>18</p>	 <p>19</p>
 <p>20</p>	 <p>21</p>
 <p>22</p>	 <p>23</p>
 <p>24</p>	 <p>25</p>
 <p>26</p>	 <p>27</p>

 <p style="text-align: right;"><math>M'</math></p>	 <p style="text-align: right;"><math>2M'</math></p>
28	29
 <p style="text-align: right;"><math>4M'</math></p>	
30	
 <p style="text-align: right;"><math>M'</math></p>	
31	
 <p style="text-align: right;"><math>2 M'</math></p>	
32	

representando  $M'$  un contraión aniónico.

- 5 8. Composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 10 9. Composición tintórea que contiene, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos un agente reductor.
- 15 10. Composición tintórea según la reivindicación precedente, donde el agente reductor es seleccionado entre la cisteína, la homocisteína, el ácido tioláctico, las sales de estos tioles, las fosfinas, el bisulfito, los sulfitos, el ácido tioglicólico, así como sus ésteres, los borohidruros y sus derivados, las sales de sodio, litio, potasio, calcio y amonios cuaternarios y el catecolborano.
- 20 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde el colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) está presente en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 50% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 25 12. Procedimiento de coloración de materias queratínicas, en el cual se aplica sobre las materias una composición tintórea tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que contiene, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, eventualmente en presencia de un agente reductor.
- 30 13. Procedimiento de coloración según la reivindicación precedente, en el cual, cuando el colorante fluorescente tiol de fórmula (II) tiene un grupo Y de protección, la aplicación va precedida de una etapa de desprotección.
14. Procedimiento de coloración de materias queratínicas según una cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, **caracterizado por** ser las materias queratínicas fibras queratínicas oscuras que poseen una altura de tono inferior o igual a 6.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el cual se aplica el agente reductor antes o después de la aplicación del colorante fluorescente de fórmula (I) o (II).

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el cual la composición contiene un agente oxidante.
- 5 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, que incluye una etapa adicional consistente en aplicar sobre las fibras queratínicas un agente oxidante.
- 10 18. Dispositivo de varios compartimentos, en el cual un primer compartimento contiene una composición tintórea que incluye un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 7 y un segundo compartimento contiene un agente reductor.
- 15 19. Dispositivo según la reivindicación precedente, que tiene un tercer compartimento que contiene un agente oxidante.
- 20 20. Utilización de los colorantes fluorescentes de fórmula (I) o (II) tales como los definidos en las reivindicaciones 1 a 7 para la tinción de fibras queratínicas humanas oscuras.
21. Utilización según la reivindicación precedente para el aclaramiento de las fibras queratínicas oscuras.
22. Utilización según las reivindicaciones 20 ó 21, **caracterizada por** poseer las fibras queratínicas una altura de tono inferior a 6.