



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 592**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07731817 .8**
96 Fecha de presentación : **23.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2004758**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Composición de tinción que contiene un colorante fluorescente tiol/disulfuro con heterociclo 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 53072
09.02.2007 US 900363 P

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2011

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

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2011

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 367 592 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de tinción que contiene un colorante fluorescente tiol/disulfuro con heterociclo y con carga catiónica interna y procedimiento de aclaramiento de las materias queratínicas a partir de este colorante

5 La invención se relaciona con la coloración de materias queratínicas con ayuda de colorantes fluorescentes tiol o disulfuro que contienen un heterociclo.

10 Es conocida la tinción de las fibras queratínicas, especialmente humanas, mediante una coloración directa. El procedimiento clásicamente utilizado en coloración directa consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas colorantes directos, que son moléculas coloreadas y colorantes que tienen una 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 frente 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. Por último, 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 alisado.

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 calidad 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 enlace covalente al cabello. Por ejemplo, es conocida la reacción de colorantes que tienen grupos reactivos con los residuos de cistina o de cisteína muy numerosos en las fibras queratínicas; véanse, por ejemplo, Journal of the Society of Dyers and Colourists, Guise y Stapleton, 91, 259-264 (1975); Journal of Cosmetic Chemistry, 42 1-17 (1991); y CA 2.024.509.

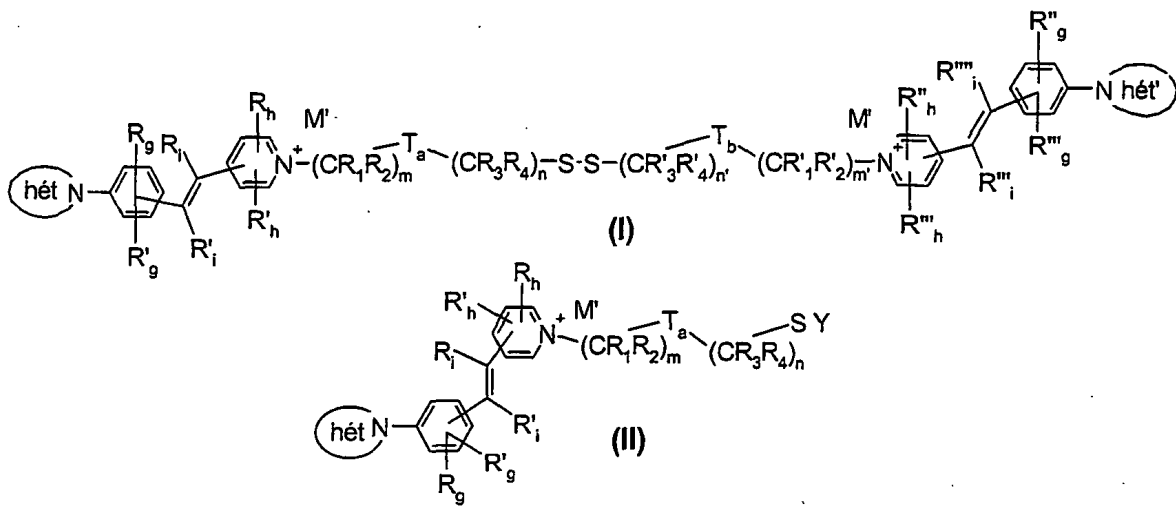
50 Es además conocida la protección de la o las funciones tiol contenidas en una molécula que se ha de inyectar en el cabello antes de aplicarlas a dicho cabello (WO99/51194). Sin embargo, esta solicitud no menciona la utilización de colorantes fluorescentes que permitan dar color al cabello o aclararlo.

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 durante su aplicación.

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

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

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



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

>



y



idénticos o diferentes, representan un grupo heterocíclico saturado o no, particularmente monocíclico, que comprende de 5 a 7 eslabones y lleva 1 o dos heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno o de azufre; particularmente, el heteroátomo es un átomo de nitrógeno; en particular, el heterociclo es seleccionado entre pirazolilo, pirrolidinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, piperidinilo, morfolinilo e imidazolilo;

> $R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h$ y R'''_h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo amino, (di)alquil(C_1 - C_4)amino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi C_1 - C_4 , (poli)hidroxialcoxi C_2 - C_4 , alquil(C_1 - C_4)carboniloxi, alcoxi(C_1 - C_4)carbonilamino, acilamino, carbamoilo o alquil(C_1 - C_4)sulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C_1 - C_{16}) eventualmente substituido por un grupo seleccionado entre alcoxi (C_1 - C_{12}), hidroxilo, ciano, carboxi, amino o (di)alquil(C_1 - C_4)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 contiene eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al átomo de nitrógeno; particularmente, $R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h$ y R'''_h representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_4);

- R_i, R'_i, R''_i y R'''_i , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); particularmente, R_i, R'_i, R''_i y R'''_i representan un átomo de hidrógeno;
- $R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_3, R'_3, R_4$ y R'_4 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), hidroxilo, ciano, carboxi, amino, alquil(C_1-C_4)amino o dialquil(C_1-C_4)amino, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo de 5 a 7 eslabones, que tiene eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; especialmente, $R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_3, R'_3, R_4$ y R'_4 son átomos de hidrógeno o un grupo amino; particularmente, $R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_3, R'_3, R_4$ y R'_4 representan un átomo de hidrógeno;
- T_a y T_b , idénticos o diferentes, representan:

i) o bien un enlace covalente σ ;

ii) o bien uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados entre $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^o)-$ o $-C(O)-$, donde R y R^o , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 o un arilalquilo(C_1-C_4); especialmente, T_a es idéntico a T_b y representan un enlace covalente σ o un grupo seleccionado entre $-N(R)-$, $-C(O)-$, $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$, $-C(O)-N(R)-C(O)-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$ y $-N^+(R)(R^o)-$, donde R y R^o , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); particularmente, T_a y T_b representan un enlace σ ;

iii) o bien un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no, preferiblemente monocíclico, que contiene especialmente dos heteroátomos, particularmente dos átomos de nitrógeno, y que lleva especialmente de 5 a 7 eslabones, tal como imidazolio, piperazilo, piperazinio, homopiperazilo u homopiperazinio, eventualmente substituido por un grupo alquilo (C_1-C_4), tal como metilo;

- m, m', n y n' , idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 0 y 6 inclusive, donde $m+n$ y $m'+n'$, idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 1 y 10 inclusive; particularmente, la suma $m+n = m'+n' =$ un número entero comprendido entre 2 y 4 inclusive; preferiblemente, $m+n = m'+n' = 2$;

➤ representando M' un contraión aniónico; e

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

entendiéndose que:

- cuando el compuesto de fórmula (I) o (II) contiene otras partes catiónicas, se encuentra asociado a uno o más contraiones aniónicos que 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 los definidos anteriormente y eventualmente un agente reductor.

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

El procedimiento de coloración según la invención permite dar color de forma visible a las materias queratínicas oscuras, en particular a las fibras queratínicas humanas oscuras, especialmente al cabello oscuro.

Además, el procedimiento de la invención permite obtener una coloración de las materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas, especialmente el cabello, sin degradar dicha materia, que es persistente 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 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 C₁-C₁₆, preferentemente C₁-C₈, eventualmente substituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄, acilamino o amino substituido por dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₄, 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 substituido, que tiene eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;
 - un átomo de halógeno, tal como cloro, flúor o bromo;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi C₁-C₂;
 - un radical alquiltío C₁-C₂;
 - un radical (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - 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 substituido por un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;
 - un radical amino substituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, C₁-C₆, eventualmente portadores de al menos:
 - i) un grupo hidroxilo,
 - ii) un grupo amino eventualmente substituido por uno o dos radicales alquilo C₁-C₃ eventualmente substituidos, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado, eventualmen-

te sustituido, que contiene eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

- 5 • -NR-COR', donde el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂;
- (R)₂N-CO-, donde los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
- 10 • R'SO₂-NR-, donde el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical fenilo;
- (R)₂N-SO₂-, donde los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
- 15 • 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 que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de halógeno, idénticos o diferentes; el grupo polihalogenoalquilo es, por ejemplo, el trifluorometilo;
- 20 - 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 C₁-C₄;
 - (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
 - 25 • un radical alquiltío C₁-C₂;
 - RCO-NR'-, donde el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo C₁-C₂ o amino sustituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes C₁-C₄ eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo;
 - 30 • RCO-O-, donde el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ o amino sustituido por uno o dos grupos alquilo idénticos o diferentes C₁-C₄ eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que tiene eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
 - 35 • RO-CO-, donde el radical R es un radical alquilo C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
- un radical cíclico o heterocíclico o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo pueden también estar sustituidos por uno o más grupos oxo o tioxo;
- 40 - 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, tal como difenilmetilo o 1,1-difeniletilo;
- 45 - un «radical heteroarilo» representa un grupo mono- o policíclico, condensado o no, eventualmente catiónico, que tiene de 5 a 22 eslabones y de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno, de azufre y de selenio, y uno al menos de cuyos anillos es aromático; preferiblemente, un radical heteroarilo es seleccionado entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistiazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenooxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazoiltriazilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazoilimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
- 50 - un radical «diheteroarilalquilo» representa un grupo que lleva sobre el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos heteroarilo, idénticos o diferentes, tal como difurilmetilo, 1,1-difuriletilo, dipirrolilmetilo o ditienilmetilo;
- 55 - 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;
- 60 - un radical «cíclico estéricamente bloqueado» es un radical cíclico, aromático o no, sustituido o no, bloqueado por efecto o restricción estérica, que tiene de 6 a 14 eslabones, que pueden tener puentes; a modo de radicales estéricamente bloqueados, se pueden citar el biciclo[1.1.0]butano, los mesi-

tilos 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, que contiene 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_1-C_{16} , lineal o ramificado, preferentemente C_1-C_8 ;
- mediante la expresión «eventualmente sustituido» atribuida al radical alquilo, se subentiende que dicho radical alquilo puede estar sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales i) hidroxilo, ii) alcoxi C_1-C_4 , iii) acilamino, iv) amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, C_1-C_4 , pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo de 5 a 7 eslabones, que tiene eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario $-N^+R'R''R'''$, M para el cual R' , R'' y R''' , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 , o también $-N^+R'R''R'''$ forma un heteroarilo, tal como imidazolio, eventualmente sustituido por un grupo alquilo C_1-C_4 , 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_1-C_{16} , preferiblemente C_1-C_8 ;
- un «radical alquiltío» es un radical alquil-S- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, C_1-C_{16} , preferiblemente C_1-C_8 ; cuando el grupo alquiltío está eventualmente sustituido, se subentiende con ello 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_2SO_4 ; iv) de ácidos alquilsulfónicos: $Alq-S(O)_2OH$, tal como de ácido metilsulfónico y de ácido etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos: $ArS(O)_2OH$, tal como de ácido bencenosulfónico y de ácido toluensulfónico; vi) de ácido cítrico; vii) de ácido succínico; viii) de ácido tartárico; ix) de ácido láctico; x) de ácidos alcoxisulfónicos: $Alq-O-S(O)OH$, tal como de ácido metoxisulfónico y de ácido etoxisulfónico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos, tal como de ácido toluenoxisulfónico y de ácido fenoxisulfónico; xii) de ácido fosfórico H_3PO_4 ; xiii) de ácido acético CH_3COOH ; xiv) de ácido triflico CF_3SO_3H , y xv) de ácido tetrafluorobórico HF_4 ;
- 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 se encuentran los alquil(C_1-C_6)sulfonatos: $Alq-S(O)_2O^-$, tales como el metilsulfonato o mesilato y el etilsulfonato; iv) los arilsulfonatos: $Ar-S(O)_2O^-$, tales como el bencenosulfonato y el toluensulfonato o tosilato; v) el citrato; vi) el succinato; vii) el tartrato; viii) el lactato; ix) los alquilsulfatos: $Alq-O-S(O)O^-$, tales como el metilsulfato y el etilsulfato; x) los arilsulfatos: $Ar-O-S(O)O^-$, tales como el bencenosulfato y el toluensulfato; xi) los alcoxisulfatos: $Alq-O-S(O)_2O^-$, tales como el metoxisulfato y el etoxisulfato; xii) los ariloxisulfatos: $Ar-O-S(O)_2O^-$; xiii) el fosfato; xiv) el acetato; xv) el triflato, y xvi) los boratos, tales como el tetrafluoroborato.

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

Preferentemente, los compuestos fluorescentes de la invención son colorantes capaces de absorber en el visible λ_{abs} comprendido entre 400 y 800 nm y de reemitir en el visible λ_{em} comprendido entre 400 y 800 nm. Más preferentemente, los colorantes fluorescentes con grupo heterocíclico de fórmula (I) o (II) son colorantes capaces de absorber a una λ_{abs} comprendida entre 420 nm y 550 nm y de reemitir en el visible a una λ_{em} comprendida entre 470 y 600 nm.

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

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, cap. 5.

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

- 5
- alquil(C₁-C₄)carbonilo;
 - alquil(C₁-C₄)tiocarbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
 - alcoxi(C₁-C₄)tiocarbonilo;
 - alquil(C₁-C₄)titiocarbonilo;

10

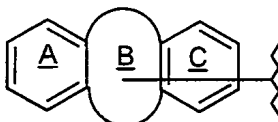
 - (di)(alquil)(C₁-C₄)aminocarbonilo;
 - (di)(alquil)(C₁-C₄)aminotiocarbonilo;
 - arilcarbonilo, como fenilcarbonilo;
 - ariloxicarbonilo;
 - arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;

15

 - (di)(alquil)(C₁-C₄)aminocarbonilo, como dimetilaminocarbonilo;
 - (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
 - carboxi;
 - SO₃⁻; M⁺, representando M⁺ un metal alcalino, tal como el sodio o el potasio, o también M' de la fórmula (II) y M⁺ están ausentes;

20

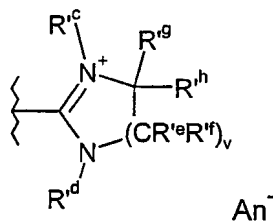
 - arilo eventualmente sustituido, tal como el fenilo, dibenzosuberilo o 1,3,5-cicloheptatrienilo;
 - heteroarilo eventualmente sustituido, como especialmente los heteroarilos catiónicos o no que tienen de 1 a 4 heteroátomos siguientes:
- 25
- i) monocíclicos de 5, 6 ó 7 eslabones, tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirililo, tiopiridilo, piridinilo, pirimidinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirazinilo, piridazinilo, piridazinilo, triazinilo, triazinilo, tetrazinilo, tetrazinilo, azepina, azepinilo, oxazepinilo, oxazepinilo, tiepinilo, tiepinilo, imidazolilo e imidazolilo;
- 30
- ii) bicíclicos de 8 a 11 eslabones, tales como indolilo, indolinilo, benzoimidazolilo, benzoimidazolilo, benzoxazolilo, benzoxazolilo, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolilo, piridoimidazolilo, piridoimidazolilo y tienocicloheptadienilo, estando estos grupos mono- o bicíclicos eventualmente sustituidos por uno o más grupos tales como alquilo (C₁-C₄), como metilo, o polihalogenoalquilo(C₁-C₄), como trifluorometilo;
- 35
- iii) o tricíclicos ABC siguientes:



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

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

50



donde R^c , R^d , R^e , R^f , R^g y R^h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_4), o también dos grupos R^g con R^h y/o R^e con R^f forman 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^- , representando R^c , R^d , R^e y R^f , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_4); preferiblemente, R^c a R^f representan un átomo de hidrógeno; y An^- representa un contraión;

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

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

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

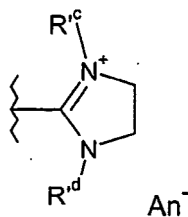
■ $CR^1R^2R^3$, representando R^1 , R^2 y R^3 , idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:

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

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

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

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

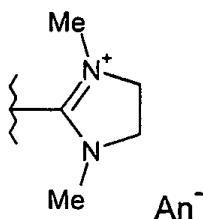


donde R^{c} y R^{d} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); preferiblemente, R^{c} a R^{d} representan un grupo alquilo (C_1-C_4), tal como metilo; y An^{-} representa un contraión.

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

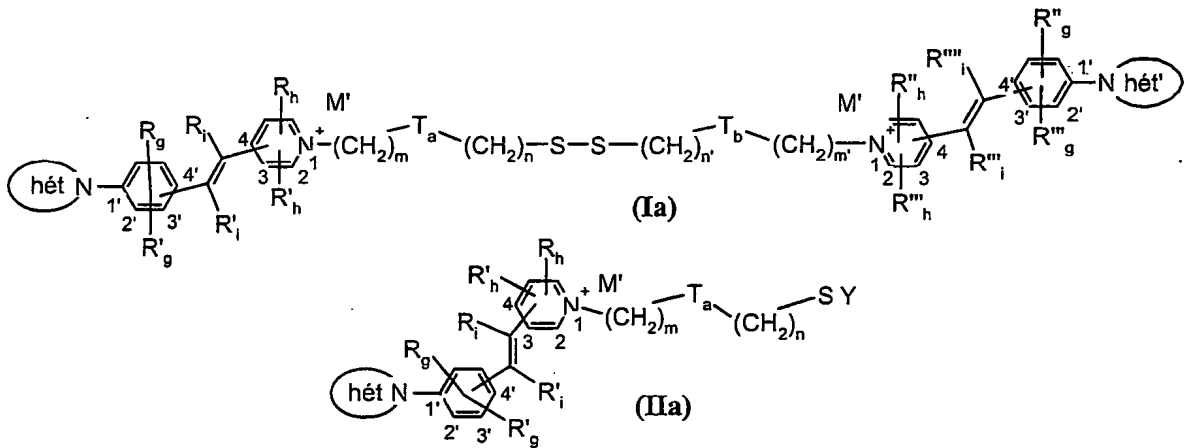
10 En particular, Y representa un metal alcalino o un grupo protector, tal como:

- alquil(C_1-C_4)carbonilo, como metilcarbonilo o etilcarbonilo;
- arilcarbonilo, como fenilcarbonilo;
- 15 ➤ alcoxi(C_1-C_4)carbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxi(C_1-C_4)carbonilo;
- (di)alquil(C_1-C_4)aminocarbonilo, como dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)(C_1-C_4)arilaminocarbonilo;
- arilo eventualmente substituido, tal como fenilo;
- 20 ➤ 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 imidazolio, estando estos grupos eventualmente substituidos por uno o más grupos, idénticos o diferentes, alquilo (C_1-C_4), tales como metilo;
- 25 ➤ heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 eslabones, tal como benzoimidazolio o benzoxazolio, estando estos grupos eventualmente substituidos por uno o más grupos, idénticos o diferentes, alquilo (C_1-C_4), tales como metilo;
- heterociclo catiónico de la fórmula siguiente:



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

35 Según un modo particular de la invención, los colorantes de la invención pertenecen a una de las dos fórmulas (Ia) y (IIa) que poseen el grupo etileno que une la parte piridinio al fenilo en posición orto o para, ya sea en las posiciones 4-4', 4-2' o 2-4':



fórmulas (Ia) o (IIa) en las cuales:

5 >



10 y



- 15 idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, representan un grupo heterocíclico saturado o no, monocíclico, que comprende de 5 a 7 eslabones y lleva 1 ó 2 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno y de azufre; particularmente, el heteroátomo es un átomo de nitrógeno; en particular, el heterociclo es seleccionado entre pirazolilo, piperazinilo, piperidinilo, morfolinilo e imidazolilo;
- 20 > R_i , R'_i , R''_i y R'''_i , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_4); particularmente, R_i , R'_i , R''_i y R'''_i representan un átomo de hidrógeno;
- > R_g , R'_g , R''_g , R'''_g , R_h , R'_h , R''_h y R'''_h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_4); particularmente, los grupos R_h y R'_h y R''_h y R'''_h se encuentran en orto con respecto al piridinio y representan un grupo alquilo (C_1 - C_4) y R_g , R'_g , R''_g y R'''_g representan un átomo de hidrógeno;
- 25 > T_a y T_b representan un enlace covalente σ o un grupo seleccionado entre: $-N(R)-$, $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$ y $-N^+(R)(R^o)-$, representando R y R^o , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 - C_4 ; particularmente, T_a y T_b representan un enlace σ ;
- > m , m' , n y n' , idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 0 y 6 inclusive, siendo $m+n$ y $m'+n'$ preferiblemente idénticos y siendo la suma $m+n = m'+n' =$ un número entero comprendido entre 2 y 6 inclusive; preferiblemente, $m+n = m'+n'$ y es un número entero igual a 2;
- 30 > representando M' un contraión aniónico; e
- > Y es tal como se ha definido anteriormente;

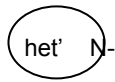
entendiéndose que:

- 35 - la función SY del colorante de fórmula (IIa) puede encontrarse en la forma covalente $-S-Y$ o iónica $-S Y^+$ según la naturaleza de Y y el pH del medio y
- cuando el compuesto de fórmula (Ia) o (IIa) contiene otras partes catiónicas, se encuentra asociado a uno o más contraiones aniónicos que permiten alcanzar la electroneutralidad de la fórmula (Ia) o (IIa).

Ventajosamente, los colorantes de fórmula (Ia) y (IIa) poseen el grupo

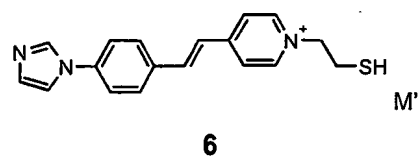
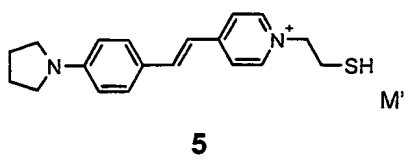
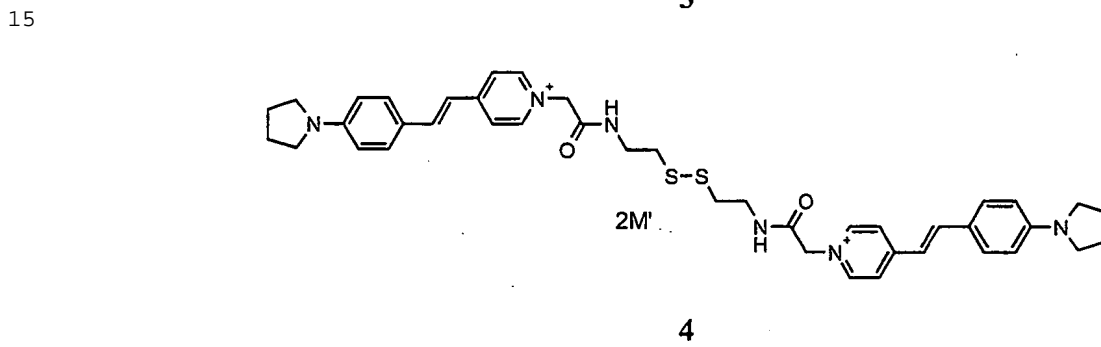
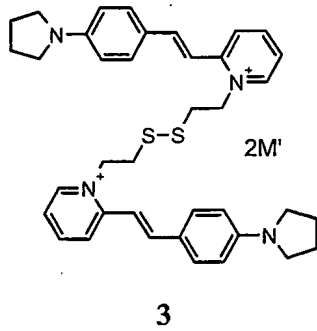
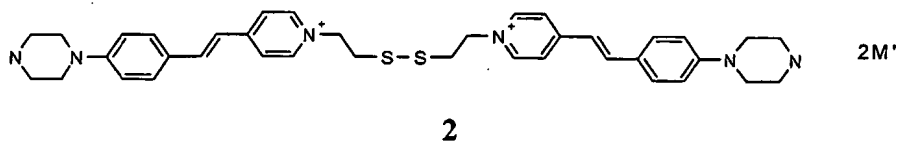
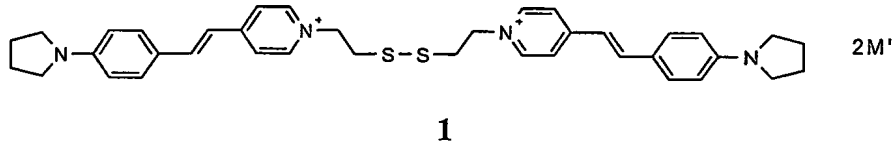


y

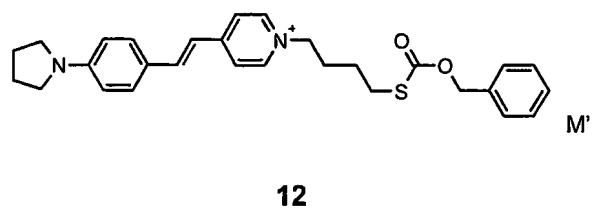
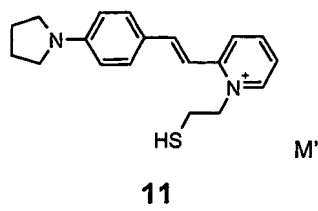
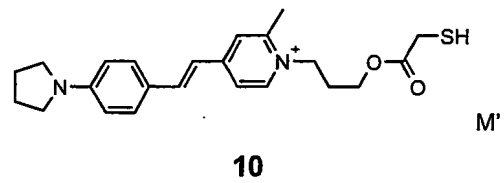
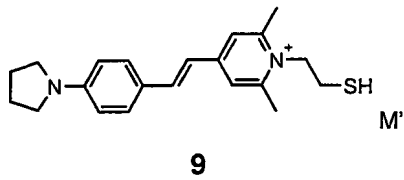
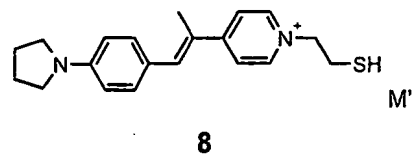
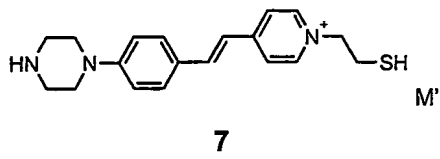


5 en posición para del fenilo unido al etileno, es decir, en posición 1' del radical fenilo, estando el etileno unido al mismo radical fenilo en posición 4'.

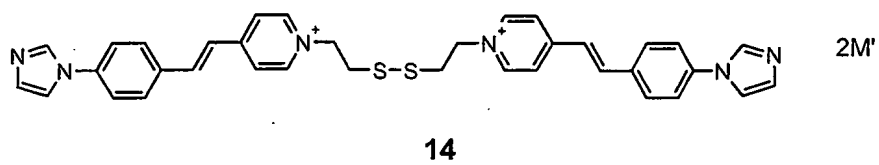
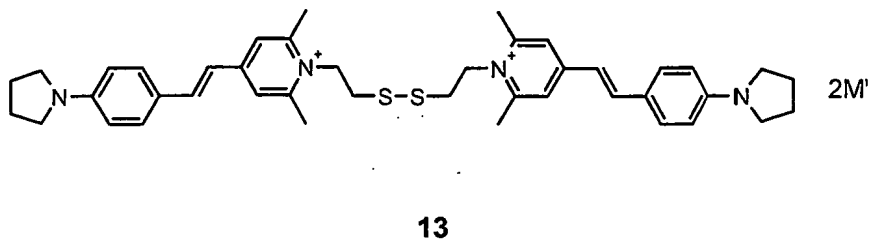
10 A modo de ejemplo de colorantes fluorescentes tiol, se pueden citar especialmente los compuestos siguientes:



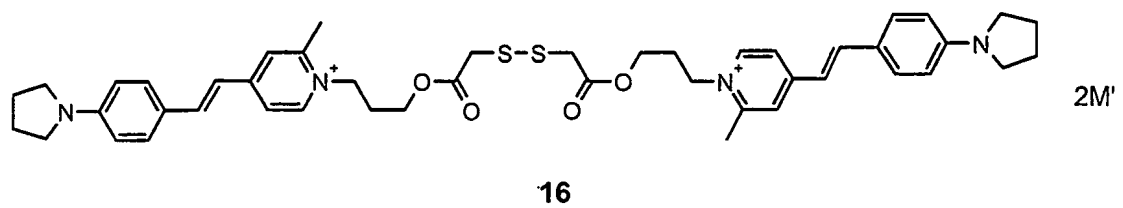
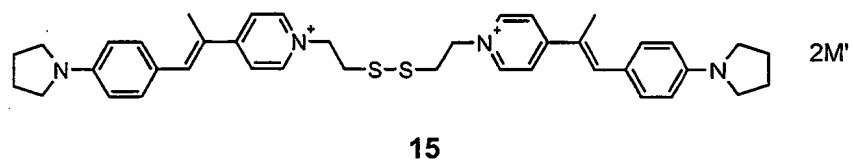
20



5



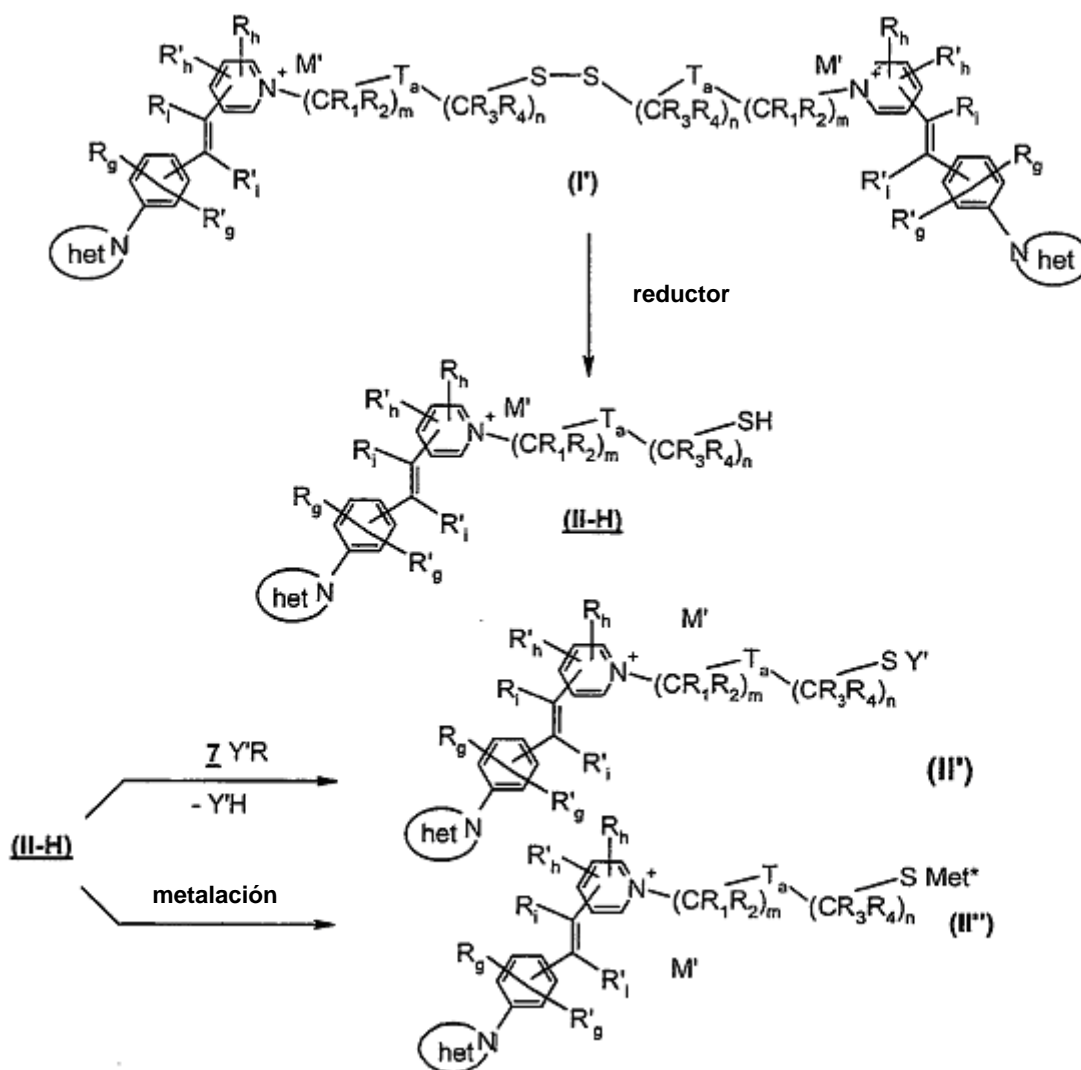
10



representando M' un contraión aniónico.

5 Los colorantes tiol protegidos de fórmula (II'') pueden ser sintetizados en dos etapas. La primera etapa consiste en preparar el colorante tiol no protegido (II') según los métodos conocidos por el experto en la técnica, como por ejemplo «Thiols and Organic Sulfides», «Thiocyanates and Isotiocyanates, 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 -HZ del colorante tiol, se pueden utilizar los métodos de las obras «Protective Groups in Organic Synthesis», T. W. Greene, John Willey & Sons ed., NY, 1981, pp. 193-217; y «Protecting Groups», P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, cap. 5.

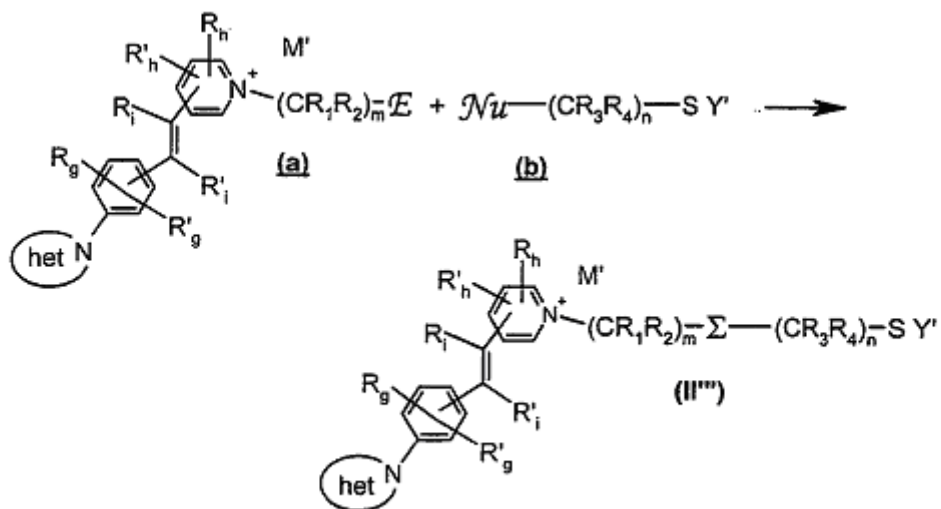
15 Podemos ilustrar este método por el método consistente i) en generar colorantes fluorescentes tiol de fórmula II-H por reducción de un colorante fluorescente con dos cromóforos, heterocíclico, portador de una función disulfuro -S-S- (I'), y ii) en proteger según los métodos clásicos dicha función tiol de (II-H) con el reactivo 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 Met* para obtener el colorante fluorescente tiolato de fórmula (II'').



20 representando Y' un grupo protector de función tiol y representando Met* un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, particularmente el sodio o el potasio, entendiéndose que, cuando el metal es un metal alcalinotérreo, pueden estar asociados 2 cromóforos con función tiolato-S- a 1 Metal²⁺; R₁, R₂, R₃, R₄, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, het y M' son tal como se ha definido anteriormente; Y' representa un grupo protector de función tiol; y R representa un grupo saliente

nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro.

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



10

donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, \text{het}, Y'$ y M' son tal como se ha definido anteriormente, representando Nu un grupo nucleófilo, representando E un grupo electrófilo y Σ el enlace generado tras el ataque del nucleófilo sobre el electrófilo.

15

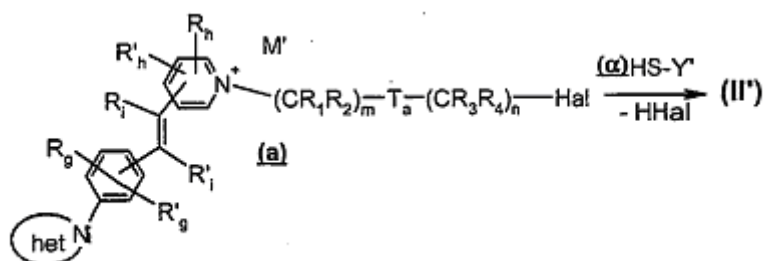
A modo de ejemplo, se catalogan los enlaces covalentes Σ que pueden generarse en la tabla siguiente a partir de la condensación de electrófilos con nucleófilos:

Electrófilos E	Nucleófilos Nu	Enlaces covalentes Σ
Ésteres activados*	Aminas	Carboxamidas
Azoturos de acilo**	Aminas	Carboxamidas
Haluros de acilo	Aminas	Carboxamidas
Haluros de acilo	Alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilo	Alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilo	Aminas	Carboxamidas
Haluros de alquilo	Aminas	Alquilaminas
Haluros de alquilo	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Haluros de alquilo	Tioles	Tioésteres
Haluros de alquilo	Alcoholes	Éteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Tioles	Tioéteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Ácidos carboxílicos	Ésteres

Ácidos sulfónicos y sus sales	Alcoholes	Éteres
Anhídridos	Alcoholes	Ésteres
Anhídridos	Aminas	Carboxamidas
Haluros de arilo	Tioles	Tioéteres
Haluros de arilo	Aminas	Arilaminas
Aziridinas	Tioles	Tioéteres
Ácidos carboxílicos	Aminas	Carboxamidas
Ácidos carboxílicos	Alcoholes	Ésteres
Carbodiimidias	Ácidos carboxílicos	N-acilureas o anhídridos
Diazoalcanos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Epóxidos	Tioles	Tioéteres
Haloacetamidas	Tioles	Tioéteres
Ésteres imídicos	Aminas	Amidinas
Isocianatos	Aminas	Ureas
Isocianatos	Alcoholes	Uretanos
Isotiocianatos	Aminas	Tioureas
Maleimidias	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Aminas	Alquilaminas
Ésteres sulfónicos	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ésteres sulfónicos	Alcoholes	Éteres
Haluros de sulfonilo	Aminas	Sulfonamidas
* Los ésteres activados de fórmula general -CO-Part, representando Part un grupo saliente, tal como oxisuccinimido, oxibenzotriazolilo o ariloxi eventualmente substituido.		
** Los azoturos de acilo pueden reorganizarse para dar los isocianatos.		

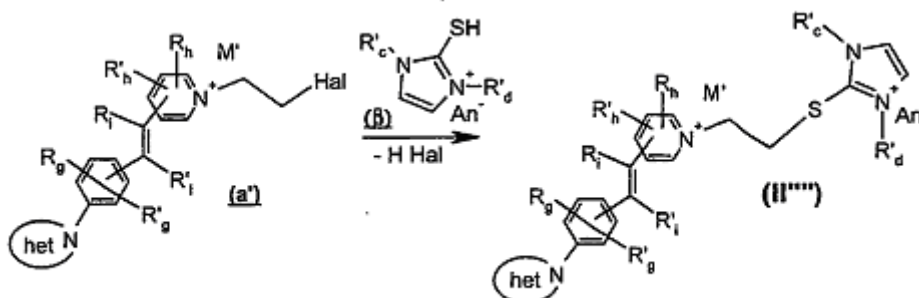
Una variante de este procedimiento consiste en utilizar un cromóforo fluorescente que posea una función acrilato electrófila (-OCO-C=C-) sobre la cual se efectúe una reacción de adición que generará un enlace Σ .

- 5 Se podrá igualmente utilizar un reactivo tiol Y'-HZ que incluya un grupo Y' tal como se ha definido anteriormente, cuya función nucleófila HZ 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'):



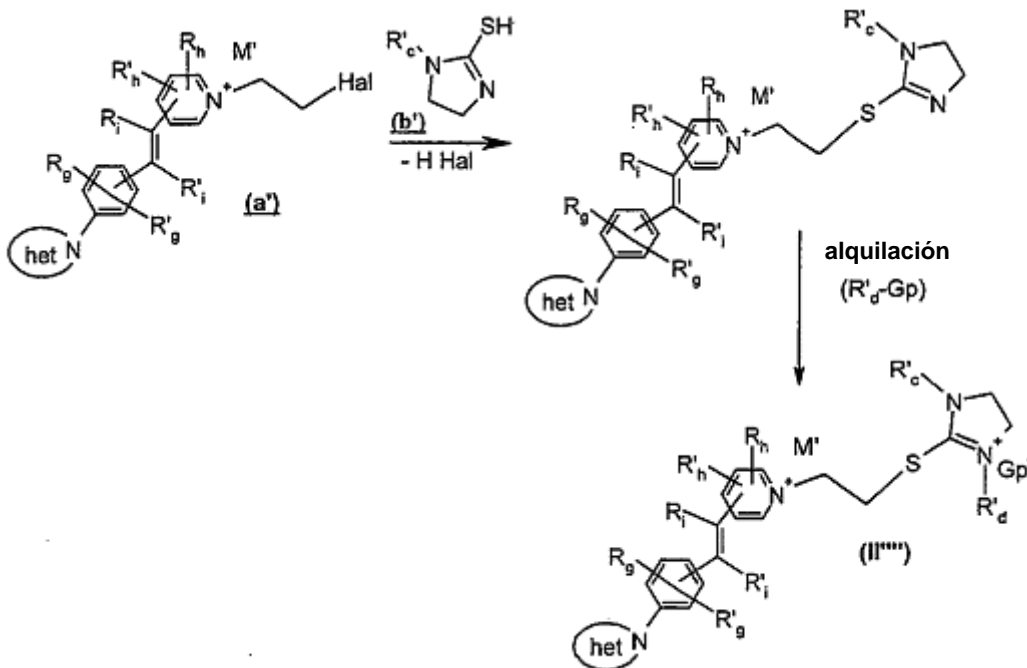
donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_g, R'_g, R_h, R'_h, T_a, R_i, R'_i, m, n, \text{het}, Y', (II')$ y M' son tal como se ha definido anteriormente y Hal representa un átomo de halógeno nucleófilo, tal como el bromo, el yodo o el cloro.

5 Más particularmente, se podría 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:



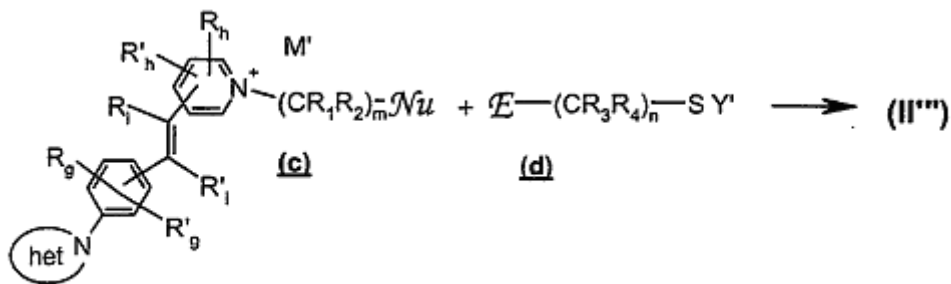
10 donde $R'_c, R'_d, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, \text{het}, \text{Hal}, \text{An}^-$ y M' son tal como se ha definido anteriormente.

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



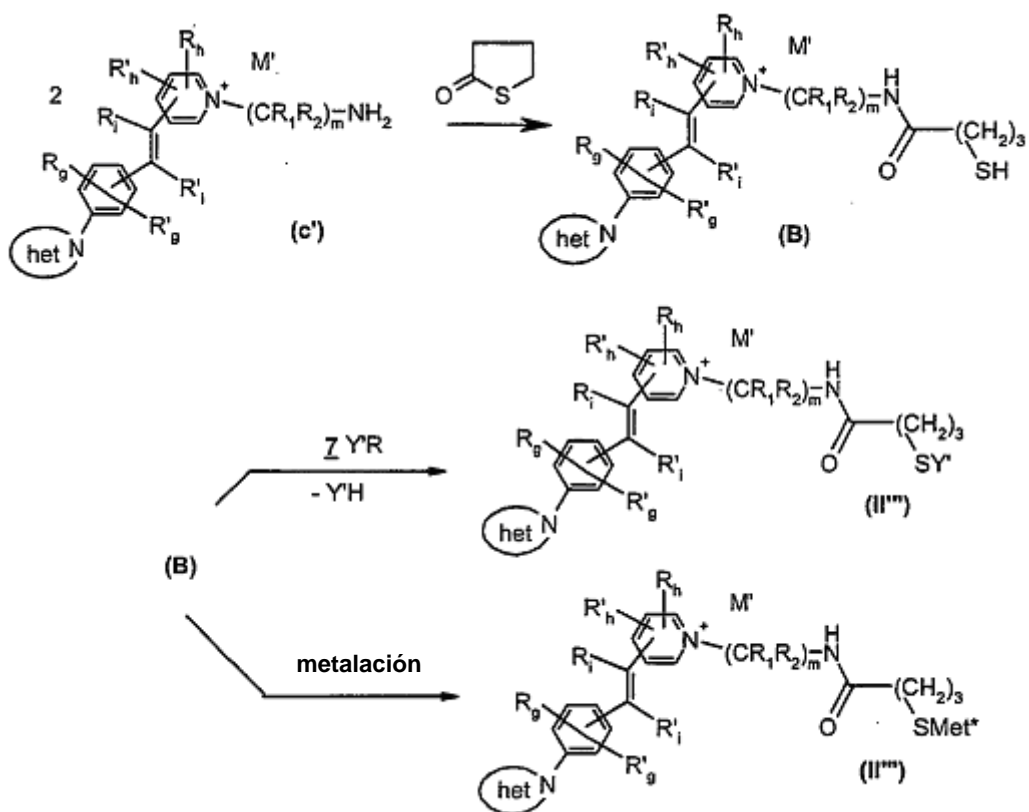
Una variante consiste en utilizar en lugar del haluro que incluye el cromóforo fluorescente (a') un cromóforo que incluye otro tipo de nucleófilo, tal como el tosilato o el mesilato.

Según otra posibilidad, se pueden obtener determinados colorantes fluorescentes tiol protegidos (II''') haciendo reaccionar un compuesto tiol protegido con un compuesto portador de dos funciones ácido carboxílico activadas según los métodos clásicos (por ejemplo, reacción con una carbodiimida o con el cloruro de tionilo). Se hace reaccionar entonces el producto resultante (d) con un cromóforo fluorescente portador de una función nucleófila (c), por ejemplo de tipo amina primaria o secundaria o de tipo alcohol alifático.



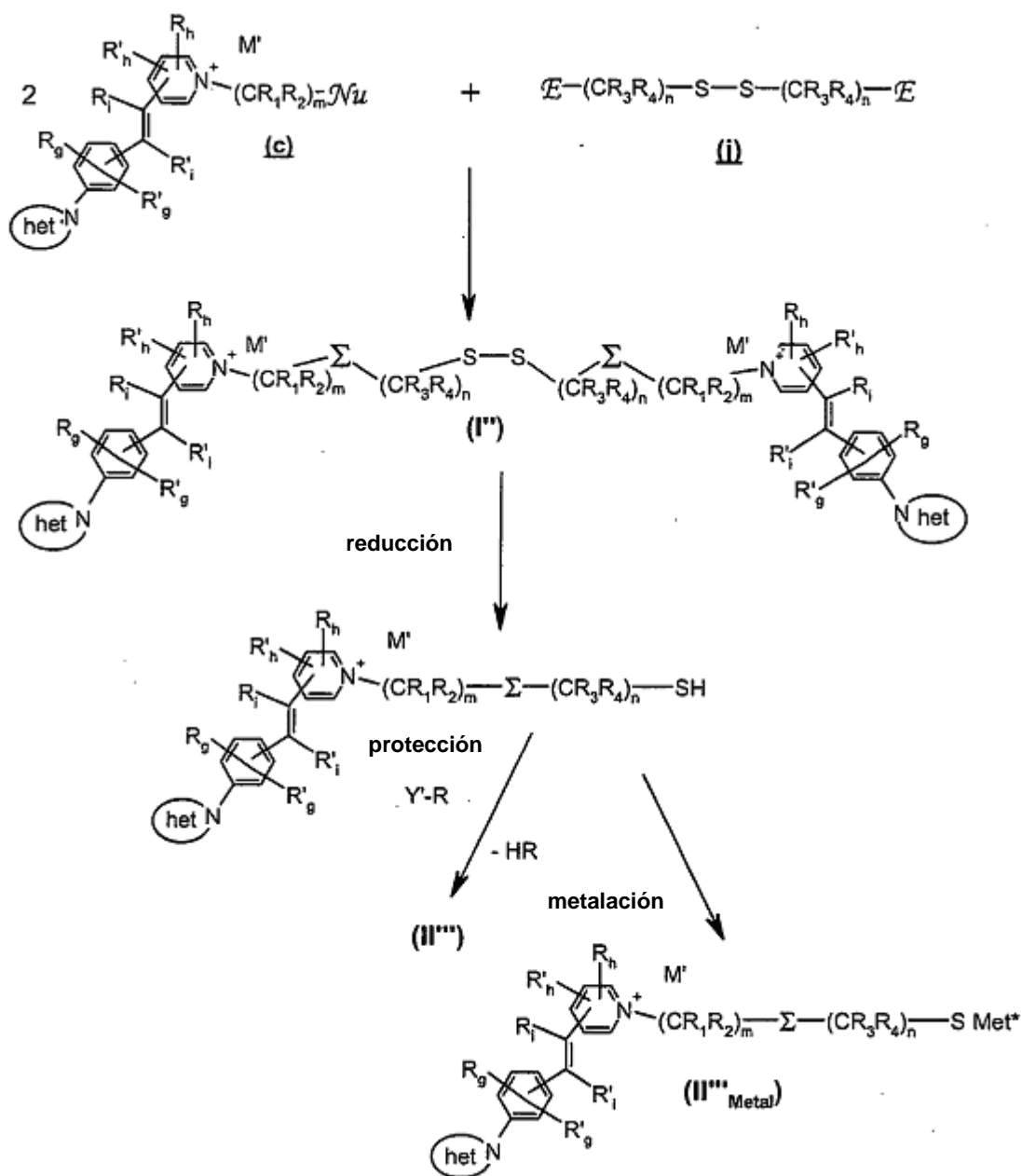
donde R₁, R₂, R₃, R₄, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, het, T_a, Y', m, n, M', E, Nu y (II''') son tal como se ha definido anteriormente.

Otra variante es utilizar una tiolactona como se describe a continuación:

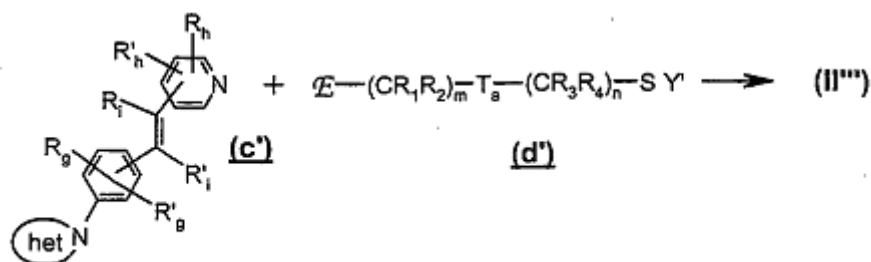


Una variante de síntesis consiste en combinar a la primera ruta la ruta precedente, es decir, que a partir de dos equivalentes del reactivo nucleófilo (c) con un reactivo dielectrófilo disulfuro (i) es posible generar, tras condensación, el colorante dicromofórico disulfuro (I''), pudiendo este último sufrir una reducción para formar el colorante tiol fluorescente heterocíclico, que a su vez puede o bien ser protegido para formar el colorante fluorescente tiol protegido (II'''), o bien ser metalizado por un metal alcalino para obtener el colorante fluorescente tiol heterocíclico metalizado (II'''Metal):

5

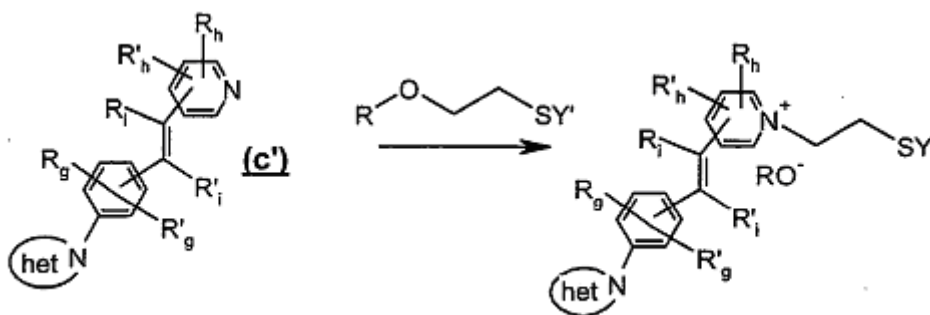


5 Conforme a otra posibilidad, los colorantes fluorescentes tiol protegidos de fórmula (ii''') pueden ser obtenidos por reacción de un compuesto que tiene un grupo tiol protegido por un grupo Y' y un grupo hidroxilado previamente en grupo saliente nucleófilo (d'), como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro, con un cromóforo de estililpiridina (c').

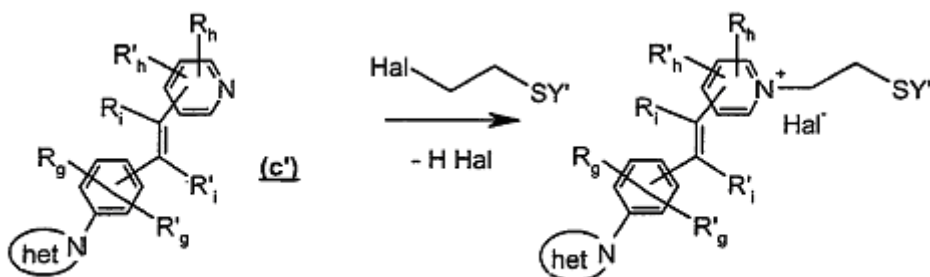


donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, \text{het}, T_a, Y', m, n, (II''')$ y E son tal como se ha definido anteriormente.

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



- 10 Otra alternativa proviene de la utilización de haluros como grupo saliente nucleofugo sobre un compuesto tiol, que puede estar sustituido por una función amina primaria, por ejemplo llevada por un cromóforo fluorescente estilírico:



- 15 Según otra posibilidad, los colorantes fluorescentes tiol de fórmula (I) 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 de piridinio que tiene un grupo nucleófilo. A modo de ejemplo, se podrá condensar un aldehído, una cetona, un tialdehído o una tioacetona 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 denominada condensación de «Knoevenagel». Por «metilenos activados», se subentienden los que llevan preferiblemente en posición 2 ó 4 del grupo piridinio un grupo metileno R_1-CH_2- :
- 20



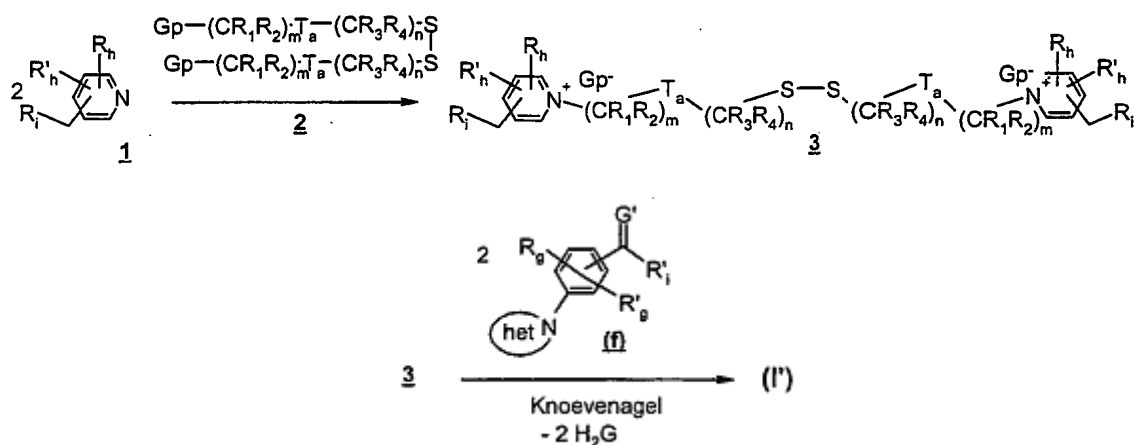
donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, T_a, \text{het}, m, n, Y$ y M' son tal como se ha definido anteriormente y G representa un átomo de oxígeno o de azufre.

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 $-S Y'$ mediante la protección del tiol $-HZ$ 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.

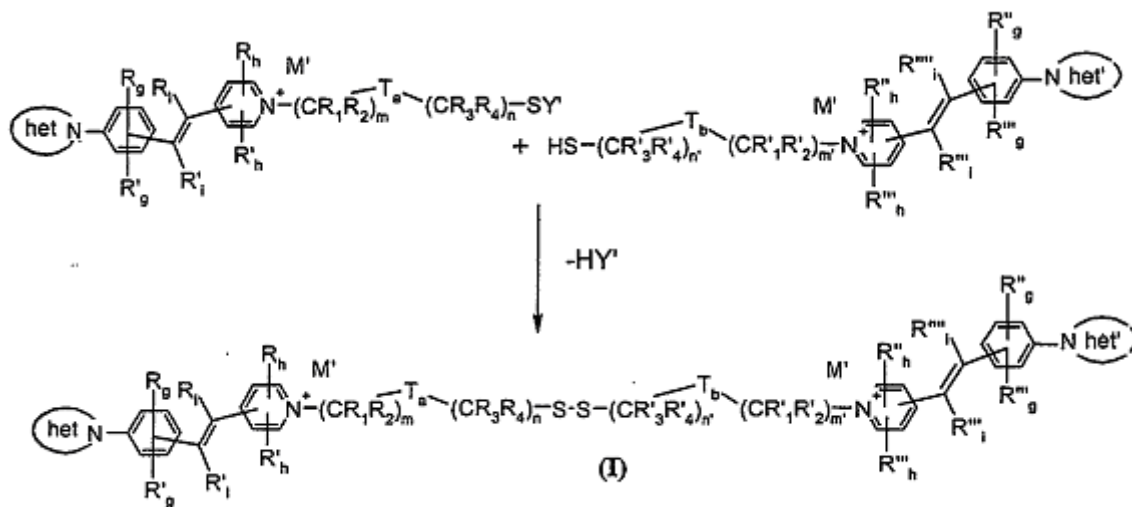
Los colorantes tiol protegidos pueden ser desprotegidos por rutas clásicas, tales como las descritas en las obras *«Protective Groups in Organic Synthesis»*, T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, y *«Protecting Groups»*, P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005.

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 reactivo (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 de disulfuro de dipiridinio 3, que puede condensarse a su vez con dos equivalentes de compuesto arilo con grupo aldehído/tioaldehído f para obtener I'.



representando Gp un grupo saliente nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro. Los contraiones Gp' 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 $R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, R'''_h, R_i, R'_i, R''_i, R'''_i, R_1, R'_1, R_2, R'_2, R_3, R'_3, R_4, R'_4, m, m', n, n', T_a, T_b, \text{het}, \text{het}'$ 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.

Los colorantes fluorescentes tiol formados pueden transformarse en colorantes fluorescentes tiol protegidos -S Y' mediante la protección del tiol -HZ 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, o *«Protecting Groups»*, P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005.

La composición de la invención contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II). Aparte de la presencia de al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II), la composición de la invención puede igualmente contener un agente reductor. Este agente reductor puede ser seleccionado entre los tioles, por ejemplo la cisteína, la homocisteína, el ácido tioláctico y las sales de estos tioles, los fosfinas, 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 o del trimetoxiborohidruro: sales de sodio, litio, potasio, calcio o amonios cuaternarios (tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra-n-butilamonio o benciltrietilamonio); y el catecolborano.

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.

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.

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

La composición tintórea puede contener una o más bases de oxidación y/o uno o más copulantes convencionalmen-

te utilizados para la tinción de fibras queratínicas.

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.

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%.

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

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

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

Los solventes, cuando están presentes, lo están preferentemente 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.

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

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, taponnes, 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.

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

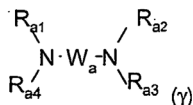
Por supuesto, el experto en la técnica velará por seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a la composición de tinción conforme a la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las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

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

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

Entre los agentes alcalinizantes, se pueden citar, a modo de ejemplo, el amoníaco, los carbonatos alcalinos, las alcanolaminas tales como las mono-, di- y trietanolaminas, así como sus derivados, los hidróxidos de sodio o de

potasio y los compuestos de la fórmula (γ) siguiente:



5 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 .

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

15 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 heterocíclico de fórmula (I) o (II).

20 Este agente reductor puede ser seleccionado entre los tioles, por ejemplo la cisteína, la homocisteína, el ácido tioláctico y 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 o amonios cuaternarios (tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra-n-butilamonio o benciltrietilamonio), y el catecolborano.

25 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 con anterioridad.

30 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.

35 Según otra variante, el agente reductor es aplicado en postratamiento, tras la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente tiol (I). 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.

40 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 HZ.

A modo de ejemplo, es posible desproteger la función S-Y, siendo Y un 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 benzimidazolío o benzoxazolío	pH>9

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

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

10 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, libre de pre- o postratamiento reductor.

15 Se puede asociar eventualmente un tratamiento con un agente oxidante. Se podrá utilizar no importa qué tipo de agente oxidante clásico en este ámbito. 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 peroxidasas, las oxidoreductasas de 2 electrones, tales como las uricasas, y las oxigenasas de 4 electrones, como las lacasas. La utilización del peróxido de hidrógeno resulta particularmente preferida.

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

La aplicación de la composición tintórea según la invención es generalmente efectuada a temperatura ambiente. Puede, no obstante, ser realizada a temperaturas que varían 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 y/o el colorante fluorescente de fórmula (I).

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 guarda una composición tintórea que contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II), un segundo compartimento guarda un agente reductor capaz de reducir el enlace disulfuro de las materias queratínicas y/o el colorante fluorescente de fórmula (I) y un tercer compartimento guarda 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.

Cada uno de los dispositivos antes mencionados puede ir equipado con 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.

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

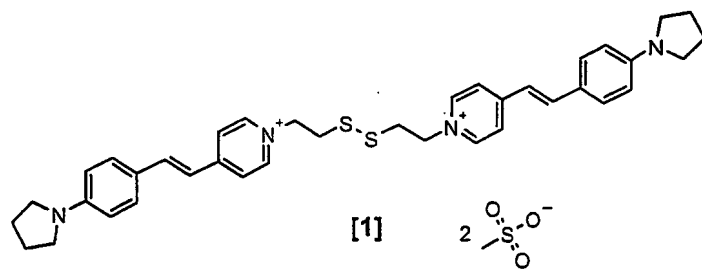
EJEMPLOS

50

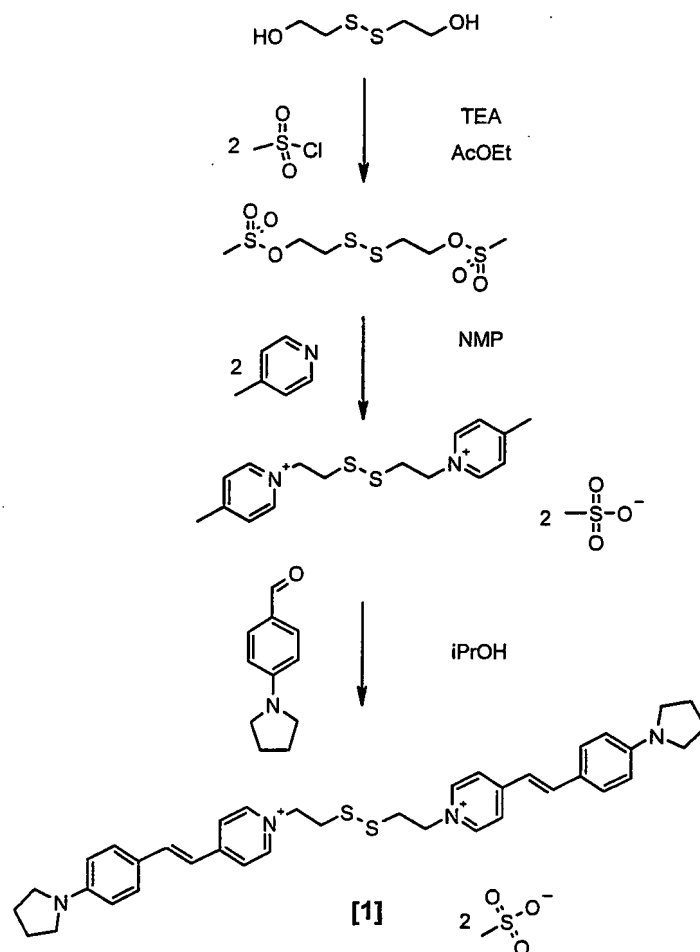
EJEMPLOS DE SÍNTESIS

Ejemplo 1: Síntesis del dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis{4-[(E)-2-(4-pirrolidin-1-ilfenil)vinil]piridinio} [1]

55



Esquema de síntesis



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

Se diluyen 10 g de 2,2'-ditiodietanol y 14,44 g de trietilamina (TEA) en 100 mL de acetato de etilo (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 con la agitación a temperatura ambiente durante 4h30.

10 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, 100 mL de agua, 3 veces 50 mL de una solución saturada de hidrógeno carbonato de sodio (NaHCO_3) y 2 veces 20 mL de solución saturada de cloruro de sodio (NaCl) y se secan después sobre sulfato de sodio (Na_2SO_4) anhidro. Se evapora el AcOEt y se recogen 17,49 g de aceite translúcido amarillo claro y se guardan a -25°C. Los análisis indican que el producto es conforme y puro.

15

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

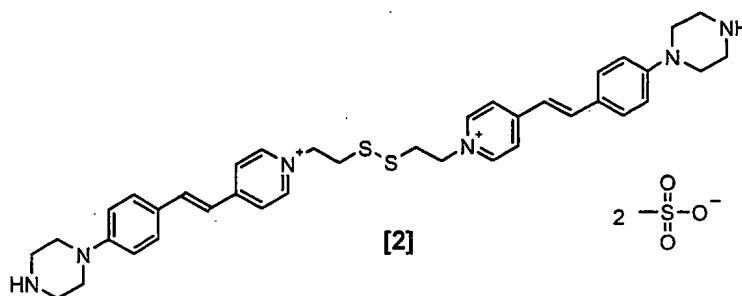
Se diluyen 3,51 g de 4-picolina y 5 g de dimetanosulfonato de disulfanodiildietano-2,1-diilo en 5 mL de N-metilpirrolidinona (NMP) y se calientan después a 80°C bajo agitación durante 2 h. Se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 17 h. Se completa el medio de reacción mediante 50 mL de AcOEt, se filtra luego, se lava con 3 veces 100 mL de AcOEt (AcOEt) y se seca a vacío en presencia de P_2O_5 . Se recogen 7,29 g de polvo marrón. Los análisis indican que el producto es conforme y puro.

20

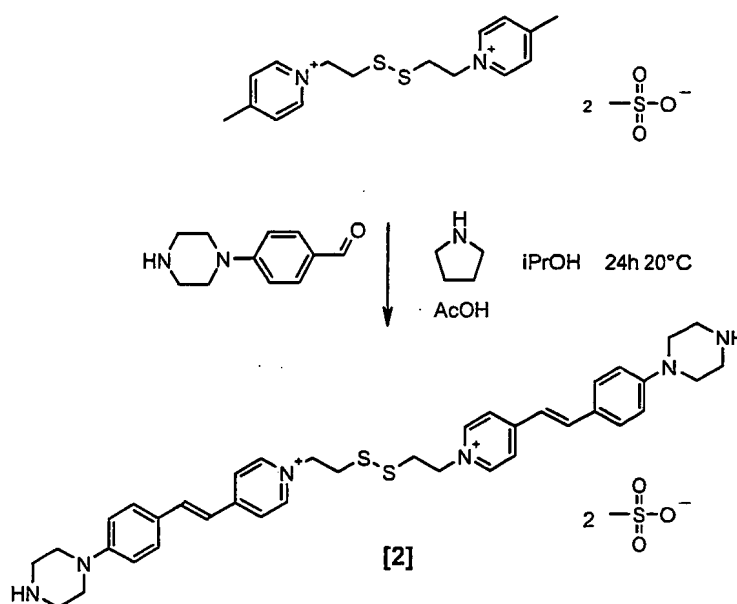
Etapa 3: Síntesis del dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis{4-[(E)-2-(4-pirrolidin-1-ilfenil)vinil]piridinio} [1]

Se mezclan 3,42 g de 4-(1-pirrolidino)benzaldehído, 10 mL de isopropanol (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 agitada la mezcla de reacción durante 24 h a temperatura ambiente. Se filtra el precipitado obtenido, se lava con 100 mL de acetona y se seca después. Se recogen 7,24 g de polvo. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-d₄) 2,03 - 2,06 (m, 8 H), 2,71 (s, 6 H), 3,3 - 3,4 (m, 12 H), 4,7 (t, 4 H), 6,6 (d, 4 H), 6,99 (d, 2 H), 7,57 (d, 4 H), 7,8 (d, 2 H), 7,93 (d, 4 H), 8,53 (d, 4 H).

Ejemplo 2: Síntesis del dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis{4-[(E)-2-(4-piperazin-1-ilfenil)vinil]piridinio} [2]



Esquema de síntesis

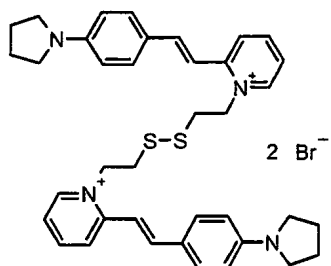


Síntesis del dimetanosulfonato de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis{4-[(E)-2-(4-piperazin-1-ilfenil)vinil]piridinio} [2]

Se mezclan 2,5 g de 4-piperazin-1-ilbenzaldehído, 10 mL de iPrOH y 1,06 mL de pirrolidina bajo agitación durante 10 minutos. Se añaden 0,74 mL de ácido acético y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se añaden 3,22 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 agitada la mezcla de reacción durante 24 h a temperatura ambiente. Se añaden 100 µL de pirrolidina y 70 µL de ácido acético y se mantiene la agitación durante 48 h a temperatura ambiente. Se filtra el precipitado obtenido, se lava con 100 mL de acetona y se seca después. Se recogen 516 mg de polvo. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-d₄) 3,17 (m, 8 H), 3,4 (t, 4 H),

3,46 (m, 8 H), 4,81 (t, 4 H), 7,04 (d, 4 H), 7,21 (d, 2 H), 7,67 (d, 4 H), 7,88 (d, 2 H), 8,08 (d, 4 H), 8,69 (d, 4 H).

Ejemplo 3: Síntesis del dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis{2-[(E)-2-(4-pirrolidin-1-ilfenil)vinil]piridinio} [3]

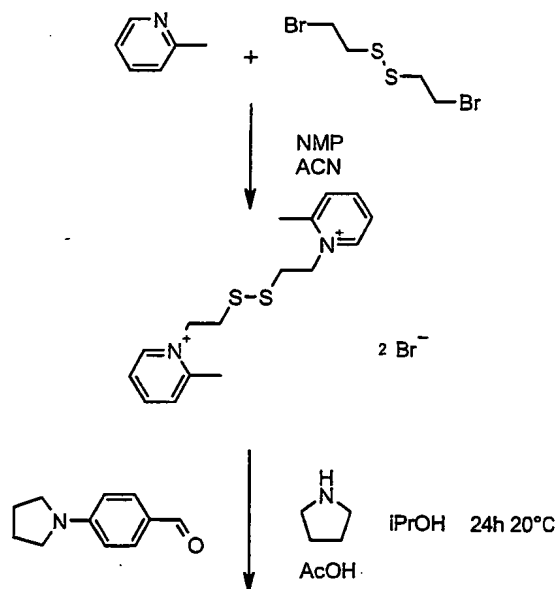


2 Br⁻

[3]

5

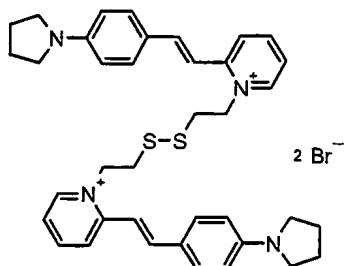
Esquema de síntesis



2 Br⁻

iPrOH 24h 20°C

AcOH



2 Br⁻

[3]

10

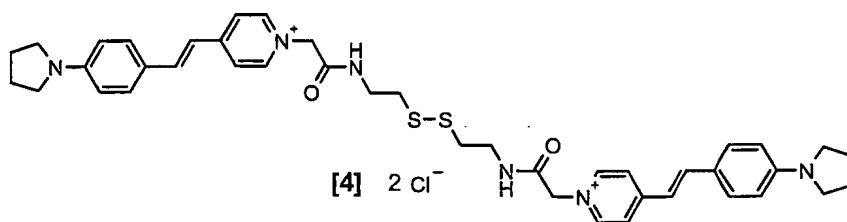
Etapa 1: Síntesis del dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-metilpiridinio)

Se vierte una mezcla de 56 g de 1-bromo-2-[(2-bromoetil)disulfanil]etano y de 15 mL de N-metilpirrolidinona (NMP) gota a gota sobre 35 g de 2-picolina en agitación a 80°C. Se mantiene la mezcla (suspensión blanca) en agitación durante 30 min. a 80°C, se añaden 100 mL de acetonitrilo (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 isopropanol (iPrOH) a reflujo. Una vez la temperatura ha bajado 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.

10 Etapa 2: Síntesis del dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis{2-[(E)-2-(4-pirrolidin-1-ilfenil)vinil]piridinio} [3]

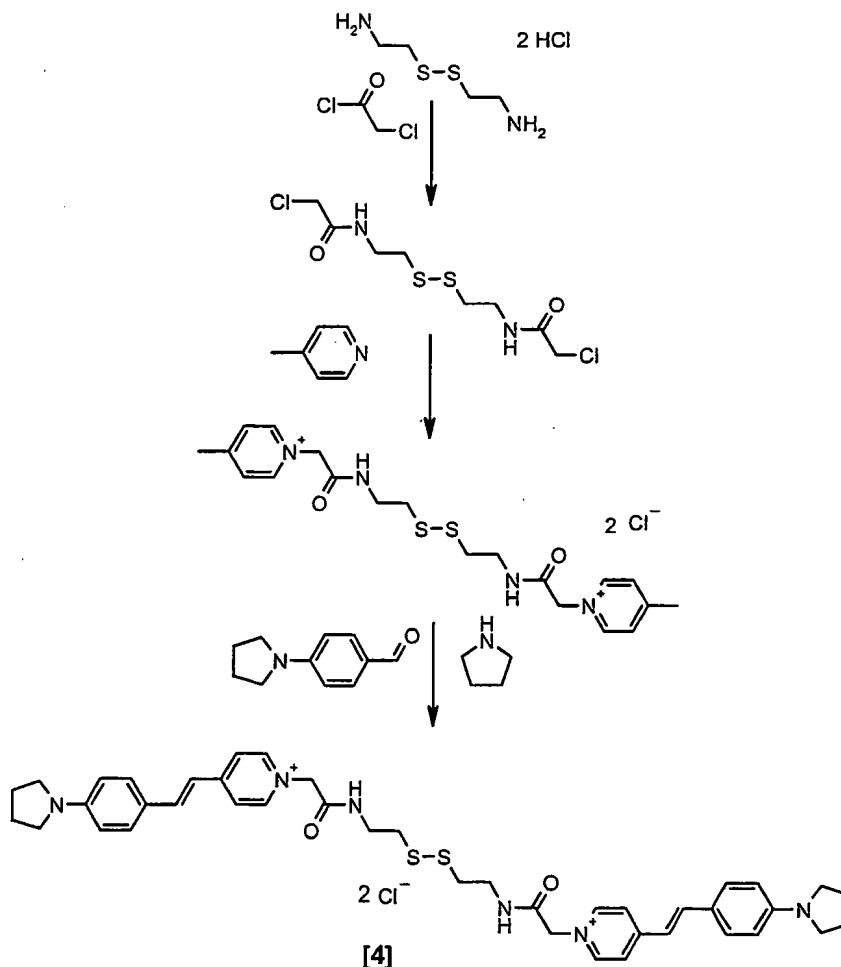
Se agitan 2 g de 4-pirrolidin-1-ilbenzaldehído solubilizados en 4 mL de iPrOH y 0,93 mL de pirrolidina a temperatura ambiente durante 10 min. Se añaden 0,65 mL de ácido acético al medio de reacción mantenido bajo agitación a temperatura ambiente durante 20 min. Se introducen 2,65 g de dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-metilpiridinio) previamente solubilizados en 5 mL de iPrOH y 2 mL de metanol en el medio. Se mantiene la agitación a 20°C durante 17 h. Se añaden 20 mL de iPrOH y se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 4 días. Se filtra el precipitado, se solubiliza el polvo rojo obtenido mediante 50 mL de iPrOH en caliente y bajo agitación. Se filtra el precipitado obtenido en caliente y luego se seca. Se recogen 2,20 g de polvo rojo. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) 1,93 (m, 8 H), 3,15 (t, 4 H), 3,22 (m, 8 H), 4,89 (t, 4 H), 6,48 (d, 4 H), 7,05 (d, 2 H), 7,51 - 7,56 (dd y d, 6 H), 7,69 (d, 2 H), 8,16 - 8,25 (d y dd, 4 H), 8,5 (d, 2 H).

20 **Ejemplo 4:** Síntesis del dicloruro de 1,1'-(disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)])bis{4-[(E)-2-(4-pirrolidin-1-ilfenil)vinil]piridinio} [4]



25

Esquema de síntesis



5 Etapa 1: Síntesis de la N,N'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-cloroacetamida)

Se disuelven 40,3 g de diclorhidrato de cistamina en 100 mL de agua, se añaden 32 mL de sosa al 35% (pH 9,7) y se baja la temperatura a 5°C. Se introducen 33,5 mL de cloruro de cloroacetilo gota a gota manteniendo la temperatura por debajo de 10°C y manteniendo el pH entre 7,9 y 9,3 por adición de sosa. Se mantiene el medio agitado a temperatura ambiente durante 2 h. Se filtra el precipitado, se lava con 5 x 150 mL de agua y se seca después a vacío en presencia de P₂O₅. Se recogen 35,3 g de polvo blanco y los análisis indican que el producto es conforme.

15 Etapa 2: Síntesis del dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis(etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil))}bis(4-metilpiridinio)

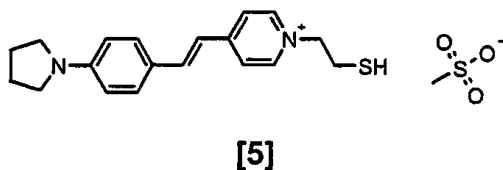
Se disuelven 6,1 g de N,N'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-cloroacetamida) y 4,5 g de 4-picolina en 50 mL de NMP y se llevan a 80°C durante 19 h. Después de enfriar la mezcla, por precipitaciones sucesivas en acetona y secado a vacío, se recogen 9,2 g de sales. Los análisis muestran que el producto es conforme. RMN ¹H (400 MHz, D₂O): 2,61 (s, 6 H), 2,82 (t, 4 H), 3,56 (t, 4 H), 5,31 (s, 4 H), 7,85 (d, 4 H), 8,51 (d, 4 H).

20 Etapa 3: Síntesis del dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]}bis{4-[(E)-2-(4-pirrolidin-1-ilfenil)vinil]piridinio} [4]

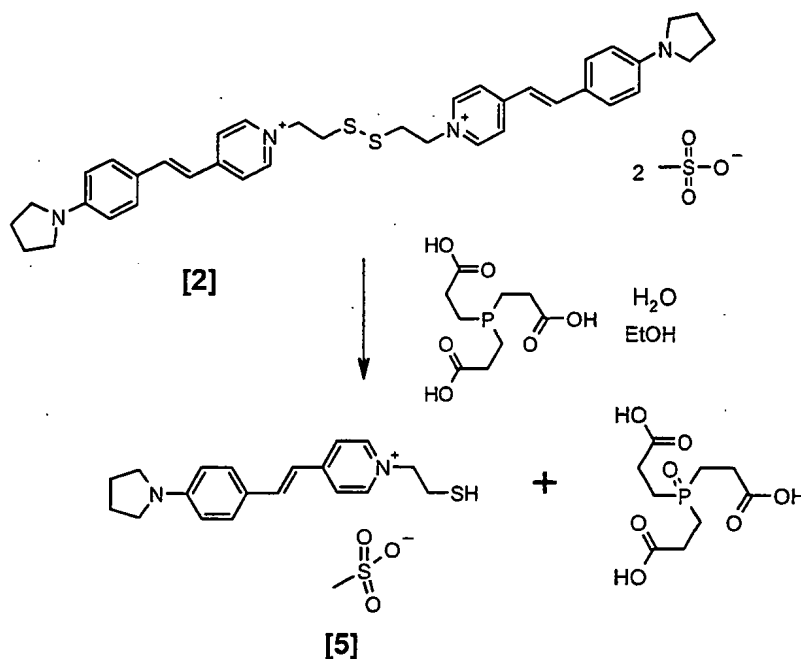
Se disuelven 700 mg de 4-pirrolidin-1-ilbenzaldehído, 328 µL de pirrolidina, 232 µL de ácido acético y 490 mg de dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]}bis(4-metilpiridinio) en 10 mL de isopropanol y se mantienen en agitación a temperatura ambiente durante 3 h 30 min. Se vierte la mezcla sobre 50 mL de solución de diclorometano/acetona 1:1. Precipita un sólido. Se filtra, se lava con tres veces 20 mL de acetona y se seca a vacío. Se recogen 620 mg de polvo negro. Los análisis muestran que el producto es conforme (LCMS: 100%; pico de masa m/z = 367, correspondiente al dicatión).

25

Ejemplo 5: Síntesis del metanosulfonato de 4-[(E)-2-(4-pirrolidin-1-ilfenil)vinil]-1-(2-sulfaniletíl)piridinio [5]



5 Síntesis de la sal de 4-[(E)-2-(4-pirrolidin-1-ilfenil)vinil]-1-(2-sulfaniletíl)piridinio [5]
Esquema de síntesis



10 Se disuelven 81 mg del compuesto [2] en 10 mL de mezcla 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].

15 Análisis LC-MS: LC-DAD (400-700 nm)
Columna: Waters XTerra MS C18 5 μ m (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.

20 Detección: UV Regleta de diodos $\lambda=400-700$ nm

Tiempo de retención t = 4,9 min.

Pureza relativa >95%

MS (ESI+) m/z=311 corresponde al pico de masa del monocación del producto esperado [5]

25

EJEMPLO DE COLORACIÓN

Procedimiento de coloración - compuestos [1] a [3]

5 Preparación de una composición A

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

Preparación de una composición B

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

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

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

Procedimiento de coloración - compuesto [5]

20 Se aplican 10 mL de solución fresca del compuesto [5] del ejemplo de síntesis [5] 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).

25 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 tratados.

Remanencia frente a aplicaciones sucesivas de champú:

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

35 Observaciones visuales

Durante las aplicaciones de champú, no hay derramamiento visible y la espuma de los champús y las aguas de aclarado no están coloreadas. El efecto de aclaramiento permanece visible sobre el cabello de altura de tono 4 así tratado.

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

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

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

Se mide la variación de la coloración entre los mechones de cabellos de HT 4 y los mechones de cabellos después del tratamiento (coloración, o coloración y lavados sucesivos) por (ΔE) según la ecuación siguiente:

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

En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos antes de la coloración y L_o^* , a_o^* y b_o^* representan los valores medidos después del tratamiento (coloración, o coloración y lavados sucesivos).

Cuanto mayor sea el valor de ΔE , mayor será la diferencia de color entre los mechones de HT 4 y los mechones coloreados.

Tratamiento con el colorante fluorescente sobre los mechones de HT 4	ΔE
Tras aplicación del compuesto 1 según la invención	4,13
Tras aplicación del compuesto 1 según la invención y después de 5 aplicaciones sucesivas de champú	4,30
Tras aplicación del compuesto 2 según la invención	5,09
Tras aplicación del compuesto 2 según la invención y después de 5 aplicaciones sucesivas de champú	6,32
Tras aplicación del compuesto 3 según la invención	6,23
Tras aplicación del compuesto 3 según la invención y después de 5 aplicaciones sucesivas de champú	6,02
Tras aplicación del compuesto 5 según la invención	3,02
Tras aplicación del compuesto 5 según la invención y después de 5 aplicaciones sucesivas de champú	4,64

Los resultados de la tabla muestran que no existe diferencia significativa de variación de color incluso 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:

Se expresaron los rendimientos de aclaramiento de las composiciones conforme a la invención y su persistencia frente a aplicaciones sucesivas de champú en función de la reflectancia del cabello. Se comparan estas reflectancias con la reflectancia de un mechón de cabellos no tratado de altura de tono HT 4.

Se mide la reflectancia por medio de un aparato espectrofotocolorimétrico KONIKA-MINOLTA®, CM 2600d, y después de irradiar el cabello con una luz visible en el espectro de longitudes de onda que va de 400 a 700 nanómetros.

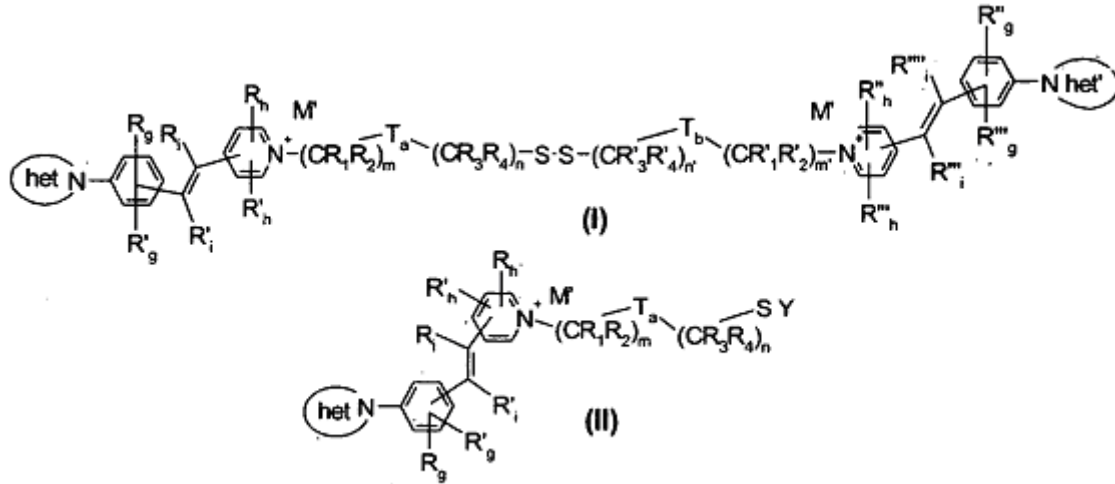
En primer lugar, se constata por las figuras 1 y 2 que la reflectancia de un mechón de cabellos tratados con una composición según la invención es superior a la de los cabellos no tratados. Los mechones tratados aparecen, pues,

más claros.

5 Además, los resultados de las figuras 1 y 2 muestran que la reflectancia de los mechones de cabellos de altura de tono 4 tratados con la composición de la invención evoluciona muy poco incluso 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 de fórmula (I) o (II):



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

10 > het N-

15 y het' N-

20 idénticos o diferentes, representan un grupo heterocíclico saturado o no;

25 > R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h y R'''_h, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo amino, (di)alquil(C₁-C₄)amino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄, alquil(C₁-C₄)carbonilo, alcoxi(C₁-C₄)carbonilo, alquil(C₁-C₄)carbonilamino, acilamino, carbamoilo o alquil(C₁-C₄)sulfonilamino, un radical aminosulfonilo o un radical alquilo (C₁-C₁₆) eventualmente substituido por un grupo seleccionado entre alcoxi (C₁-C₁₂), hidroxilo, ciano, carboxi, amino o (di)alquil(C₁-C₄)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 tiene eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al átomo de nitrógeno;

30 > R_i, R'_i, R''_i y R'''_i, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄);

35 > R₁, R'₁, R₂, R'₂, R₃, R'₃, R₄ y R'₄, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), hidroxilo, ciano, carboxi, amino, alquil(C₁-C₄)amino o dialquil(C₁-C₄)amino, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo de 5 a 7 eslabones, que tiene eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

> T_a y T_b, idénticos o diferentes, representan:

40 i) o bien un enlace covalente σ;

ii) o bien uno o más radicales o sus combinaciones seleccionados entre -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^o) o -C(O)-, representando R y R^o, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄ o un arilalquilo(C₁-C₄);

iii) o bien un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no;

45 > m, m', n y n', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 0 y 6 inclusive, representando m+n y m'+n', idénticos o diferentes, un número entero comprendido entre 1 y 10 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: $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ o un grupo fosfonio: $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$, representando R^α , R^β , R^γ y R^δ , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4); o v) un grupo protector de función tiol;

5 entendiéndose que:

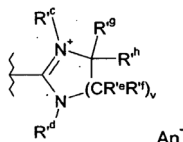
- cuando el compuesto de fórmula (I) o (II) contiene otras partes catiónicas, se encuentra asociado a uno o más contraiones aniónicos que permiten alcanzar la electroneutralidad de la fórmula (I) o (II).

10 2. Colorante fluorescente de fórmula (II) según la reivindicación anterior, 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.

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

- alquil(C_1-C_4)carbonilo;
- alquil(C_1-C_4)tiocarbonilo;
- 20 • alcoxi(C_1-C_4)carbonilo;
- alcoxi(C_1-C_4)tiocarbonilo;
- alquil(C_1-C_4)tiotiocarbonilo;
- (di)alquil(C_1-C_4)aminocarbonilo;
- (di)alquil(C_1-C_4)aminotiocarbonilo;
- 25 • arilcarbonilo;
- ariloxycarbonilo;
- arilalcoxi(C_1-C_4)carbonilo;
- (di)alquil(C_1-C_4)aminocarbonilo;
- (alquil)(C_1-C_4)arilaminocarbonilo;
- 30 • carboxi;
- SO_3^- ; M^+ , representando M^+ un metal alcalino, o también M' de la fórmula (II) y M^+ están ausentes;
- arilo eventualmente sustituido;
- heteroarilo eventualmente sustituido;
- heterocicloalquilo eventualmente sustituido, eventualmente catiónico;
- 35 • el heterociclo siguiente:



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

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

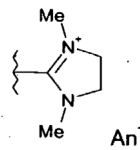
- 45 • isotiurea $-C(NR^cR^d)=NR^e$, siendo R^c , R^d y R^e tal como se ha definido anteriormente;
- (di)arilalquilo(C_1-C_4) eventualmente sustituido;
- (di)heteroarilalquilo(C_1-C_4) eventualmente sustituido;
- $CR^1R^2R^3$, representando R^1 , R^2 y R^3 , idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:

- 50 - alquilo (C_1-C_4);
- alcoxi (C_1-C_4);
- arilo eventualmente sustituido;
- heteroarilo eventualmente sustituido;
- 55 - $P(Z^1)R^1R^2R^3$, donde R^1 y R^2 , idénticos o diferentes, representan un grupo hidroxilo, alcoxi (C_1-C_4) o alquilo, R^3 representa un grupo hidroxilo o alcoxi (C_1-C_4) y Z^1 representa un átomo de oxígeno o de azufre;

- cíclico estéricamente bloqueado; y
- alcoxilquilo(C₁-C₄) eventualmente sustituido.

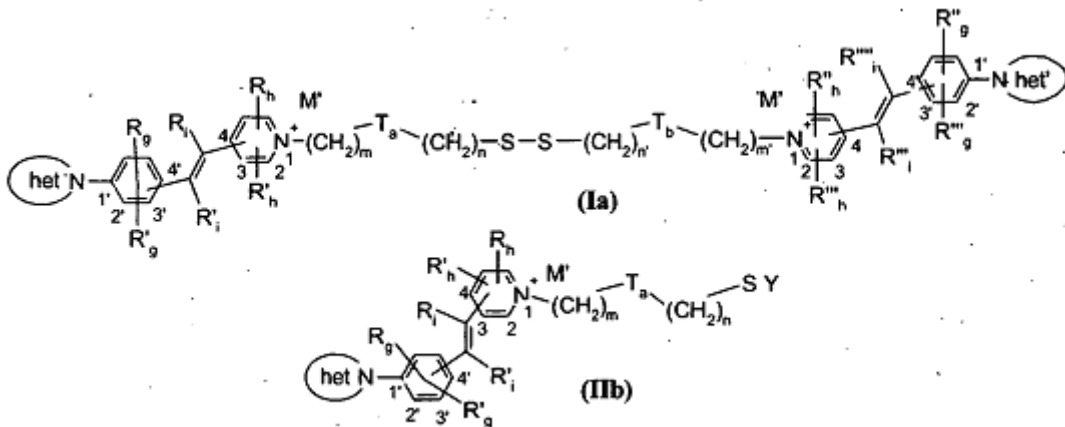
5. Colorante fluorescente de fórmula (II) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde Y representa un metal alcalino o un grupo protector seleccionado entre:

- alquil(C₁-C₄)carbonilo;
- arilcarbonilo;
- alcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- arilalcoxi(C₁-C₄)carbonilo;
- (di)alquil(C₁-C₄)aminocarbonilo;
- (alquil)(C₁-C₄)arilaminocarbonilo;
- arilo eventualmente sustituido;
- heteroarilo monocíclico catiónico de 5 ó 6 eslabones;
- heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 eslabones;
- heterociclo catiónico de la fórmula siguiente:



- isotiouronio -C(NH₂)=N⁺H₂; An⁻;
- isotiourea -C(NH₂)=NH; y
- SO₃⁻; M⁺, representando M⁺ un metal alcalino, o también M⁺ de la fórmula (II) y M⁺ 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, o sea, en las posiciones 4-4', 4-2' ó 2-4':



fórmulas (Ia) o (IIa) en las cuales:

➤



y



idénticos o diferentes, representan un grupo heterocíclico saturado o no, monocíclico, de 5 a 7 eslabones y que lleva 1 o dos heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno y de azufre;

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

➤ $R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h$ y R'''_h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4);

➤ T_a y T_b representan un enlace covalente σ o un grupo seleccionado entre: $-N(R)-$, $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$ y $-N^+(R)(R^o)-$, representando R y R^o , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 ;

➤ m, m', n y n' , idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 0 y 6 inclusive, siendo la suma $m+n = m'+n' =$ un número entero comprendido entre 2 y 4 inclusive;

➤ representando M' un contraión aniónico; e

➤ Y es tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes;

entendiéndose que:

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

7. Colorante fluorescente según la reivindicación anterior perteneciente a la fórmula (Ia) o (IIa), que posee el grupo

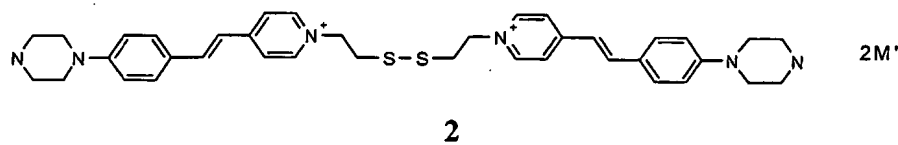
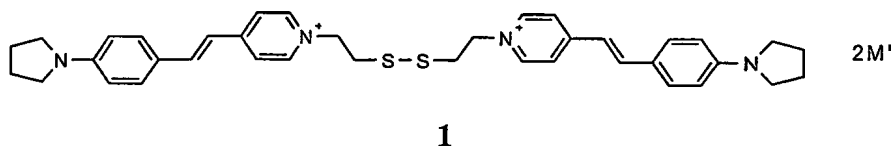


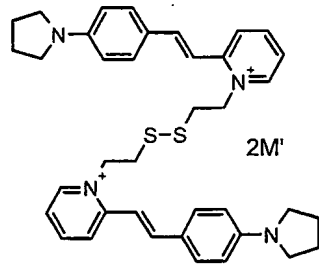
y



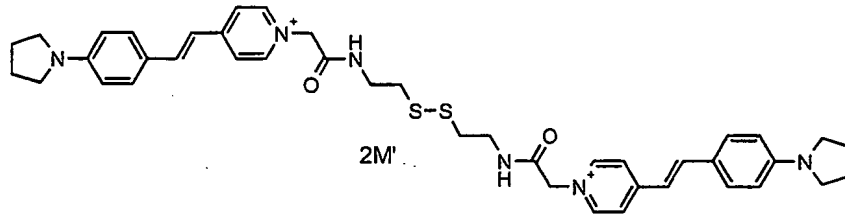
en la posición 1' del fenilo, estando unido el etileno al mismo fenilo en la posición 4'.

8. Colorante fluorescente tiol heterocíclico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, seleccionado entre los colorantes siguientes:

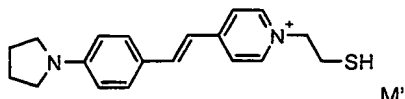




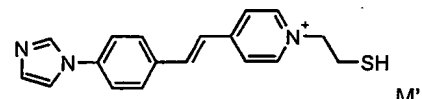
3



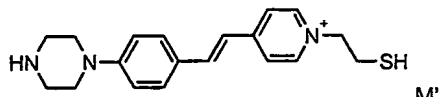
4



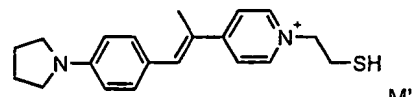
5



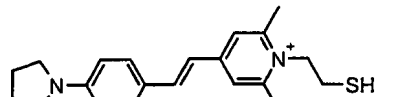
6



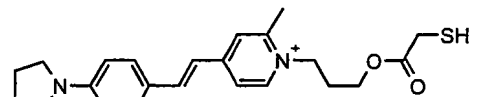
7



8



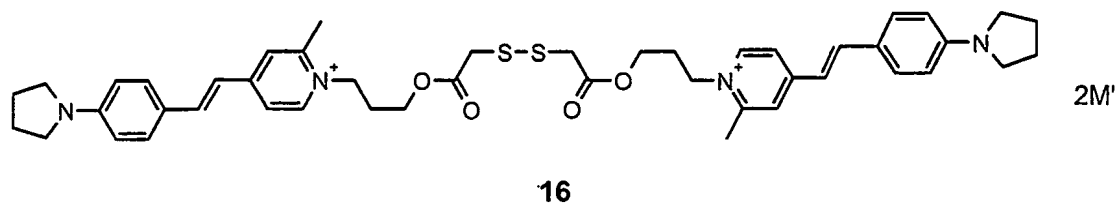
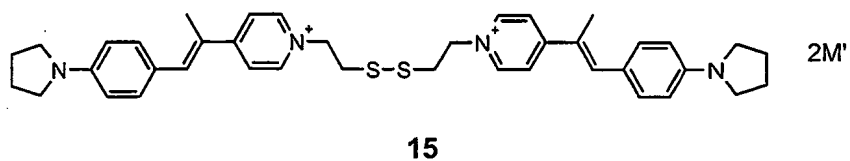
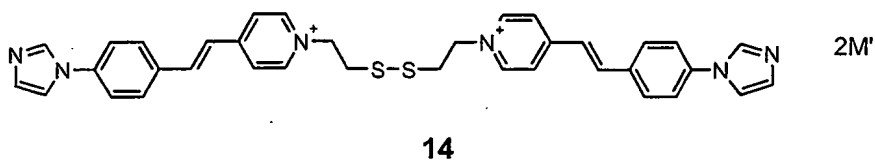
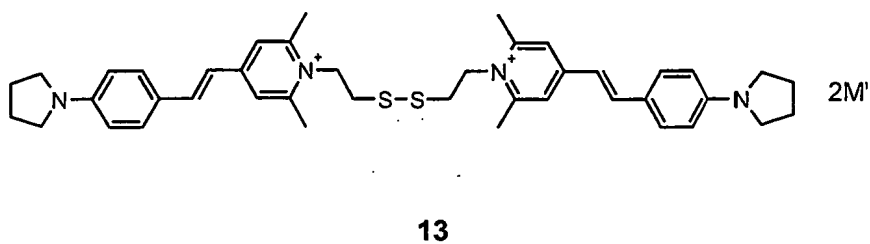
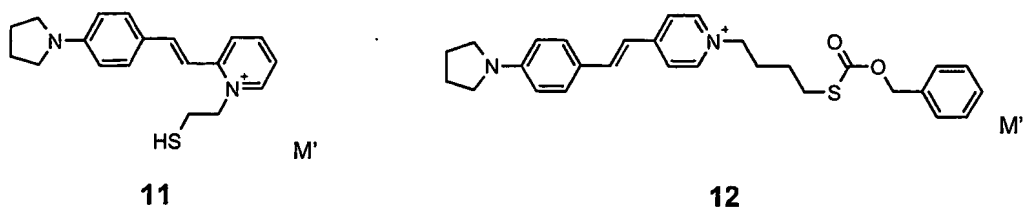
9



10

5

10



representando M' un contraión aniónico.

9. 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 8.

10. 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 8 y al menos un agente reductor.

11. Composición según las reivindicaciones 9 ó 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.

12. Procedimiento de coloración de materias queratínicas, donde se aplica sobre las materias una composición tintórea tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 9 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 8, eventualmente en presencia de un agente reductor.

- 5 13. Procedimiento de coloración de materias queratínicas según una cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, **caracterizada por** ser las materias queratínicas fibras queratínicas oscuras que poseen una altura de tono inferior o igual a 6.
14. Procedimiento según las reivindicaciones 12 ó 13, que incluye una etapa suplementaria consistente en aplicar sobre las fibras queratínicas un agente oxidante.
- 10 15. Dispositivo de varios compartimentos, donde 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 8 y un segundo compartimento contiene un agente reductor.
- 15 16. Utilización de los colorantes fluorescentes tales como los definidos en las reivindicaciones 1 a 8 para el aclaramiento de las fibras queratínicas oscuras que poseen una altura de tono inferior a 6.

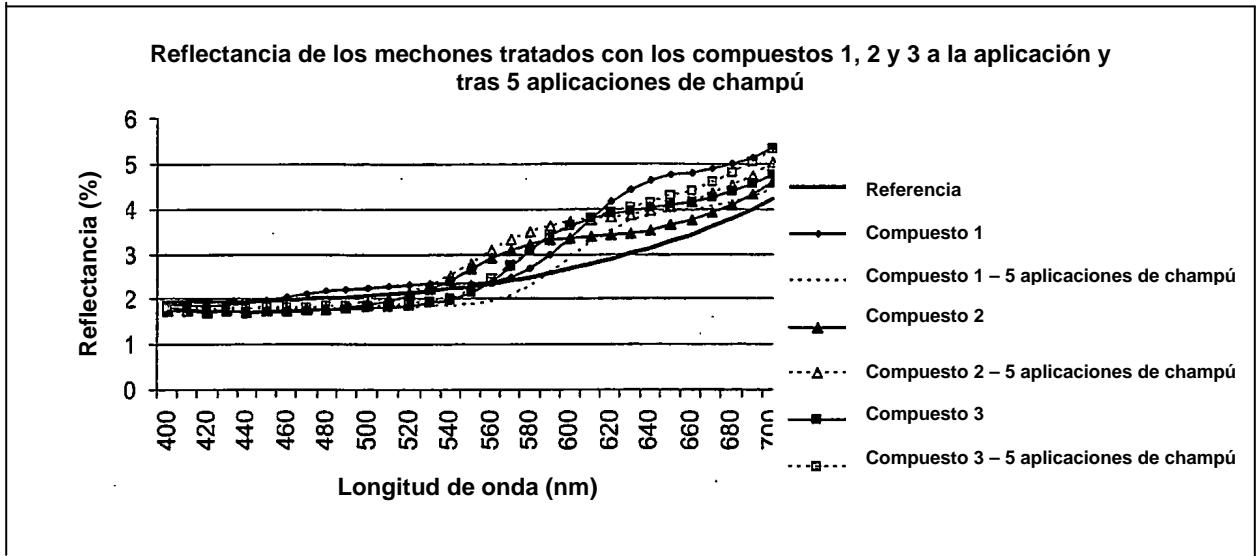


Figura 1

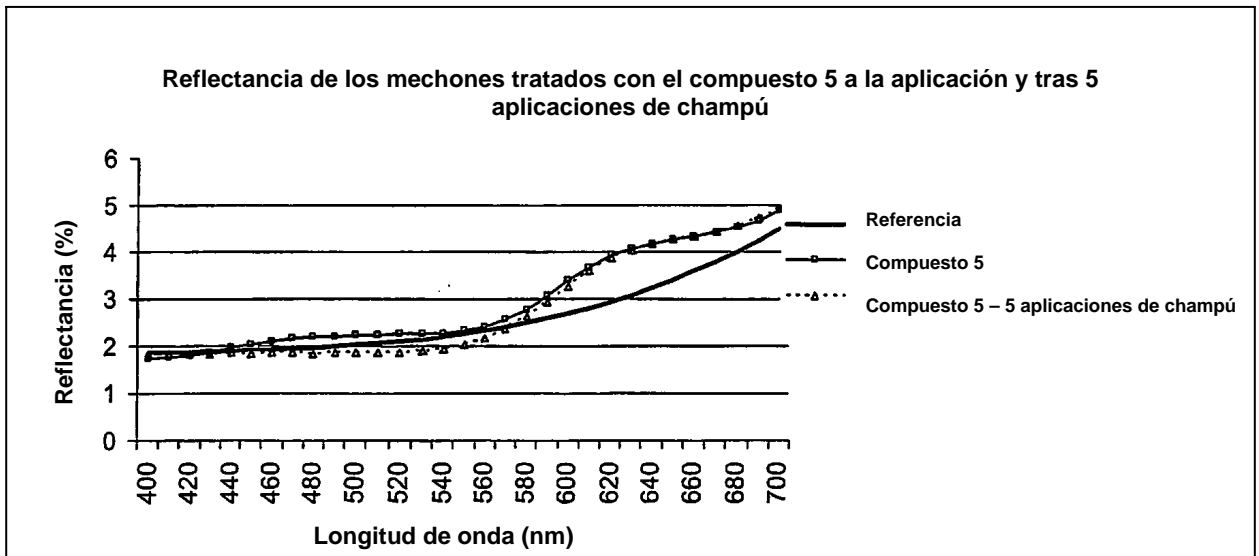


Figura 2