

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 114**

51 Int. Cl.:

C09B 23/14 (2006.01)

C09B 49/12 (2006.01)

A61Q 5/08 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08164735 .6**

96 Fecha de presentación: **19.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2075289**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

54 Título: **Compuesto estiril-tetrahydroquinolinio-tiol/disulfuro, procedimiento de aclaramiento de las materias queratínicas a partir de este colorante**

30 Prioridad:

21.09.2007 FR 0757753

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

04.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

04.12.2012

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**GREAVES, ANDREW;
DAUBRESSE, NICOLAS y
MANFRE, FRANCO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 392 114 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

Compuesto estilil-tetrahidroquinolinio-tiol/disulfuro, procedimiento de aclaramiento de las materias queratínicas a partir de este colorante.

5 La invención se refiere a la coloración de las materias queratínicas con la ayuda de colorantes fluorescentes estilil-tetrahidroquinolinio-tioles/disulfuros.

Es conocido teñir las fibras queratínicas, en particular humanas, mediante una coloración directa. El procedimiento utilizado clásicamente en coloración directa consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas unos colorantes directos que son unas moléculas coloreadas y unos colorantes que tienen una afinidad para las fibras, en dejar que se difundan, y después en aclarar las fibras.

10 Los colorantes directos utilizados clásicamente son, por ejemplo, unos colorantes del tipo nitrados bencénicos, unos colorantes antraquinónicos, unas nitropiridinas, unos colorantes de tipo azoico, xanténico, acridínico, azínico o triarilmetano.

La coloración de las fibras queratínicas a partir de estos colorantes directos clásicos no permite aclarar de manera notable las fibras queratínicas.

15 El aclaramiento del color de las fibras queratínicas oscuras hacia matices más claros, modificando eventualmente el matiz de éstas, constituye una demanda importante.

Clásicamente, para obtener una coloración más clara, se utiliza un procedimiento de decoloración química. Este procedimiento consiste en tratar las fibras queratínicas, tales como los cabellos, mediante un sistema oxidante fuerte, constituido generalmente por peróxido de hidrógeno asociado o no a unas persales, lo más frecuentemente en medio alcalino.

20

Este sistema de decoloración adolece del inconveniente de degradar las fibras queratínicas, y alterar sus propiedades cosméticas. Las fibras tienden en efecto a volverse ásperas, más difícilmente desenredables y más frágiles. Por último, el aclaramiento o decoloración de fibras queratínicas mediante agentes oxidantes es incompatible con los tratamientos de modificación de la forma de dichas fibras, particularmente en los tratamientos de alisado.

25

Otra técnica de aclaramiento consiste en aplicar sobre los cabellos oscuros unos colorantes directos fluorescentes. Esta técnica descrita en particular en los documentos WO 03/028685, WO 2004/091473 y WO 2005/004822, permite respetar la calidad de la fibra queratínica durante el tratamiento. Sin embargo, estos colorantes directos fluorescentes no poseen una tenacidad satisfactoria frente a los agentes exteriores.

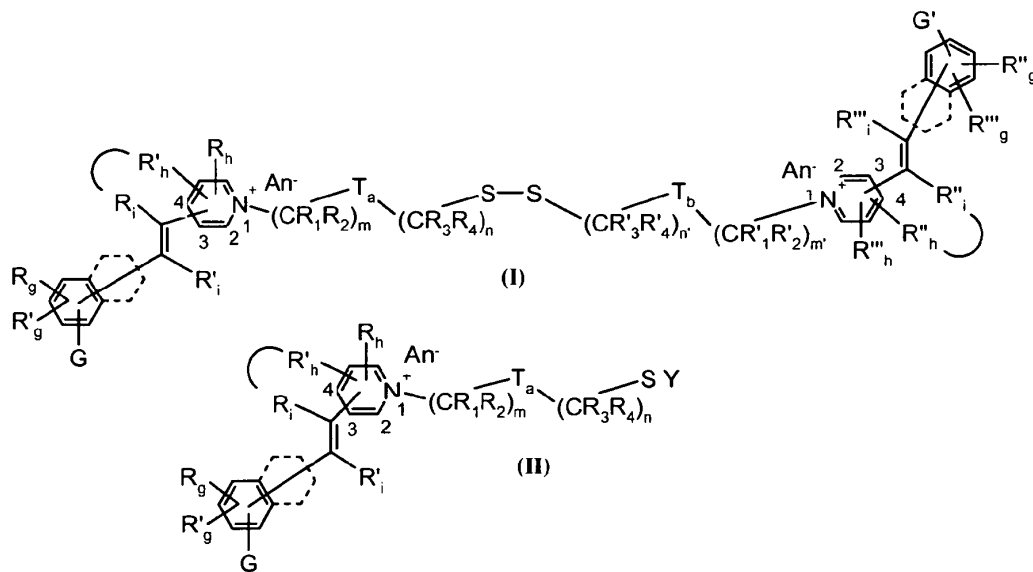
30 Para aumentar la persistencia de las coloraciones directas, es conocido utilizar unos colorantes disulfuros en particular colorantes con cromóforo imidazolio en las solicitudes de patente WO 2005/097051 o EP 1 647 580, y unos colorantes con cromóforos piridinio/indolinio-estirilos en las solicitudes de patente WO 2006/134043 y WO 2006/136617.

35 El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas de coloración de materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas, en particular los cabellos, que no adolezcan de los inconvenientes de los procedimientos de decoloración existentes.

Particularmente, un objetivo de la invención es proporcionar unos sistemas de coloración directa que permitan obtener unos efectos aclarantes en particular sobre fibras queratínicas oscurecidas natural o artificialmente, tenaces frente a lavados sucesivos, que no degraden las fibras queratínicas y que no alteren sus propiedades cosméticas.


40 Otro objetivo de la invención es colorear de manera cromática y remanente frente a las agresiones exteriores las materias queratínicas. La invención tiene asimismo como objetivo proporcionar unos compuestos que colorean las fibras queratínicas tales como los cabellos con una baja selectividad de coloración entre la raíz y la punta, ya sea sobre fibras naturales o permanentadas.

45 Estos objetivos se alcanzan con la presente invención que tiene por objeto un procedimiento de coloración de materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas, en particular humanas tales como los cabellos, más particularmente los cabellos oscuros, que consiste en aplicar sobre las materias queratínicas una composición tintórea, que comprende en un medio cosmético apropiado al menos un colorante fluorescente disulfuro o tiol, seleccionado entre los colorantes de fórmulas (I) y (II) siguientes:



sus sales de ácido orgánico o mineral, isómeros ópticos, isómeros geométricos y los solvatos tales como hidratos;

fórmulas (I) y (II) en las que:

- 5 -  representa un grupo arilo, heterociclo o heteroarilo fusionado al ciclo fenilo; o si no está ausente del ciclo fenilo; cuando el ciclo está presente, representa en particular un ciclo benzo o indeno, más particularmente benzo;
- G y G', idénticos o diferentes, representan un grupo -NR_cR_d o (C₁-C₆)alcoxi eventualmente sustituido, en particular no sustituido o si no G o G' está ausente;
- 10 - R_c y R_d idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo (C₁-C₆)alquilo eventualmente sustituido, aril(C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₆)alcoxi(C₁-C₆)alquilo, un grupo (C₁-C₆)alquilo eventualmente sustituido;
- R_c y R_d representan más particularmente un átomo de hidrógeno, un grupo (C₁-C₃)alquilo, o un grupo (C₁-C₃)alquilo sustituido por i) un grupo hidroxilo, ii) amino, iii) (di)(C₁-C₃)alquilamino, o iv) amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''N⁺-;
- 15 - o si no los dos radicales R_c y R_d soportados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo; particularmente el heterociclo es monocíclico y comprende entre 5 y 7 eslabones y el heteroarilo es bicíclico y comprende de 7 a 11 eslabones; más particularmente los grupos se seleccionan entre el piperidinilo, el imidazolilo, el pirrolidinilo y el indolilo; pudiendo el heterociclo estar sustituido por al menos un grupo hidroxilo;
- 20 - R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h y R'''_h, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, de halógeno, un grupo amino, (di)(C₁-C₄)alquilamino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, (C₁-C₄)alquilcarbonilo, (C₁-C₄)alcoxycarbonilo, (C₁-C₄)alquilcarbonil-amino, acilamino, carbamoilo, (C₁-C₄)alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo, o un radical (C₁-C₁₆)alquilo eventualmente sustituido por un grupo seleccionado entre (C₁-C₁₂)alcoxi, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, (di)(C₁-C₄)alquilamino, o si no los dos radicales alquilo soportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones y que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno; particularmente, R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h y R'''_h, representan un átomo de hidrógeno;
- 25 - o si no dos grupos R_g y R'_g, R''_g y R'''_g, soportados por dos átomos de carbono adyacentes, forman juntos un ciclo benzo, indeno, un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado; estando el ciclo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo eventualmente sustituido por un átomo de halógeno, (C₁-C₄)alquilo, un grupo amino, (C₁-C₄)alquilamino, (C₁-C₄)dialquilamino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, alquilcarbonilo alcoxycarbonilo, alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo, alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo, o un radical (C₁-C₁₆)alquilo eventualmente sustituido por: un grupo seleccionado entre (C₁-C₁₂)alcoxi, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, (C₁-C₄)alquilamino, (C₁-C₄)dialquilamino, o si no los dos radicales alquilo soportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones y que comprende
- 30
- 35

eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno; particularmente R_g y R'_g ; R''_g y R'''_g forman juntos un grupo benzo;

- 5 - o si no cuando G y/o G' representan $-NR_cR_d$, dos grupos R_c y R'_g , R_d y R_g y/o R_c y R''_g , R_d y R'''_g , forman juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, eventualmente sustituido por uno o varios grupos (C_1-C_6)alquilo; en particular el heterociclo o el heteroarilo contienen uno o dos heteroátomos seleccionados entre el nitrógeno y el oxígeno, y el heterociclo comprende entre 5 y 7 eslabones, y el heteroarilo contiene entre 7 y 11 eslabones; particularmente, el heterociclo se selecciona entre los grupos morfolinilo, piperazinilo, piperidinilo, homopiperidinilo, pirrolidinilo y el heteroarilo es un indolilo;
- 10 - R'_i y R'''_i , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo (C_1-C_4)alquilo; particularmente, R'_i y R'''_i representan un átomo de hidrógeno;
- 15 - R'_h con R_i y R''_h con R''_i forman juntos con los átomos de carbono que los soportan un grupo cicloalquilo de C_5-C_7 eventualmente sustituido, fusionado al grupo piridinio, particularmente un grupo ciclohexilo; entendiéndose que el radical R'_h o R''_h y el grupo estirilo que soportan el radical R_i o R''_i están posicionados en unos átomos de carbono adyacentes de los grupos piridinios; más particularmente, están posicionados respectivamente sobre los átomos de carbono 3 y 4 de los grupos piridinio;
- $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$ y R'_4 , idénticos o diferentes, representan:
 - un átomo de hidrógeno,
 - un grupo (C_1-C_4)alquilo,
 - (C_1-C_{12})alcoxi,
 - 20 - hidroxilo,
 - ciano,
 - $-C(O)O^+M^+$, representando M^+ un metal alcalino o M^+ y An^- están ausentes,
 - carboxi,
 - 25 - (di)(C_1-C_4)alquilamino, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno que los soporta, un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, que comprende eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

en particular, $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$ y R'_4 , son unos átomos de hidrógeno o un grupo $-C(O)O^+M^+$; particularmente $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$ y R'_4 representan un átomo de hidrógeno;

- T_a, T_b , idénticos o diferentes, representan:
 - 30 i) o bien un enlace covalente σ ,
 - ii) o bien uno o varios radicales o sus combinaciones seleccionadas entre $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^o)-$, $-C(O)-$, representando R y R^o , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 , hidroxialquilo de C_1-C_4 o un aril(C_1-C_4)alquilo; en particular 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 $-N^+(R)(R^o)-$, representando R, R^o , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un grupo C_1-C_4 alquilo; particularmente T_a y T_b representan $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$;
 - 35 iii) o bien un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no, preferiblemente monocíclicos, que contiene en particular dos heteroátomos, particularmente dos átomos de nitrógeno, y que comprende en particular de 5 a 7 eslabones tal como el imidazolilo, piridinilo o pirrolidinilo eventualmente sustituido por un grupo (C_1-C_4)alquilo tal como metilo;
 - 40 - m, m', n y n', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido inclusivamente entre 0 y 6, representando $m + n, m' + n'$, idénticos o diferentes, un número entero comprendido inclusivamente entre 1 y 10; particularmente la suma $m+n=m'+n'$ es un número entero comprendido inclusivamente entre 2 y 4; preferiblemente $m+n=m'+n'=2$;
 - 45 - An^- representa un contraión aniónico; y
 - Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ o un grupo fosfonio: $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$, representando $R^\alpha, R^\beta, R^\gamma, R^\delta$, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo (C_1-C_4)alquilo; 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 varios contraiones aniónicos que permiten alcanzar la electroneutralidad de la fórmula (I) o (II).

5 Otro objeto de la invención es una composición tintórea que comprende, en un medio cosméticamente apropiado, al menos un colorante fluorescente disulfuro (I) o un colorante fluorescente tiol de fórmula (II) tales como los definidos anteriormente, y eventualmente un agente reductor.

La invención tiene también por objeto nuevos colorantes fluorescentes disulfuros de fórmula (I) y tioles de fórmula (II).

El procedimiento de coloración según la invención permite teñir de manera visible las materias queratínicas oscuras, en particular las fibras queratínicas humanas oscuras, en particular los cabellos oscuros.

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

15 Los colorantes de la invención son, por otra parte, estables frente a oxidantes, y presentan una solubilidad en los medios de tinte cosmético satisfactoria. Estos colorantes extienden la gama de colores a los amarillos y naranjas. Los colorantes de fórmula (I) o (II) colorean después de su aplicación sobre las fibras queratínicas de manera cromática y remanente frente a las agresiones exteriores las materias queratínicas con una baja selectividad de coloración entre la raíz y la punta, y sobre diferentes tipos de fibras.

20 En el sentido de la invención, se entiende por materia queratínica oscura, la que presenta una luminiscencia L^* cifrada en el sistema C.I.E $L^*a^*b^*$, menor o igual que 45, y preferiblemente menor o igual que 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 cabellos natural o artificialmente oscuros, unos cabellos cuya altura de tono es menor o igual que 6 (rubio oscuro) y preferiblemente menor o igual que 4 (castaño).

25 El aclaramiento de los cabellos se evalúa mediante la variación de la "altura de tono" antes y después de la aplicación del compuesto de fórmula (I) o (II). La noción "tono" se basa en la clasificación de los matices naturales, separando un tono cada matiz de la inmediatamente siguiente o de la inmediatamente anterior. Esta definición y la clasificación de los matices naturales es bien conocida por los profesionales de la peluquería y está publicada en el trabajo "Science des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, p. 215 y 278.

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

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

35 En el sentido de la invención, se entiende por cabellos decolorados, unos cabellos cuya altura de tono es mayor que 4 (castaño) y preferiblemente mayor que 6 (rubio oscuro).

Un medio para medir el efecto aclarante aportado a los cabellos después de la aplicación de los colorantes fluorescentes de la invención es utilizar el fenómeno de reflectancia de los cabellos.

Preferiblemente, la composición debe, después de su aplicación sobre los cabellos oscuros, conducir a los resultados siguientes.

40 - Son interesantes los rendimientos reflectantes de los cabellos cuando son irradiados con luz visible en la gama de longitudes de onda comprendida entre 400 y 700 nanómetros.

- Se comparan entonces las curvas de reflectancia en función de la longitud de onda de los cabellos tratados con la composición de la invención y de los cabellos no tratados.

45 - La curva que corresponde a los cabellos tratados debe mostrar una reflectancia en la gama de las longitudes de onda comprendida entre 500 y 700 nanómetros mayor que la curva que corresponde a los cabellos no tratados.

50 - Esto significa que, en la gama de longitud de onda comprendida entre 540 y 700 nanómetros, existe al menos un intervalo en el que la curva de reflectancia que corresponde a los cabellos tratados es mayor que la curva de reflectancia que corresponde a los cabellos no tratados. Se entiende por "mayor que", una diferencia de al menos 0,05% de reflectancia, y preferiblemente de al menos 0,1%. Esto no impide que pueda existir en la gama de longitud de onda comprendida entre 540 y 700 nanómetros, al menos un intervalo en el que la curva

de reflectancia que corresponde a los cabellos tratados sea superponible, o menor que la curva de reflectancia que corresponde a los cabellos no tratados.

Preferiblemente, la longitud de onda en la que la separación es máxima entre la curva de reflectancia de los cabellos tratados y la de los cabellos no tratados, se sitúa en la gama de longitud de onda comprendida entre 500 y 650 nanómetros, y preferiblemente en la gama de longitud de onda comprendida entre 550 y 620 nanómetros.

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

- los radicales "arilo" o "heteroarilo" o la parte arilo o heteroarilo de un radical pueden ser sustituidos por al menos un sustituyente soportado por un átomo de carbono, seleccionado entre:
 - * un radical alquilo de C₁-C₁₆, preferiblemente de C₁-C₈, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi de C₁-C₂, (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄, acilamino, amino sustituido por dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de 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 que comprende de 5 a 7 eslabones, preferiblemente de 5 o 6 eslabones, saturado o insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;
 - * un átomo de halógeno tal como cloro, flúor o bromo;
 - * un grupo hidroxilo;
 - * un radical alcoxi de C₁-C₂;
 - * un radical alquiltio de C₁-C₂;
 - * un radical (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄;
 - * un radical amino;
 - * un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 eslabones;
 - * un radical heteroarilo de 5 o 6 eslabones eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical (C₁-C₄)alquilo, preferiblemente metilo;
 - * un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₆ eventualmente portadores de al menos:
 - i) un grupo hidroxilo,
 - ii) un grupo amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo de C₁-C₃ eventualmente sustituidos, pudiendo dichos radicales formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,
 - * -NR-COR' en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo de C₁-C₂;
 - * (R)₂N-CO- en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
 - * R'SO₂-NR- en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo de C₁-C₄, un radical fenilo;
 - * (R)₂N-SO₂- en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo,
 - * un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);
 - * un grupo ciano;
 - * un grupo polihalogenoalquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de halógeno, idénticos o diferentes, el grupo polihalogenoalquilo es por ejemplo el trifluorometilo;
- la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede ser sustituida por al menos un sustituyente seleccionado entre los grupos:

- * hidroxilo,
- * alcoxi de C₁-C₄,
- * alquilo de C₁-C₄,
- * (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄,
- 5 * un radical alquilo de C₁-C₂,
- * RCO-NR'- en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical alquilo de C₁-C₂, amino sustituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes de C₁-C₄ eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo;
- 10 * RCO-O- en el que el radical R es un radical alquilo de C₁-C₄, amino sustituido por uno o dos grupos alquilo idénticos o diferentes de C₁-C₄ eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, saturado o insaturado eventualmente sustituido que comprende al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- 15 * RO-CO- en el que el radical R es un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
- un radical cíclico, heterocíclico, o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo, puede asimismo ser sustituido por uno o varios grupos oxo o tioxo;
- 20 - un radical "arilo" representa un grupo mono o policíclico, condensado o no, que comprende de 6 a 22 átomos de carbono, y de los cuales al menos un ciclo es aromático; preferiblemente el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno, o tetrahidronaftilo;
- un radical "diarilalquilo" representa un grupo que comprende sobre el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos arilo, idénticos o diferentes tal como difenilmetilo o 1,1-difeniletilo;
- 25 - un "radical heteroarilo" representa un grupo mono o policíclico, condensado o no, eventualmente catiónico, que comprende de 5 a 22 eslabones, de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno, de azufre y de selenio, y de los cuales al menos un ciclo es aromático; preferiblemente un radical heteroarilo está seleccionado entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistiazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo,
- 30 naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenooxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
- un radical "diheteroarilalquilo" representa un grupo que comprende sobre el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos heteroarilo, idénticos o diferentes tal como difurilmetilo, 1,1-difuriletilo, dipirrolilmetilo,
- 35 ditienilmetilo;
- un "radical cíclico" es un radical cicloalquilo no aromático, mono o policíclico, condensado o no, que contiene de 5 a 22 átomos de carbono, pudiendo comprender de 1 a varias insaturaciones; particularmente el radical cíclico es un ciclohexilo;
- 40 - un radical "cíclico estéricamente congestionado" es un radical cíclico, aromático o no, sustituido o no, congestionado mediante efecto o tensión estérica, que comprende de 6 a 14 eslabones, que pueden estar puenteados, a título de radicales estéricamente congestionados, se pueden citar el benceno[1.1.0]butano, los mesitilos tales como el 1,3,5-trimetilfenilo, el 1,3,5-tritercbutilfenilo, el 1,3,5-isobutilfenilo, el 1,3,5-trimetilsililfenilo y el adamantilo;
- 45 - un "radical heterocíclico o heterociclo" es un radical no aromático mono o policíclico, condensado o no, que contiene de 5 a 22 eslabones, que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno, de azufre y de selenio;
- un "radical alquilo" es un radical hidrocarbonado de C₁-C₁₆, lineal o ramificado, preferiblemente de C₁-C₈;
- 50 - con la expresión "eventualmente sustituido" atribuida al radical alquilo se sobreentiende que dicho radical alquilo puede ser sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre los radicales i) hidroxilo, ii) alcoxi de C₁-C₄, iii) acilamino, iv) amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₄, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno que los soporta un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, que comprende eventualmente otro heteroátomo diferente o no del

nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario $-N^+R'R''R'''$, M^- para el cual R' , R'' , R''' , idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C_1-C_4 , o si no $-N^+R'R''R'''$ forman un heteroarilo tal como imidazolio eventualmente sustituido por un grupo C_1-C_4 alquilo, y M^- representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halogenuro correspondiente,

- 5 - un "radical alcoxi" es un radical alquiloxi o alquil-O- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, de C_1-C_{16} , preferiblemente de C_1-C_8 ;
- un "radical alquiltio" es un radical alquil-S- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, de C_1-C_{16} , preferiblemente de C_1-C_8 ;
- 10 cuando el grupo alquiltio está eventualmente sustituido, se sobreentiende que el grupo alquilo está eventualmente sustituido tal como se ha definido anteriormente;
- los límites que delimitan la extensión de un intervalo de valores están comprendidos en este intervalo de valores;
- una "sal de ácido orgánico o mineral" se selecciona más particularmente entre una sal derivada i) de ácido clorhídrico HCl, ii) de ácido bromhídrico HBr, iii) de ácido sulfúrico H_2SO_4 , iv) de ácidos alquilsulfónicos: $Alk-S(O)_2OH$ tales como de ácido metilsulfónico y de ácido etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos: $Ar-S(O)_2OH$ tal como de ácido bencensulfónico y de ácido toluensulfónico; vi) de ácido cítrico; vii) de ácido succínico; viii) de ácido tártrico; ix) de ácido láctico, x) de ácidos alcoxisulfónicos: $Alk-O-S(O)OH$ tales como de ácido metoxisulfónico y de ácido etoxisulfónico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos tales como de ácido toluenoxisulfónico y de ácido fenoxisulfónico; xii) de ácido fosfórico H_3PO_4 ; xiii) de ácido acético CH_3COOH ;
- 15 xiv) de ácido trifílico 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 se selecciona entre i) los halogenuros tales como el cloruro, el bromuro; ii) los nitratos; iii) los sulfonatos entre los cuales los C_1-C_6 alquilsulfonatos: $Alk-S(O)_2O^-$ tales como el metilsulfonato o mesilato y el etilsulfonato; iv) los arilsulfonatos: $Ar-S(O)_2O^-$ tal como el bencensulfonato y el toluensulfonato o tosilato; v) el citrato; vi) el succinato; vii) el tartrato; viii) el lactato; ix) los alquilsulfatos: $Alk-O-S(O)O^-$ tales como el metilsulfato y el etilsulfato; x) los arilsulfatos: $Ar-O-S(O)O^-$ tales como el bencensulfato y el toluensulfato; xi) los alcoxisulfatos: $Alk-O-S(O)_2O^-$ tal 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;
- 25 - los "solvatos" representan los hidratos así como la asociación con unos alcoholes lineales o ramificados de C_1-C_4 lineales o ramificados tales como el etanol, el isopropanol, el n-propanol.

Los colorantes fluorescentes disulfuros de fórmula (I) o tioles de fórmula (II) son unos 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 dominio de lo visible a una longitud de onda de emisión λ_{em} comprendida entre 400 y 800 nm.

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

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

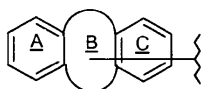
Un modo particular se refiere a los colorantes fluorescentes tioles de fórmula (II) con función SY en la que Y representa un átomo de hidrógeno, o un metal alcalino. Ventajosamente, Y representa un átomo de hidrógeno.

- 45 De acuerdo con otro modo de realización particular de la invención, en la fórmula (II) citada anteriormente, Y es un grupo protector conocido por el experto en la materia, como por ejemplo los descritos en los documentos "*Protective Groups in Organic Synthesis*", T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, p.193-217; "*Protecting Groups*", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, cap. 5. Entendiéndose que Y como grupo protector no puede constituir con el átomo de nitrógeno que lo soporta un colorante disulfuro, es decir que no puede constituir un compuesto de fórmula (I). El grupo protector Y no puede representar en la fórmula (II) un grupo directamente enlazado al átomo de azufre a través de otro átomo de azufre no oxidado.

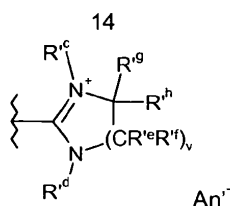
- 50 Particularmente, cuando Y representa un grupo protector de la función tiol, Y se selecciona entre los radicales siguientes:

- (C_1-C_4) alquilcarbonilo;
- (C_1-C_4) alquiltiocarbonilo;

- (C₁-C₄)alcoxicarbonilo;
- (C₁-C₄)alcoxitiocarbonilo;
- (C₁-C₄)alquiltio-tiocarbonilo;
- (di)(C₁-C₄)(alquil)aminocarbonilo;
- 5 ■ (di)(C₁-C₄)(alquil)aminotiocarbonilo;
- arilcarbonilo como fenilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- aril(C₁-C₄)alcoxicarbonilo;
- (di)(C₁-C₄)(alquil)aminocarbonilo como dimetilaminocarbonilo;
- 10 ■ (C₁-C₄)(alquil)arilaminocarbonilo;
- carboxi;
- SO₃⁻; M⁺ representando M⁺ un metal alcalino tal como el sodio o el potasio, o si no An⁻ de la fórmula (II) y M⁺ están ausentes;
- arilo eventualmente sustituido tal como fenilo, dibenzosuberilo, o 1,3,5-cicloheptatrienilo,
- 15 ■ heteroarilo eventualmente sustituido; incluyendo en particular el heteroarilo catiónico o no, que comprende de 1 a 4 heteroátomos siguientes:
- i) monocíclicos con 5, 6 o 7 eslabones tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolio, isoxazolilo, isoxazolio, tiazolilo, tiazolio, isotiazolilo, isotiazolio, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolio, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolio, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolio, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolio, pirilio, tiopiridilo, piridinio, pirimidinilo, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinilo, piridazinio, triazinilo, triazinio, tetrazinilo, tetrazinio, azequina, azequinio, oxazepinilo, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo, imidazolio;
- 20 ii) bicíclicos con 8 a 11 eslabones tales como indolilo, indolinio, benzoimidazolilo, benzoimidazolio, benzoxazolilo, benzoxazolio, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolio, piridoimidazolilo, piridoimidazolio, tienocicloheptadienilo, estando estos grupos mono o bicíclicos eventualmente sustituidos por uno o varios grupos tales como (C₁-C₄)alquilo como metilo, o polihalógeno(C₁-C₄)alquilo como trifluorometilo;
- 25 iii) o tricíclico ABC siguiente:



- 30 en el que los dos ciclos A, C comprenden eventualmente un heteroátomo, y el ciclo B es un ciclo con 5, 6 o 7 eslabones, particularmente con 6 eslabones y contiene al menos un heteroátomo como piperidilo, piranilo;
- heterocicloalquilo eventualmente sustituido, eventualmente catiónico, el grupo heterocicloalquilo representa en particular un grupo monocíclico saturado o parcialmente saturado con 5, 6 o 7 eslabones que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre el oxígeno, el azufre y el nitrógeno, tal como di/tetrahidrofurano, di/tetrahidrotiofenilo, di/tetrahidropirrolilo, di/tetrahidropirranilo, di/tetra/hexahidrotiopirranilo, dihidropiridilo, piperazinilo, piperidinilo, tetrametilpiperidinilo, morfolinilo, di/tetra/hexahidroazepinilo, di/tetrahidropirimidinilo, estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o varios grupos como (C₁-C₄)alquilo, oxo o toxo; o el heterociclo representa el grupo siguiente:
- 35

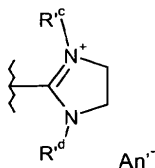


40

en el que R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h, idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₄)alquilo, o si no dos grupos R^g con R^h, y/o R^e con R^f forman un grupo oxo o tioxo, o si no R^g con R^e forman juntos un cicloalquilo; y v representa un número entero comprendido inclusivamente entre 1 y 3; preferiblemente R^c a R^h representan un átomo de hidrógeno; y An⁻ representa un contraión aniónico;

- 5
- isotiouronio;
 - -C(NR^cR^d)=N⁺R^eR^f; An⁻ con R^c, R^d, R^e y R^f, idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₄)alquilo; preferiblemente R^c a R^f representan un átomo de hidrógeno; y An⁻ representa un contraión aniónico;
 - isotiourea;
- 10
- -C(NR^cR^d)=NR^e; An⁻ con R^c, R^d, R^e y An⁻ son tales como los definidos anteriormente;
 - (di)aril(C₁-C₄)alquilo eventualmente sustituido, tal como que el 9-antracencilmetilo, fenilmetilo o difenilmetilo eventualmente sustituido por uno o varios grupos seleccionados en particular entre (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₄)alcoxi tal como metoxi, hidroxilo, alquilcarbonilo, (di)(C₁-C₄)(alquil)amino como el dimetilamino;
- 15
- (di)heteroaril(C₁-C₄)alquilo eventualmente sustituido, el grupo heteroarilo es en particular, catiónico o no, monocíclico, que comprende 5 o 6 eslabones y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre el nitrógeno, el oxígeno y el azufre, tales como los grupos pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, piridilo N-óxido tales como 4-piridilo o 2-piridil-N-óxido, pirilio, piridinio, triazinilo, eventualmente sustituido por uno o varios grupos tal como alquilo particularmente metilo, ventajosamente el (di)heteroaril(C₁-C₄)alquilo es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;
- 20
- -CR¹R²R³, representando R¹, R² y R³, idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:
 - i) (C₁-C₄)alquilo;
 - ii) (C₁-C₄)alcoxi;
- 25
- iii) arilo eventualmente sustituido tal como fenilo eventualmente sustituido por uno o varios grupos como (C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₄)alcoxi, hidroxilo;
 - iv) heteroarilo eventualmente sustituido, tal como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo, piridilo, eventualmente sustituido por un grupo (C₁-C₄)alquilo;
 - v) P(Z¹)R¹R²R³, representando R¹ y R², idénticos o diferentes, un grupo hidroxilo, (C₁-C₄)alcoxi o alquilo, R³ representa un grupo hidroxilo o (C₁-C₄)alcoxi, y Z¹ representa un átomo de oxígeno o de azufre;
- 30
- cíclico estéricamente congestionado; y
 - alcoxialquilo eventualmente sustituido, tales como el metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) y el isobutoximetilo.

Según un modo de realización particular, los colorantes fluorescentes tioles protegidos de fórmula (II) comprenden un grupo Y i) heteroarilo monocíclico con 5 o 6 eslabones aromáticos, catiónicos que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre el oxígeno, el azufre y el nitrógeno, tales como oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinio, triazinio, tetrazinilo, oxazepinilo, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo; ii) heteroarilo bicíclico con 8 a 11 eslabones catiónicos tales como indolinio, benzoimidazolilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, estando estos grupos heteroarilo mono o bicíclicos eventualmente sustituidos por uno o varios grupos tales como alquilo como metilo, o - polihalógeno(C₁-C₄)alquilo como trifluorometilo; iii) o heterocíclico siguiente:



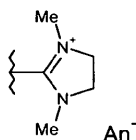
en la que R^c y R^d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₄)alquilo; preferiblemente R^c a R^d representan un grupo (C₁-C₄)alquilo tal como metilo; y An⁻ representa un contraión aniónico.

45 Particularmente Y representa un grupo seleccionado entre oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinilo, piridazinio, triazinio e imidazolilo,

benzoimidazolio, benzoxazolio, benzotiazolio, estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o varios grupos (C₁-C₄)alquilo, en particular metilo.

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

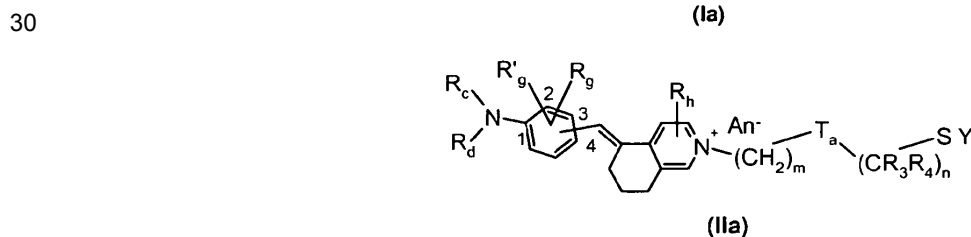
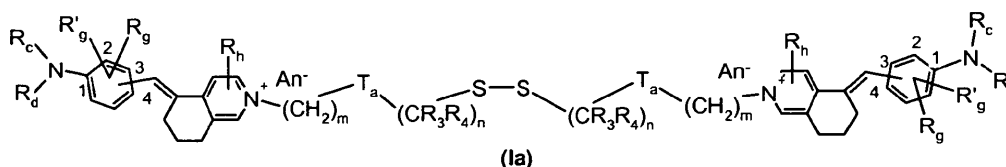
- (C₁-C₄)alquilcarbonilo como metilcarbonilo o etilcarbonilo;
- 5 - arilcarbonilo como fenilcarbonilo;
- (C₁-C₄)alcoxicarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- aril(C₁-C₄)alcoxicarbonilo;
- (di)(C₁-C₄)(alquil)aminocarbonilo como dimetilaminocarbonilo;
- 10 - (C₁-C₄)(alquil)arilaminocarbonilo;
- arilo eventualmente sustituido tal como el fenilo;
- heteroarilo monocíclico con 5 o 6 eslabones tales como imidazolilo o piridilo;
- heteroarilo monocíclico catiónico con 5, 6 eslabones tales como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio, imidazolio; estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o varios grupos, idénticos o diferentes, grupos (C₁-C₄)alquilo tal como metilo;
- 15 - heteroarilo bicíclico catiónico con 8 a 11 eslabones tales como benzoimidazolio, o benzoxazolio; estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o varios grupos, idénticos o diferentes, grupos (C₁-C₄)alquilo tal como metilo;
- heterociclo catiónico de fórmula siguiente:



- 20 - isotiouronio -C(NH₂)=N⁺H₂; An⁻;
- isotiurea -C(NH₂)=NH;
- SO₃⁻, M⁺, representando M⁺ un metal alcalino tal como el sodio o el potasio, o si no An⁻ de fórmula (II) y M⁺ están ausentes.

25 De acuerdo con un modo de realización particular de la invención, los colorantes fluorescentes disulfuros de fórmula (I) presentan un eje de simetría C₂ entre los dos átomos de azufre del radical central disulfuro.

Según un modo particular de la invención, los colorantes de la invención pertenecen a una de las dos fórmulas (Ia), (IIa) que poseen el grupo fenilo que soporta el grupo amino R_cR_dN-, preferiblemente en para, o bien en posición 1-4, del grupo estirilo:

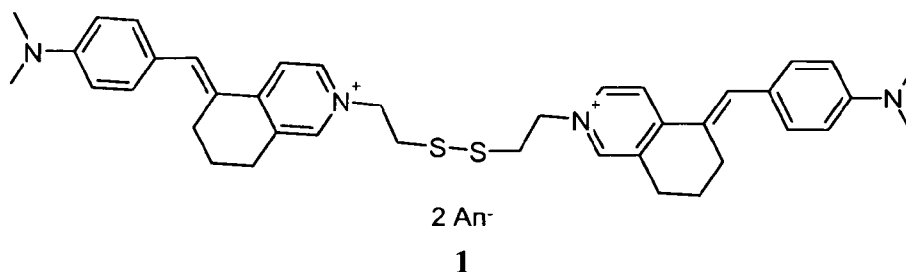


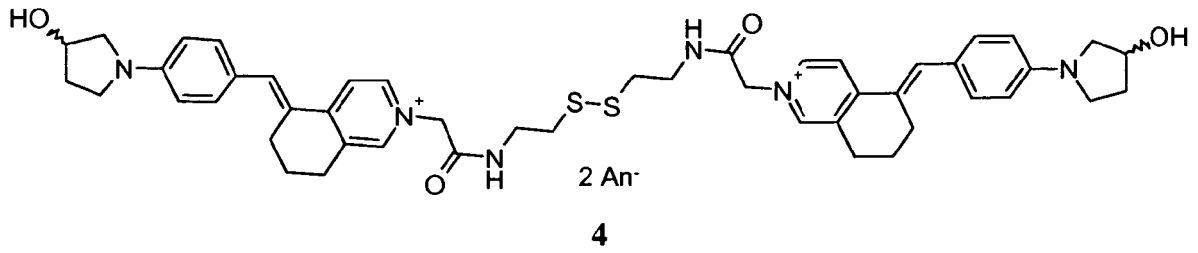
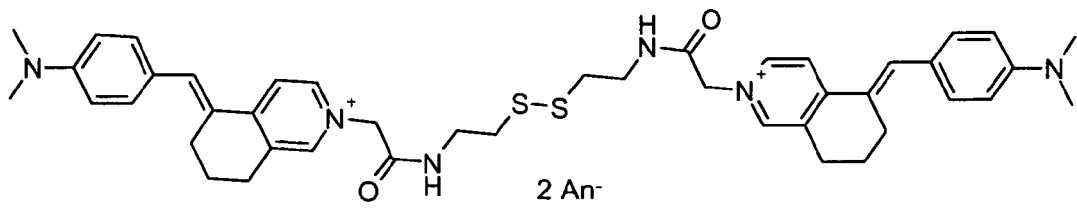
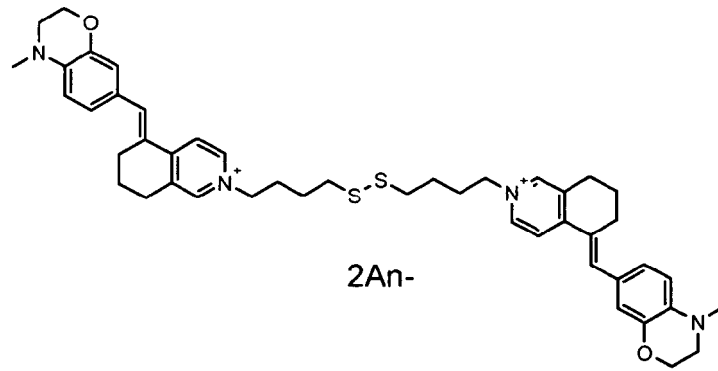
con, para las fórmulas (Ia), (IIa):

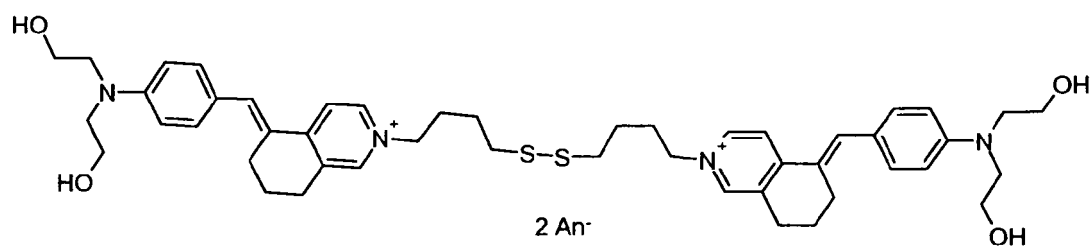
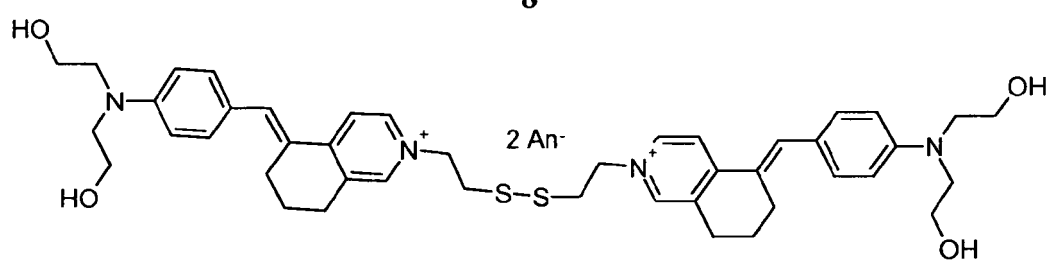
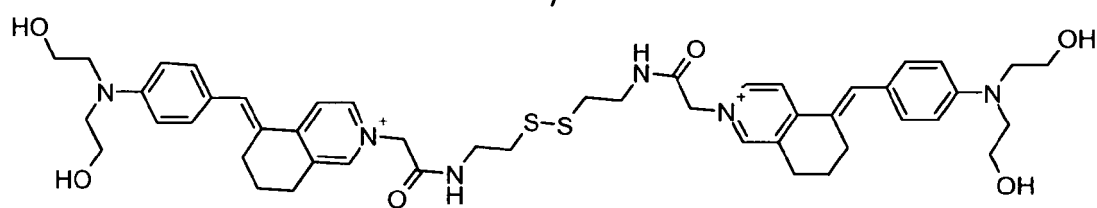
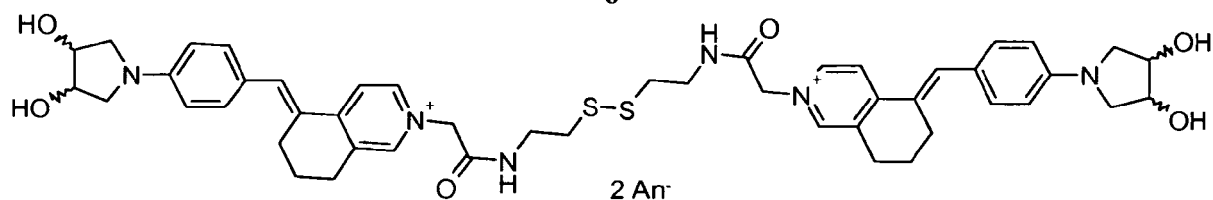
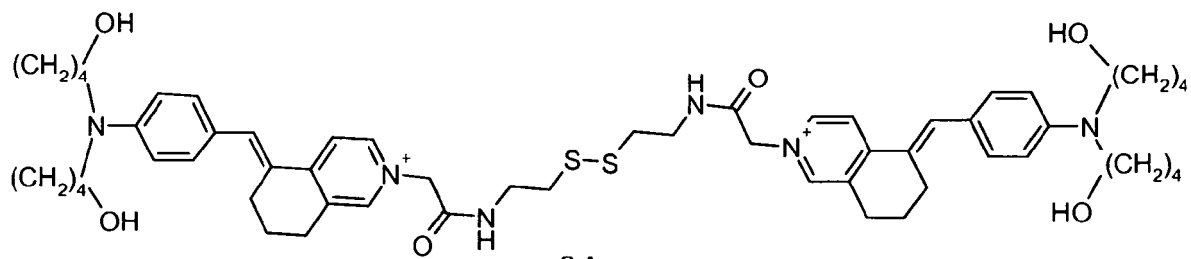
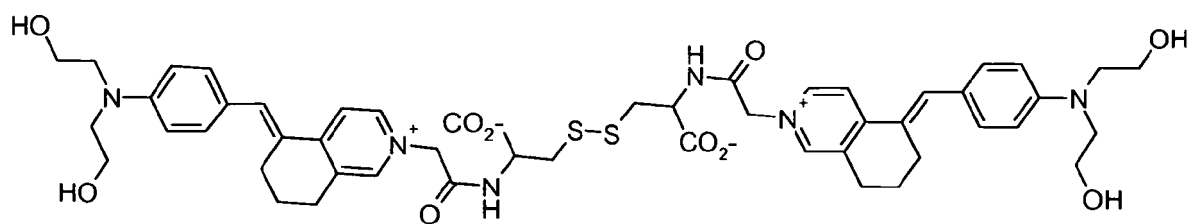
- R_3 y R_4 , idénticos o diferentes, representan:
 - un átomo de hidrógeno,
 - un grupo (C_1-C_4)alquilo,
 - $-C(O)O^+M^+$ representando M^+ un metal alcalino o M^+ y An^- están ausentes,
- 5 - Carboxi;
- R_g , R'_g , y R_h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, de halógeno, un grupo (di)(C_1-C_4)alquilamino, hidroxil, acilamino, (C_1-C_4)alcoxi, (C_1-C_4)alquilcarbonilamino o un radical (C_1-C_6)alquilo; particularmente R_g , R'_g , y R_h , representan un átomo de hidrógeno;
- dos grupos R_c y R'_g y/o R_d y R_g , forman juntos un heterociclo saturado o un heteroarilo, eventualmente sustituido por uno o varios grupos (C_1-C_6)alquilo, en particular un heterociclo y conteniendo el heteroarilo uno o dos heteroátomos seleccionados entre el nitrógeno y el oxígeno, conteniendo el heterociclo entre 5 y 7 eslabones y conteniendo el heteroarilo entre 7 y 11 eslabones; particularmente el heterociclo se selecciona entre los grupo morfolinilo, piperazinilo, piperidinilo y pirrolidinilo, y el heteroarilo es un indolilo;
- 10 - R_c y R_d , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo (C_1-C_6)alquilo eventualmente sustituido, aril(C_1-C_4)alquilo, un grupo (C_1-C_6)alquilo eventualmente sustituido; R_c y R_d representan particularmente un grupo (C_1-C_4)alquilo, o un grupo (C_1-C_4)alquilo sustituido por i) un grupo hidroxil, ii) amino, iii) (di)(C_1-C_3)alquilamino, o iv) amonio cuaternario $(R'')(R''')(R''''N^+$, más particularmente sustituido por el grupo alquilo sustituido por un grupo hidroxil;
- 15 - o si no los dos radicales R_c y R_d soportados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo; particularmente el heterociclo es monocíclico y comprende entre 5 y 7 eslabones y está eventualmente sustituido particularmente por uno o dos grupos, idénticos o diferentes, hidroxil y/o (C_1-C_4)alquilo; más particularmente los grupos se seleccionan entre piperidino, pirrolidino; estando dicho grupo heterocíclico sustituido, en particular, con 1 o 2 sustituyentes hidroxil;
- 20 - T_a representa un enlace covalente σ , o un grupo seleccionado entre: $-N(R)-$, $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$; particularmente $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$ o un enlace covalente;
- 25 - m y n , idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido inclusivamente entre 1 y 6 representando la suma $m+n$ un número entero comprendido inclusivamente entre 2 y 6; preferiblemente $m = 1$ y/o $n = 1, 2, o 3$;
- representando An^- un contraión aniónico; y
- 30 - Y es tal como se ha definido anteriormente;

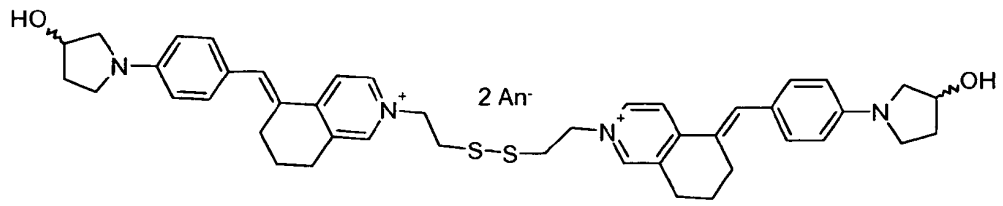
entendiéndose que cuando los compuestos de fórmulas (Ia) o (IIa) contienen otras partes catiónicas, se encuentran asociados a uno o varios contraiones aniónicos que permiten alcanzar la electroneutralidad de la fórmula (Ia) o (IIa).

A título de ejemplo, se pueden citar los colorantes fluorescentes que pertenecen a las fórmulas (I) y (II) siguientes:

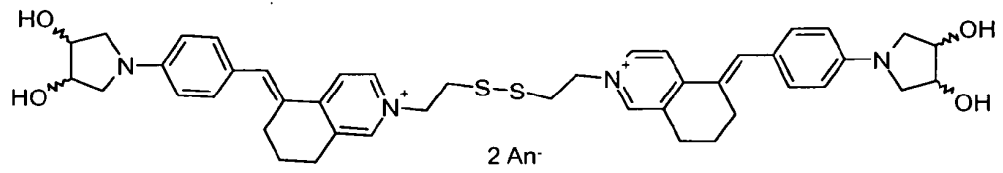




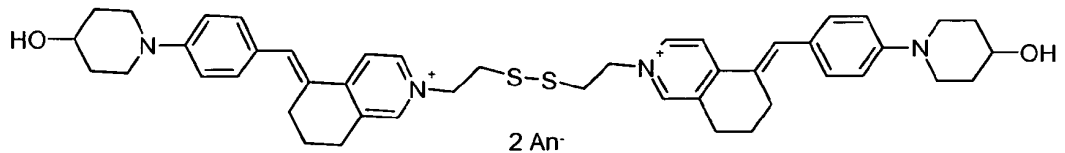




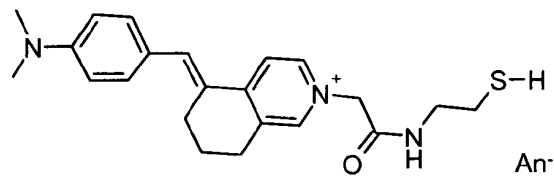
11



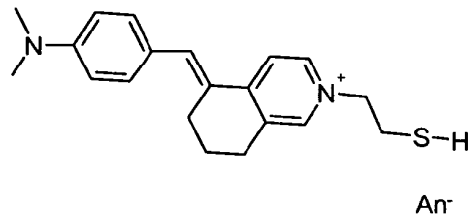
12



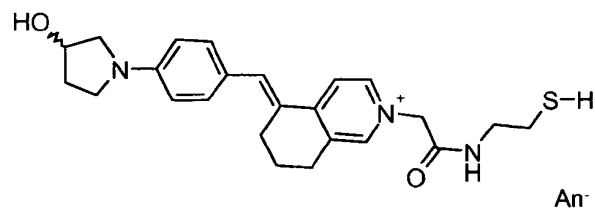
13



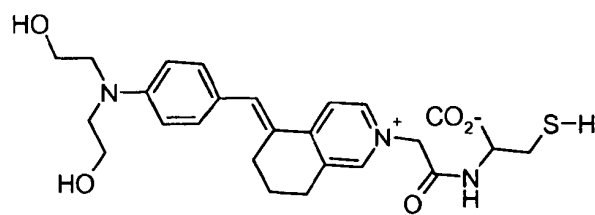
14



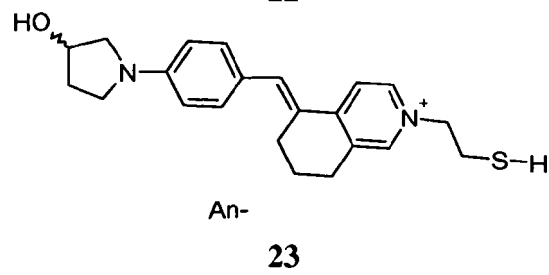
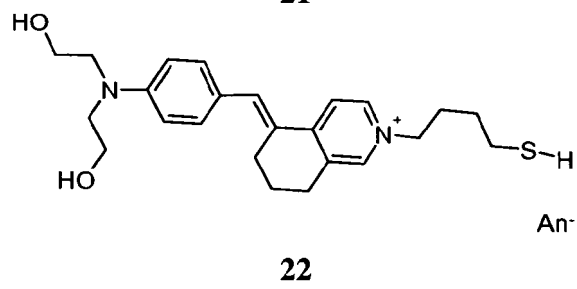
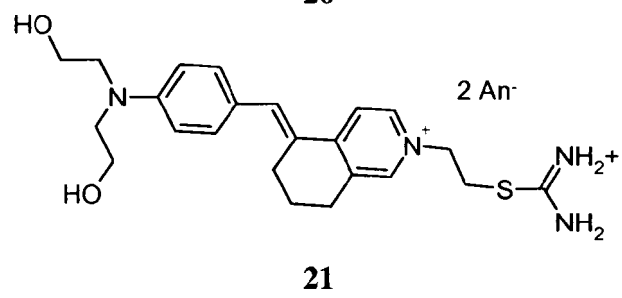
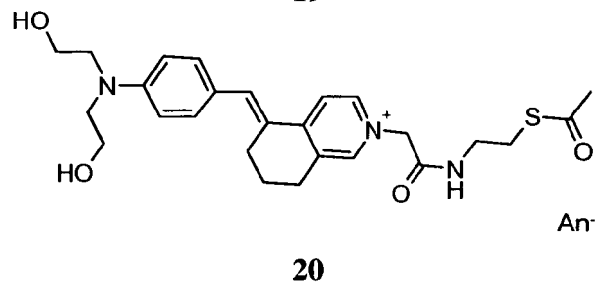
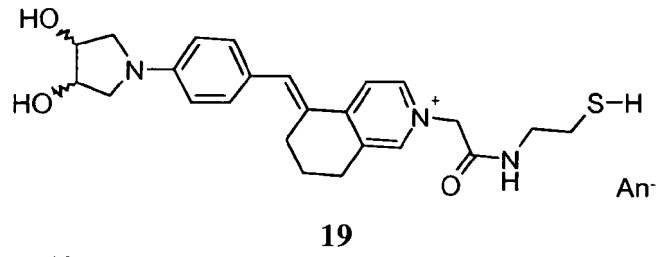
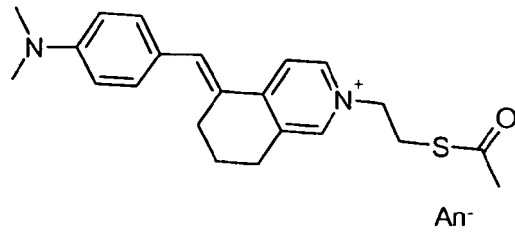
15

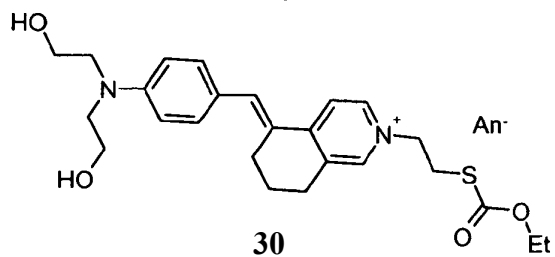
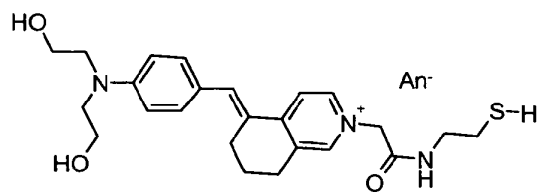
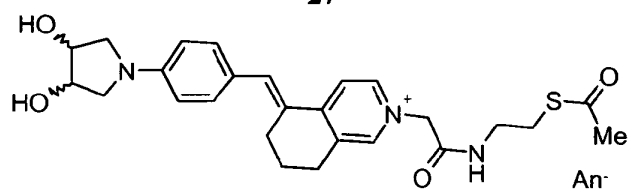
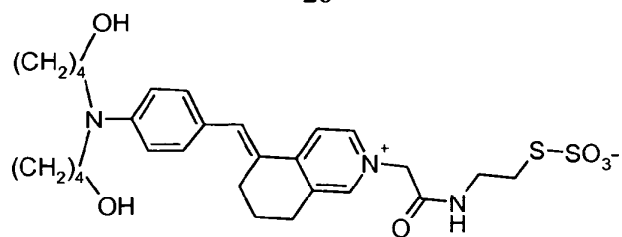
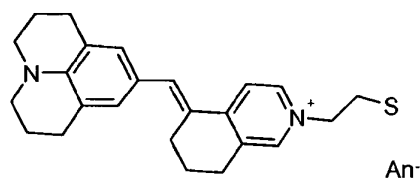
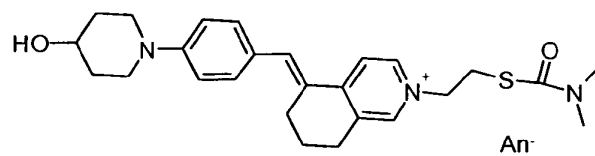
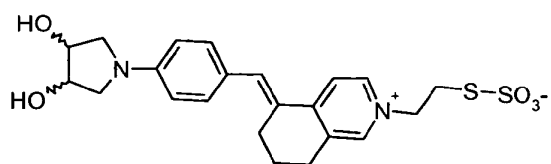


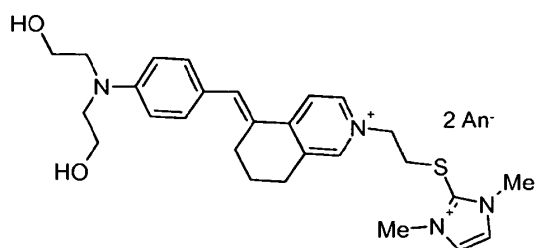
16



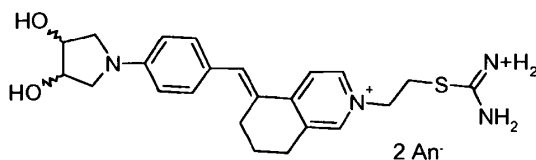
17







31

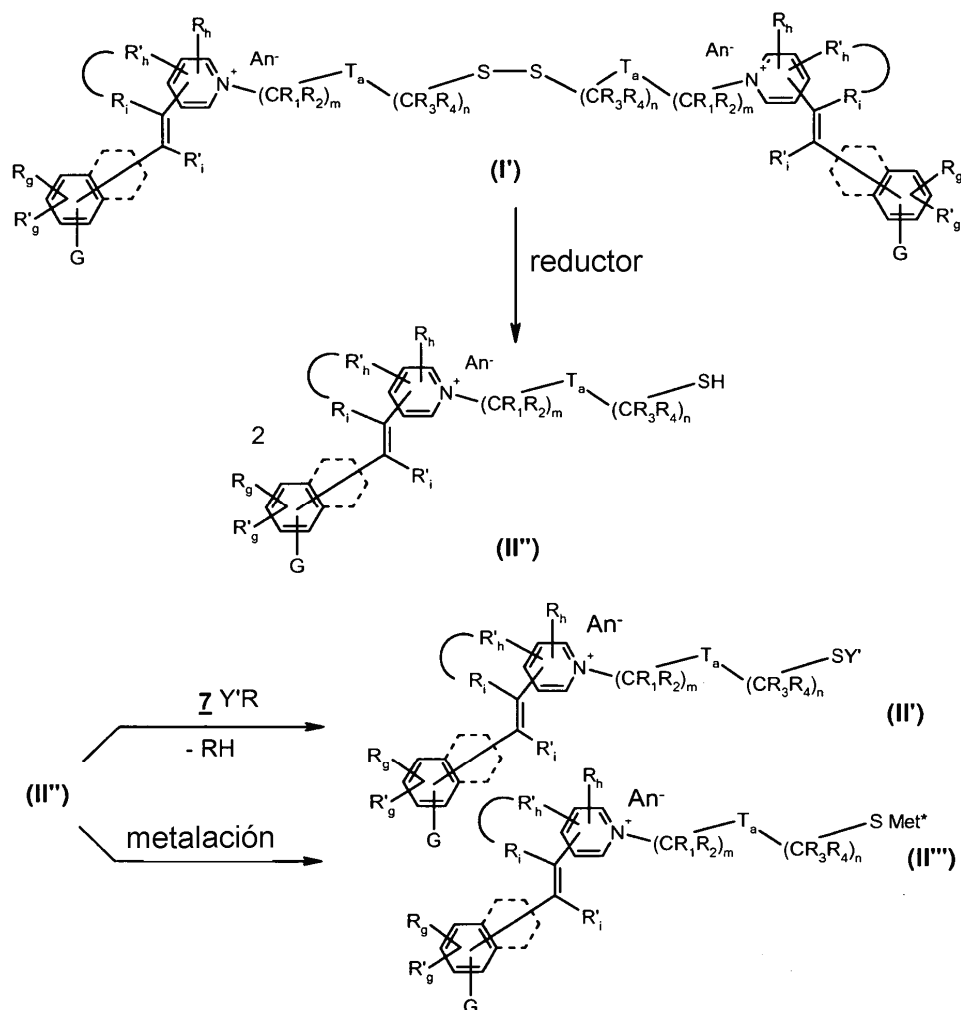


32

representando los An^- , idénticos o diferentes, un contraión aniónico.

Los colorantes tioles protegidos de fórmula (II') pueden ser sintetizados en dos etapas. La primera etapa que consiste en preparar el colorante tiol no protegido (II'') según los métodos conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo "*Tiols and organic Sulfides*", "*Thiocyanates and Isothiocyantes, organic*", Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Y la segunda etapa, que consiste en proteger la función tiol según los métodos clásicos conocidos por el experto en la materia para conducir a los colorantes tioles protegidos de fórmula (II'). A título de ejemplo para proteger la función tiol -SH del colorante tiol, se pueden utilizar los métodos de los documentos "*Protective Groups in Organic Synthesis*", T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, p.193-217; "*Protecting Groups*", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, cap. 5.

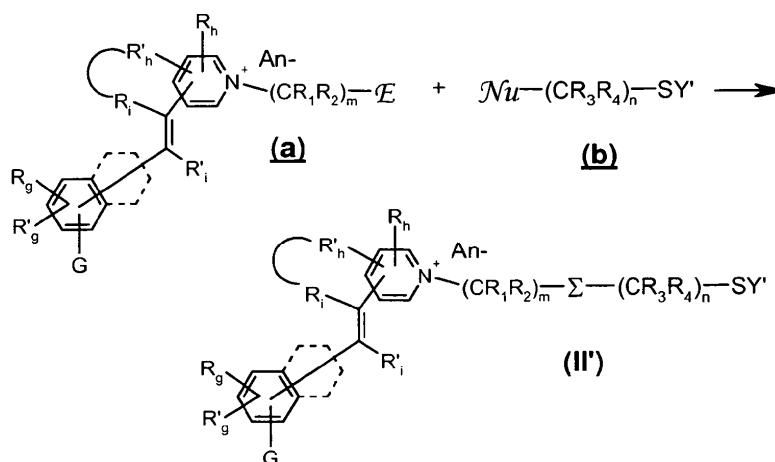
Se puede ilustrar este método mediante el método que consiste i) en generar unos colorantes fluorescentes tioles de fórmula (II'') mediante reducción de un colorante fluorescente con dos cromóforos, heterocíclico, que soporta una función disulfuro -S-S- tales como (I') y ii) en proteger según los métodos clásicos dicha función tiol de (II'') con el reactivo $Z-Y'R$ para acceder a los colorantes fluorescentes tioles protegidos de la fórmula (II'). El compuesto tiol (II'') puede también ser metalizado con un metal alcalino o alcalinotérreo Met^* para conducir al colorante fluorescente tiolato de fórmula (II''').



representando Y' un grupo protector de función tiol; representando Met* un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, particularmente el sodio o el potasio, entendiéndose que cuando el metal es un metal alcalinotérreo, 2 cromóforos con función tiolato-S⁻ pueden ser asociados a 1 metal²⁺.

- 5 siendo R₁, R₂, R₃, R₄, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, G y An⁻ tales como los definidos anteriormente; Y' representa un grupo protector de función tiol; y R representa un grupo saliente nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o halogenuro.

- 10 Según otra posibilidad, se puede hacer reaccionar un compuesto tiol protegido **(b)** mediante un grupo protector Y' tal como el definido anteriormente, preparado según uno de los procedimientos descritos en los documentos citados anteriormente, comprendiendo dicho compuesto tiol protegido al menos una función nucleófila con una cantidad suficiente, preferiblemente equimolar, de un "cromóforo fluorescente reactivo" o de un compuesto que comprende dicho "cromóforo fluorescente reactivo" **(a)**. En otras palabras, **(a)** comprende una función electrófila para formar un grupo de enlace o un enlace covalente Σ como se puede esquematizar a continuación en la preparación de colorantes fluorescentes de fórmula (II')



siendo $R_1, R_2, R_3, R_4, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, G$ y An^- tales como los definidos anteriormente; representando Nu un grupo nucleófilo; representando \mathcal{E} un grupo electrófilo; y Σ el grupo de enlace generado después del ataque del nucleófilo sobre el electrófilo, entendiéndose que Σ es un sub-conjunto de la definición de Ta tal como la descrita en las fórmulas (I) y (II).

5

A título de ejemplo, los enlaces covalentes Σ que se pueden generar están clasificados en la tabla siguiente, a partir de condensación de electrófilos con unos nucleófilos:

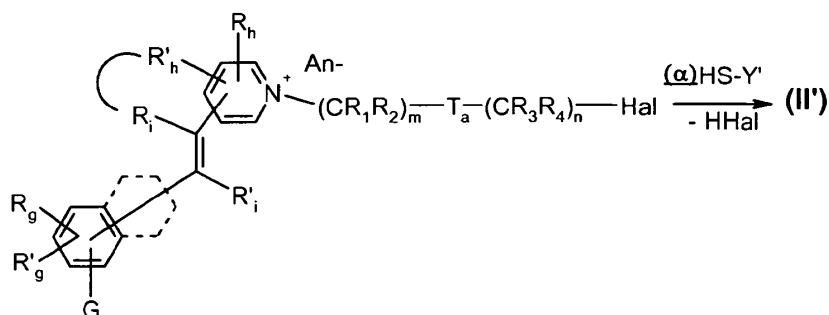
Electrófilos \mathcal{E}	Nucleófilos Nu	Enlaces covalentes Σ
Ésteres activados *	Aminas	Carboxamidas
Azidas de acilos **	Aminas	Carboxamidas
Halogenuros de acilos	Aminas	Carboxamidas
Halogenuros de acilos	alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilos	Alcoholes	Ésteres
Cianuros d'acilos	Aminas	Carboxamidas
Halogenuros de alquilos	Aminas	Alquilaminas
Halogenuros de alquilos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Halogenuros de alquilos	Tioles	Tioésteres
Halogenuros de alquilos	Alcoholes	Éteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Tioles	Tioéteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Alcoholes	Éteres
Anhídridos	Alcoholes	Ésteres
Anhídridos	Aminas	Carboxamidas
Halogenuros de arilos	Tioles	Tioéteres
Halogenuros de arilos	Aminas	Arilaminas
Aziridinas	Tioles	Tioéteres
Ácidos carboxílicos	Aminas	Carboxamidas
Ácidos carboxílicos	Alcoholes	Ésteres
Carbodiimidas	Ácidos carboxílicos	N-acilureas
Diazoalcanos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Epóxidos	Tioles	Tioéteres
Haloacetamidas	Tioles	Tioéteres
Ésteres imídicos	Aminas	Amidinas
Isocianatos	Aminas	Ureas
Isocianatos	Alcoholes	Uretanos
Isotiocianatos	Aminas	Tioureas
Maleimidas	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Aminas	Alquilaminas
Ésteres sulfónicos	Tioles	Tioéteres
Ésteres sulfónicos	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ésteres sulfónicos	Alcoholes	Éteres
Halogenuros de sulfonilo	Aminas	Sulfonamidas

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

** las azidas de acilos pueden reorganizarse para proporcionar los isocianatos.

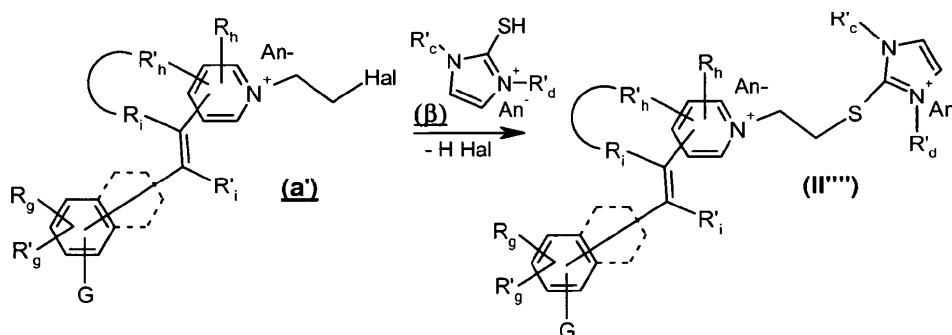
- 5 Una variante de este procedimiento consiste en utilizar un cromóforo fluorescente que posee una función acrilato electrófila (-OCO-C=C-) en la que se efectúa una reacción de adición que genera un enlace Σ .

Se podrá utilizar asimismo un reactivo tiol (α): comprendiendo Y'-SH un grupo Y' tal como el definido anteriormente, cuya función nucleófila SH puede reaccionar sobre el átomo de carbono en alfa del átomo de halógeno soportado por un cromóforo fluorescente para conducir al colorante fluorescente tiol protegido de fórmula (II'):



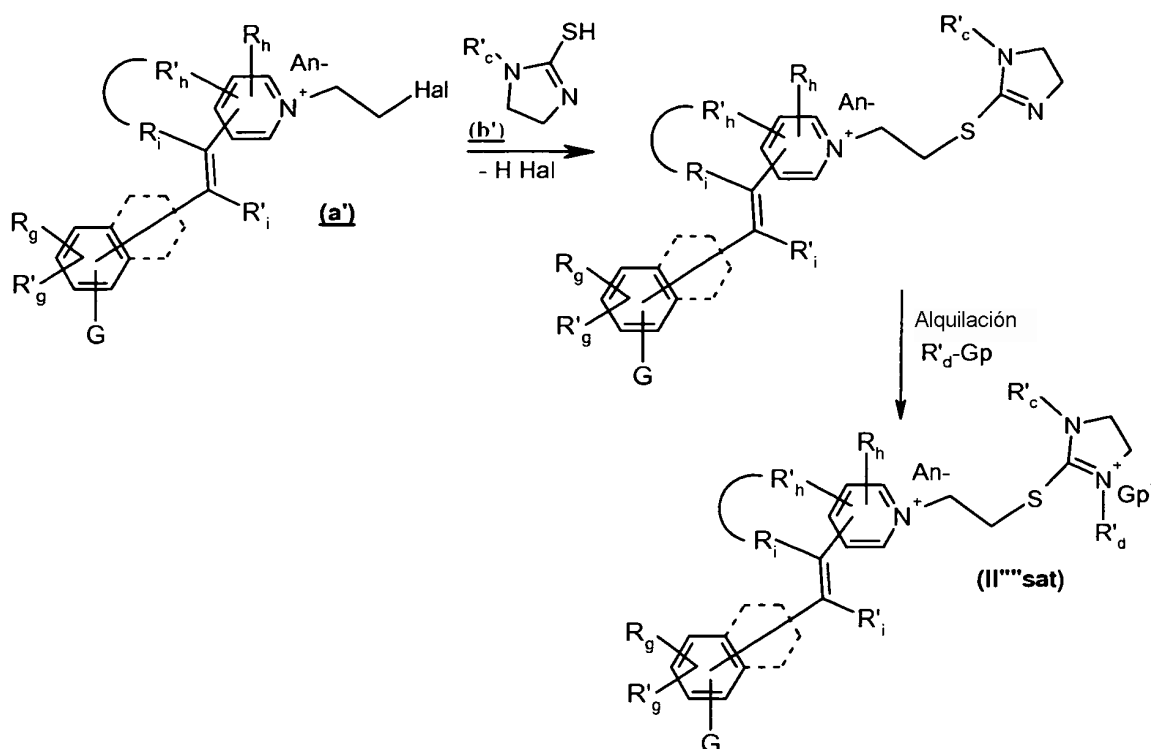
- 10 siendo $R_1, R_2, R_3, R_4, R_g, R'_g, R_h, R'_h, T_a, R_i, R'_i, m, n, G, Y', (II')$ y An^- tales como se han definido anteriormente, y representando Hal un átomo de halógeno nucleófilo tal como el bromo, el yodo o el cloro.

- 15 Más particularmente, se podrá sustituir un grupo saliente nucleófilo por un derivado de una tiourea (S=C(NRR)NRR) o de la tiourea para generar los isotiouros. Por ejemplo, si el derivado tiourea es un tioimidazolinio (β), el esquema de reacción es el siguiente:



siendo $R'_c, R'_d, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, m, n, G, Hal, An^-$ tales como se han definido anteriormente.

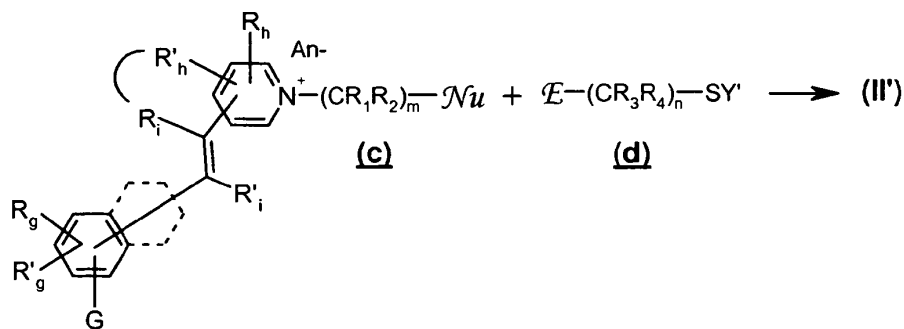
- 20 Otra variante puede permitir acceder al compuesto (II''') a partir de un derivado de tiourea cíclica de tipo imidazolina (b'), seguido de la alquilación de dicha imidazolina con la ayuda de R'_d -Gp con Gp como grupo saliente tal como cloruro, bromuro, tosilato, mesilato:



siendo R'_c, R'_d, R_g, R'_g, R_n, R'_h, R_i, R'_i, m, n, G, Hal, An⁻ tales como se han definido anteriormente.

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

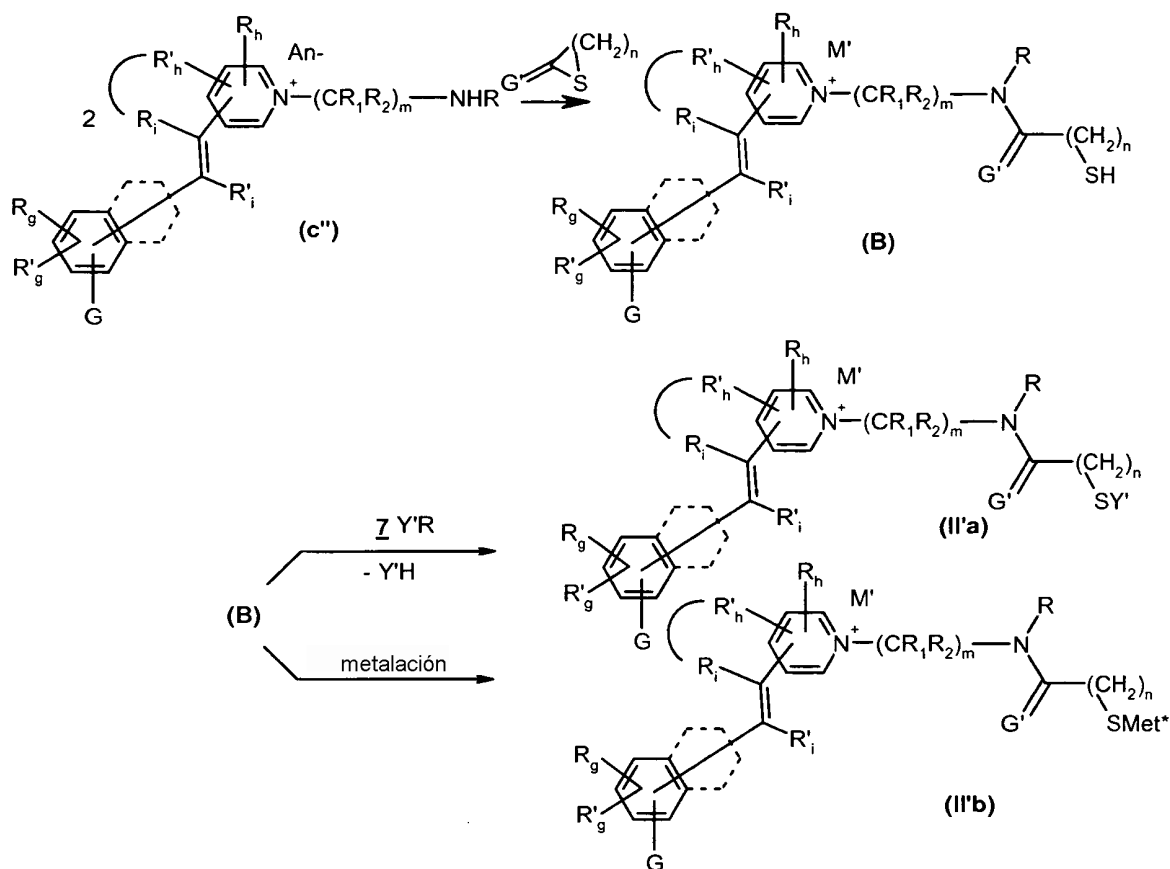
- 5 De acuerdo con otra posibilidad, se pueden obtener ciertos colorantes fluorescentes tioles protegidos (II') haciendo reaccionar un compuesto tiol protegido, con un compuesto que soporta dos funciones ácido carboxílico activadas según los métodos clásicos (por ejemplo reacción con una carbodiimida o con el cloruro de tionilo). El producto resultante (d) se pone a reaccionar a continuación con un cromóforo fluorescente portador de una función nucleófila (c) por ejemplo de tipo amina primaria o secundaria, o de tipo alcohol alifático.



10

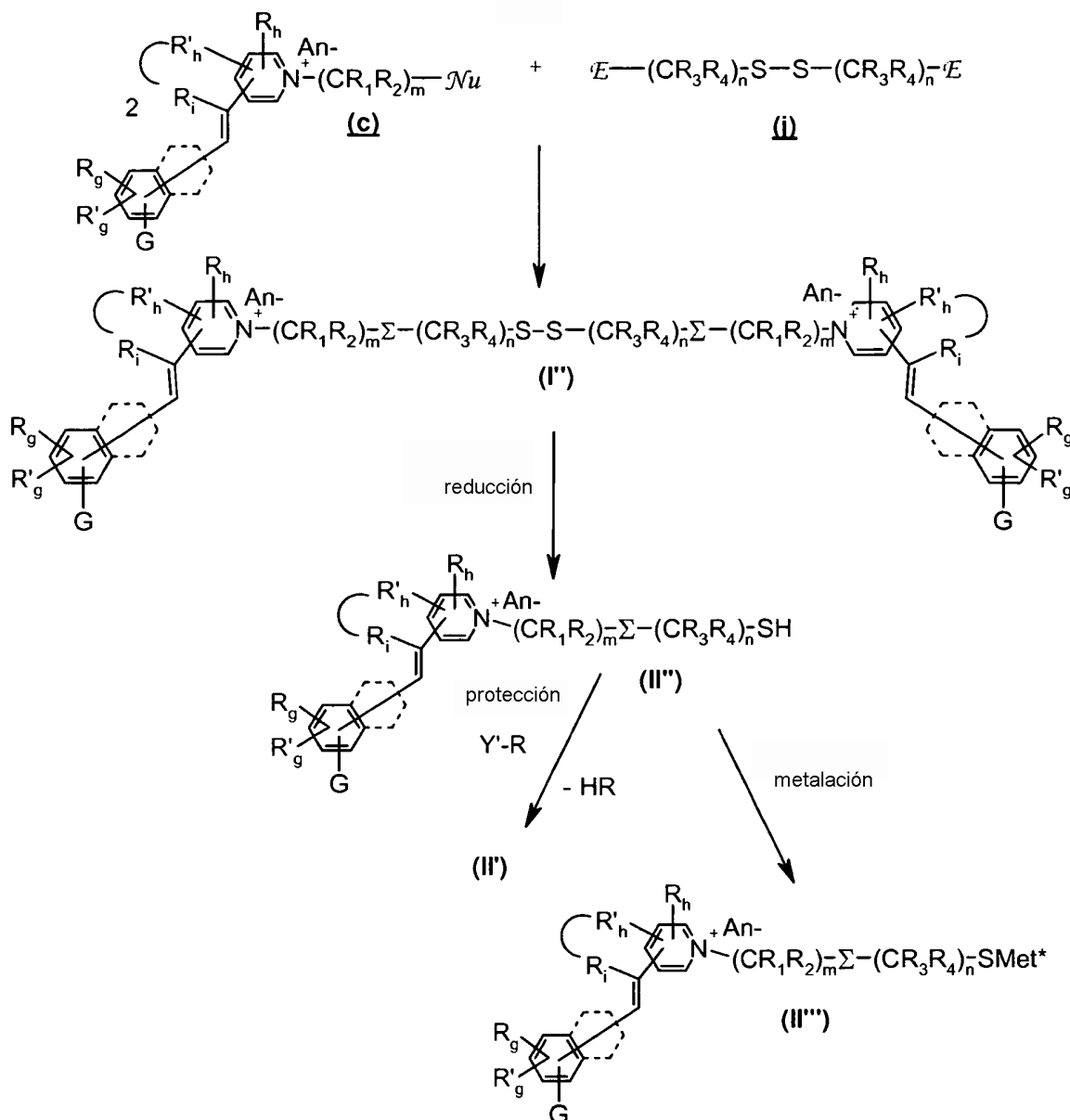
siendo R₁, R₂, R₃, R₄, R_g, R'_g, R_n, R'_h, R_i, R'_i, G, T_a, Y', m, n, AN⁻, E, Nu, y (II') tales como se han definido anteriormente.

Otra variante consiste en utilizar un derivado de tiolactona tal como se representa mediante el esquema siguiente:



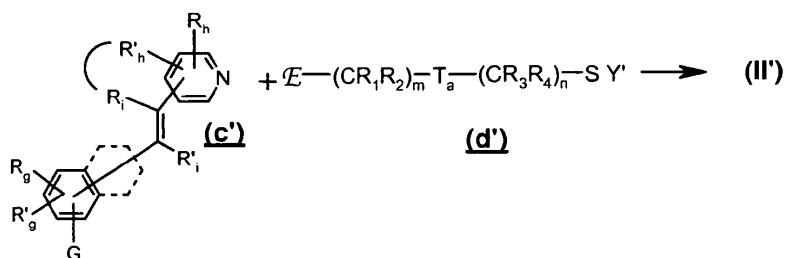
5 siendo R_1 , R_2 , R_g , R'_g , R_h , R'_h , R_i , R'_i , G , T_a , Y' , Met^* , n , m , An^- , tales como se han definido anteriormente, representando G' un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo NR' , representando R' un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, y representando R un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_4 , hidroxialquilo de C_1-C_4 o un aril(C_1-C_4)alquilo. El derivado tiolactona se selecciona preferiblemente con $n=3$, y G' representa un átomo de oxígeno.

10 Una variante de síntesis consiste en combinar con la primera vía la vía anterior, es decir a partir de dos equivalentes del reactivo nucleófilo (c) con un reactivo dielectrófilo disulfuro (I), es posible generar después de la condensación el producto dicromofórico diisulfuro (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 metalado mediante un metal alcalino para conducir al colorante fluorescente tiol heterocíclico metalado (II''')



De acuerdo con otra posibilidad, se pueden obtener los colorantes fluorescentes tioles protegidos de fórmula (II') mediante la reacción de un compuesto que comprende un grupo tiol protegido por un grupo Y', y un grupo hidroxilo activado previamente en grupo saliente nucleófilo (d'), como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o halogenuro con un cromóforo estilíridina (c').

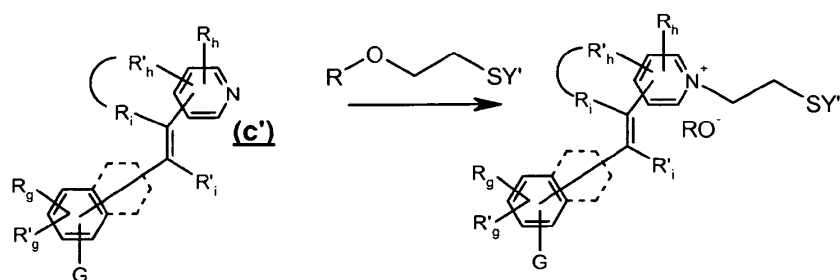
5



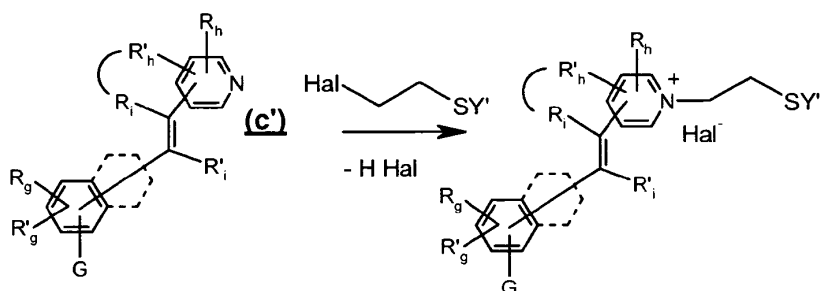
siendo R₁, R₂, R₃, R₄, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, G, T_a, Y', m, n, (II') y E tales como se han definido anteriormente.

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

10



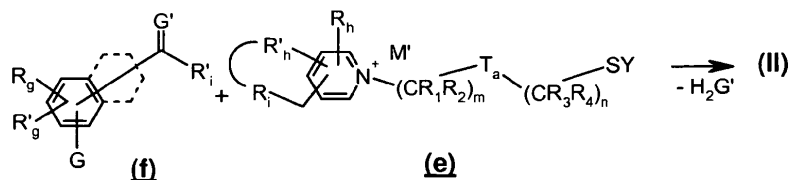
Otra alternativa procede de la utilización de halogenuros como grupo saliente nucleófilo sobre un compuesto tiol que puede ser sustituido por una función amina primaria, por ejemplo soportada por un cromóforo fluorescente estilrílico:



5

De acuerdo con otra posibilidad, se pueden obtener los colorantes fluorescentes tioles de fórmula (II) según la invención mediante la reacción de un compuesto que comprende un grupo tiol Y tal como se ha definido anteriormente y un grupo electrófilo (f) con un compuesto piridinio que comprende un grupo nucleófilo. A título de ejemplo, se podrá condensar un aldehído o un tioaldehído cuando G' representa un átomo de oxígeno o un azufre con un "metileno activado" tal como el alquilpiridinio (e) para generar un enlace etilénico >C=C<. Esta reacción se denomina comúnmente condensación de "Knoevenagel". Por "metilenos activados" se sobreentiende aquellos que comprenden preferiblemente en posición 2 o 4 del grupo piridinio un grupo metileno R₁-CH₂-:

10



siendo R₁, R₂, R₃, R₄, R_a, R_b, R_g, R'_g, R_h, R'_h, R_i, R'_i, T_a, m, n, Y y An⁻, tales como se han definido anteriormente, y representando G un átomo de oxígeno o de azufre.

15

Se podrá hacer referencia al documento *Advanced Organic Chemistry*, "Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 4^a ed., John Wiley & Sons, 1992 o T. W. Greene "*Protective Groups in Organic Synthesis*", para obtener más detalles sobre las condiciones de realización utilizadas para los procedimientos mencionados anteriormente.

Los colorantes fluorescentes tioles formados pueden ser transformados en colorantes fluorescentes tioles protegidos -S Y' mediante la protección del tiol -SH utilizando los grupos protectores clásicos. Los colorantes fluorescentes tioles son metalados utilizando también los métodos clásicos conocidos por el experto en la materia tales como los descritos en *Advanced Organic Chemistry*, "Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 4^a ed., John Wiley & Sons, NY, 1992.

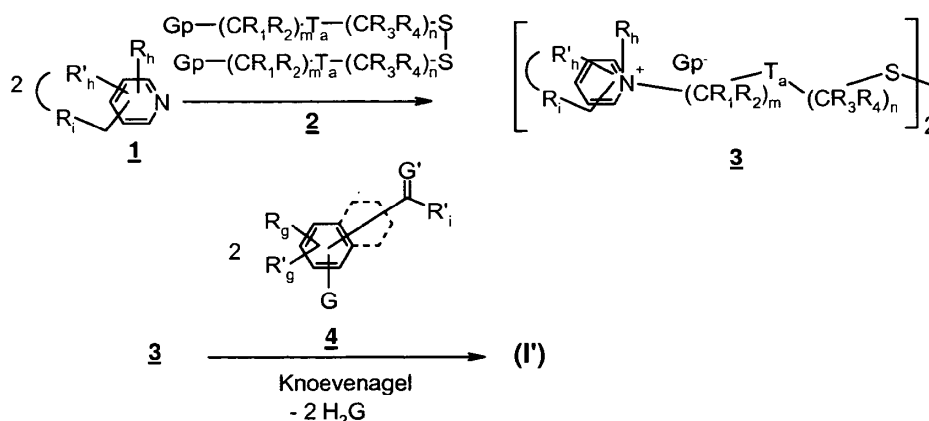
20

Los colorantes tioles protegidos pueden ser desprotegidos por vías clásicas tales como las descritas en los documentos "*Protective Groups in Organic Synthesis*", T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981; "*Protecting Groups*", P. Kocienski, Thieme, 3^a ed., 2005.

25

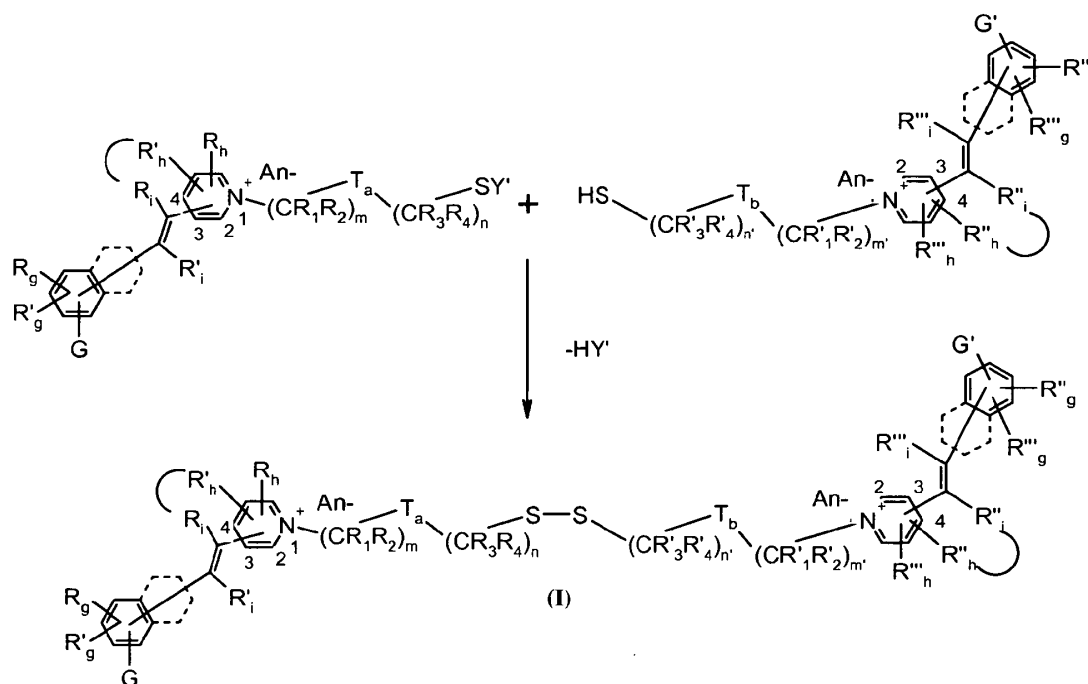
Los reactivos de partida están comercializados o son accesibles mediante los métodos clásicos conocidos por el experto en la materia. A título de ejemplo, es posible sintetizar el reactivo (I) a partir de 2 equivalentes de derivado piridinico **1** y un equivalente de reactivo disulfuro que comprende dos grupos salientes Gp, para conducir a la sal de dipiridinio disulfuro **3** que puede condensarse a su vez con dos equivalentes de compuesto arilo con grupo aldehído/tioaldehído **4** para conducir a **5**.

30



representando Gp un grupo saliente nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o halogenuro. Los contraiones Gp⁻ de los compuestos (I') anteriores se pueden sustituir por unos contraiones An⁻ de otras naturalezas a partir de métodos conocidos por el experto en la materia, en particular por resina intercambiadora de ión.

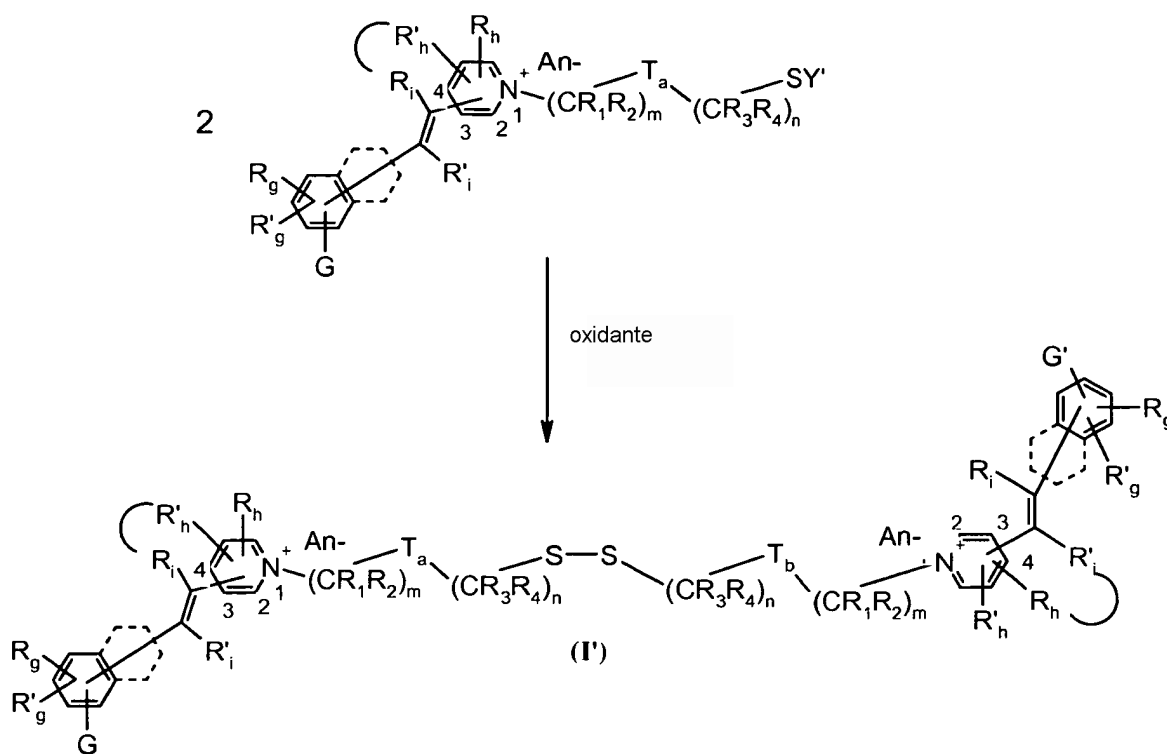
- 5 Los colorantes disulfuros asimétricos de fórmula (I) se pueden sintetizar en una etapa haciendo reaccionar un colorante fluorescente tiol no protegido con un colorante fluorescente tiol protegido por Y' para formar el colorante disulfuro de fórmula (I).



- 10 siendo R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, R'''_h, R_i, R'_i, R''_i, R'''_i, m, m', n, n', T_a, T_b, G, G', Het y An⁻ tales como se han definido anteriormente; Y' representa un grupo protector de función tiol.

Los colorantes disulfuros fluorescentes simétricos de fórmula (I') se pueden sintetizar mediante oxidación de los colorantes hemicianinas tioles (II).

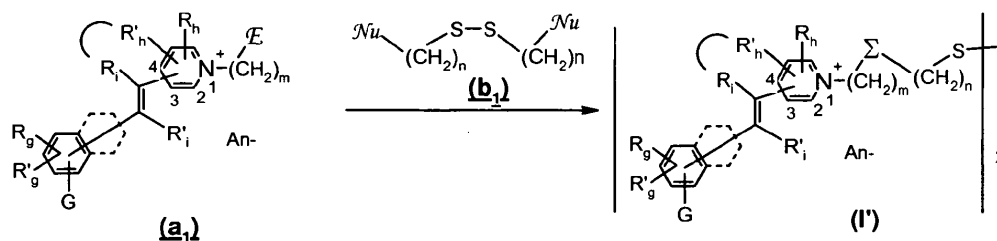
- 15 La oxidación puede llevarse a cabo con un agente oxidante que puede eventualmente ser asociado. Se podrá utilizar cualquier tipo de agente oxidante clásico en el campo. Así, se puede seleccionar entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales tales como los perboratos y los persulfatos, así como las enzimas entre las cuales se pueden citar las peroxidasas, las oxido-reductasas con 2 electrones tales como las uricasas, y las oxigenasas con 4 electrones tales como las lacasas. Se prefiere particularmente la utilización del peróxido de hidrógeno.



siendo $R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, R'''_h, R_i, R'_i, R''_i, R'''_i, m, m', n, n', T_a, T_b, G, G'$ y An^- tales como se han definido anteriormente; Y' representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino, eventualmente un grupo protector de tiol en el caso en el que este grupo pueda ser desprotegido con un agente oxidante o un agente alcalino (tal como, por ejemplo, los grupos acilos).

5

Según otra posibilidad, se puede hacer reaccionar un compuesto disulfuro (**b1**), comprendiendo dicho compuesto disulfuro dos funciones nucleófilas con una cantidad suficiente, preferiblemente dos equivalentes, de un cromóforo (**a1**) hemicianina estirilo, y que comprende una función electrófila para formar un grupo de enlace covalente Σ ; véase a continuación la preparación de colorantes de fórmula (I').



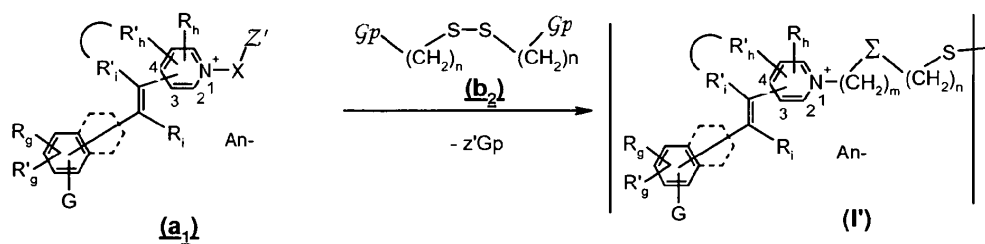
10

siendo $R_g, R'_g, R_h, R'_h, R''_h, R'''_h, R_i, R'_i, R''_i, R'''_i, m, n, G, An^-, \Sigma, E,$ y Nu tales como se han definido anteriormente, entendiéndose siempre que Σ representa un subconjunto de T_a definido en las fórmulas (I) y (II).

Una variante de este procedimiento consiste en utilizar un cromóforo hemicianina estirilo que posee una función acrilato electrófilo ($-OCO-C=C-$) sobre la cual se efectúa una reacción de adición que generará un enlace covalente en un grupo de enlace Σ .

15

De acuerdo con otra posibilidad, se pueden obtener los colorantes disulfuros de fórmula (I') mediante reacción de un compuesto (**b2**) que comprende un grupo disulfuro y dos grupos salientes G^p nucleófugos, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o halogenuro con un cromóforo (**a2**) hemicianina estirilo portador de un grupo $X-Z'$.



representando R_g , R'_g , R_h , R'_h , R'_i , R''_i , m , n , G , An^- , Σ , Z un átomo de hidrógeno o un metal alcalino, representando $X-Z$ una cadena hidrocarbonada portadora de un grupo nucleófilo susceptible de sustituir el grupo Gp , como por ejemplo una función amino o hidroxilo, entendiéndose siempre que Σ representa un subconjunto de Ta definido en las fórmulas (I) y (II).

Los agentes reactivos de partida están comercializados o accesibles mediante los métodos clásicos conocidos por el experto en la materia.

Se puede hacer referencia al documento *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 obtener más detalles sobre las condiciones de realización utilizadas para los procedimientos mencionados anteriormente.

Los colorantes fluorescentes tioles formados pueden ser transformados en colorantes fluorescentes tioles protegidos -S Y' mediante la protección del tiol -SH utilizando los grupos protectores clásicos. Los colorantes fluorescentes tioles son metalados utilizando también los métodos clásicos conocidos por el experto en la materia, tales como los descritos en *Advanced Organic Chemistry*, "Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 4ª ed., John Wiley & Sons, NY, 1992.

Los colorantes tioles protegidos pueden ser desprotegidos por las vías clásicas tales como las descritas en los documentos "*Protective Groups in Organic Synthesis*", T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981; "*Protecting Groups*", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005.

Otro objeto de la invención se refiere a una composición tintórea para colorar las materias queratínicas que contiene al menos un colorante fluorescente disulfuro de fórmula (I) o tiol de fórmula (II). Además de la presencia de al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II), la composición de la invención puede contener asimismo un agente reductor.

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

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

La composición tintórea puede contener además unos colorantes directos adicionales. Estos colorantes directos se seleccionan por ejemplo entre los colorantes directos nitrados bencénicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes tetraazapentametínicos, 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 kermésico, la purpurogalina, el protocatecaldehído, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinulosina, la apigenidina. Se pueden utilizar también los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y en particular las cataplasmas o extractos a base de alheña.

La composición tintórea puede contener una o varias bases de oxidación y/o uno o varios acopladores utilizados convencionalmente para teñir las fibras queratínicas.

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

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

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

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

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

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

Los disolventes, cuando están presentes, están presentes preferiblemente en unas proporciones preferiblemente comprendidas entre 1 y 99% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente entre 5 y 95% en peso aproximadamente.

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

25 La composición tintórea puede contener también diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para teñir los cabellos, tales como unos agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos polímeros aniónicos catiónicos, no iónicos y anfóteros, unos agentes antioxidantes, unos agentes de penetración, unos agentes secuestrantes, unos perfumes, unos tampones, unos agentes dispersantes, unos agentes de acondicionamiento tales como, por ejemplo, unas siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no, tales como las siliconas aminadas, unos agentes filmógenos, unas ceramidas, unos agentes conservantes, unos agentes opacificantes, unos polímeros conductores.

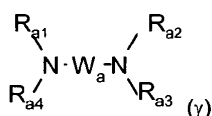
Los adyuvantes anteriores están presentes en general en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre 0,01 y 20% en peso con respecto al peso de la composición.

Evidentemente, el experto en la materia procurará seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente unidas a la composición de tinte de acuerdo con la invención no sean, o no sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

El pH de la composición tintórea está comprendido generalmente entre 3 y 14 aproximadamente, y preferiblemente entre 5 y 11 aproximadamente. Se puede ajustar al valor deseado mediante agentes acidificantes o alcalinizantes utilizados habitualmente en el tinte de las fibras queratínicas o también con la ayuda de sistemas tampones clásicos.

Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a título 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 tártrico, el ácido cítrico, el ácido láctico, los ácidos sulfónicos.

45 Entre los agentes alcalinizantes se pueden citar, a título de ejemplo, el amoniaco, 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 fórmula (γ) siguiente:



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

La composición tintórea se puede presentar en formas diversas, tales como en forma de líquido, de crema, de gel, o en cualquier otra forma apropiada para realizar un tinte de las fibras queratínicas, y en particular de los cabellos.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de coloración de materia queratínica que consiste en aplicar sobre dichas materias una composición que comprende al menos un colorante de fórmula (I) o (II). Según un modo de realización particular, en el procedimiento de la invención, se puede aplicar también un agente reductor como pre-tratamiento antes de la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II).

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

Este pretratamiento puede ser de corta duración, en particular de 0,1 segundos a 30 minutos, preferiblemente de 1 minuto a 15 minutos, con un agente reductor tal como el citado anteriormente.

Según otro procedimiento, la composición comprende al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) y contiene asimismo al menos un agente reductor tal como se ha definido anteriormente. Esta composición se aplica entonces sobre los cabellos.

Cuando el colorante fluorescente tiol de fórmula (II) comprende un grupo Y protector de la función tiol, el procedimiento de la invención puede ser precedido de una etapa de desprotección que prevé restituir *in situ* la función SH.

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

Y: grupo protector	desprotección
alquilcarbonilo,	pH>9
arilcarbonilo,	pH>9
alcoxicarbonilo,	pH>9
ariloxicarbonilo,	pH>9
arilalcoxicarbonilo	pH>9
(di)(alquil)aminocarbonilo,	pH>9
(alquil)arilaminocarbonilo	pH>9
arilo eventualmente sustituido tal como el fenilo	pH>9
heteroarilo monocíclico con 5, 6 o 7 eslabones tal como el oxazolio	pH>9
heteroarilo bicíclico con 8 a 11 eslabones tal como benzoimidazolio, o benzoxazolio	pH>9

La etapa de desprotección se puede realizar también durante una etapa de pre-tratamiento de los cabellos como por ejemplo el pre-tratamiento reductor de los cabellos.

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

Según otro procedimiento, la composición que comprende al menos un agente colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) contiene también al menos un agente reductor tal como se ha definido anteriormente. Se aplica entonces esta composición sobre los cabellos.

Según otra variante, el agente reductor se aplica como post-tratamiento, después de la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II). La duración del post-tratamiento con el agente reductor puede ser corta, por ejemplo de 0,1 segundos a 30 minutos, preferiblemente 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.

Un modo de realización particular de la invención se refiere a un procedimiento en el que el colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) se puede aplicar directamente a los cabellos sin reductores, exento de pre- o post-tratamientos reductores.

Se puede asociar eventualmente un tratamiento con un agente oxidante. Según un modo de realización particular de la invención, el procedimiento según la invención comprende una etapa suplementaria mediante aplicación de un agente oxidante sobre las fibras queratínicas. Se podrá utilizar cualquier tipo de agente oxidante clásico en el campo. Así, se puede seleccionar entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales tales como los perboratos y los persulfatos, así como las enzimas entre las cuales se pueden

citar las peroxidadas, las oxidorreductasas con 2 electrones tales como las uricasas, y las oxigenasas con 4 electrones como las lacasas. Se prefiere particularmente la utilización del peróxido de hidrógeno.

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

- 5 La aplicación de la composición tintórea según la invención se efectúa generalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, se puede realizar a temperaturas que varían de 20 a 180°C.

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

Uno de estos compartimentos puede contener además otro u otros colorantes de tipo colorantes directo o colorante de oxidación.

15 Se refiere asimismo a un dispositivo con varios compartimentos en el que un primer compartimento contiene una composición tintórea que comprende al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II); un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir los enlaces disulfuros de las materias queratínicas y/o del colorante fluorescente disulfuro de fórmula (I); un tercer compartimento contiene un agente oxidante.

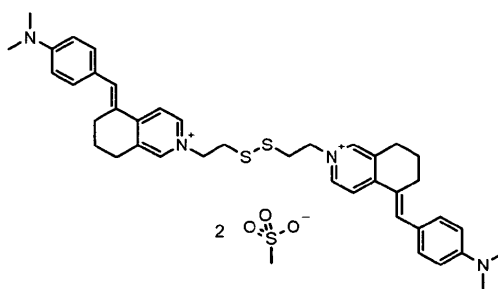
Alternativamente, el dispositivo de tinte contiene un primer compartimento que contiene una composición tintórea que comprende al menos un colorante fluorescente tiol protegido de fórmula (II) y un segundo compartimento que contiene un agente capaz de desproteger el tiol protegido para el liberar el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

20 Cada uno de los dispositivos mencionados anteriormente puede estar equipado con un medio que permite suministrar sobre los cabellos la mezcla deseada, por ejemplo tal como los dispositivos descritos en la patente FR 2 586 913.

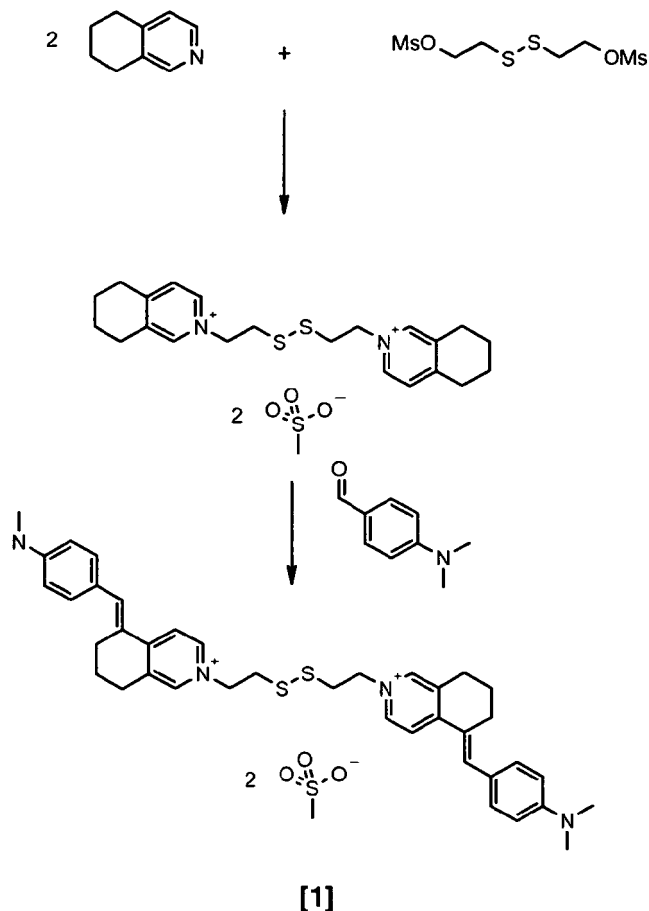
25 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin presentar por ello un carácter limitativo. Los colorantes fluorescentes tioles de los ejemplos siguientes han sido caracterizados totalmente por los métodos espectroscópicos y espectrométricos clásicos.

Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1: Síntesis del di-metan-sulfonato de 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)-bis(5-[4-(dimetilamino)benciliden]-5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio) [1]



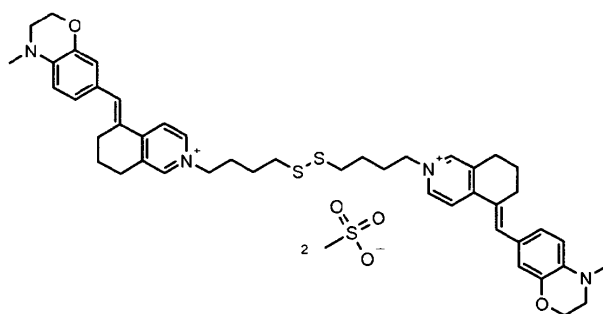
[1]

Esquema de síntesisEtapa 1: síntesis del di-metano-sulfonato de 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio)

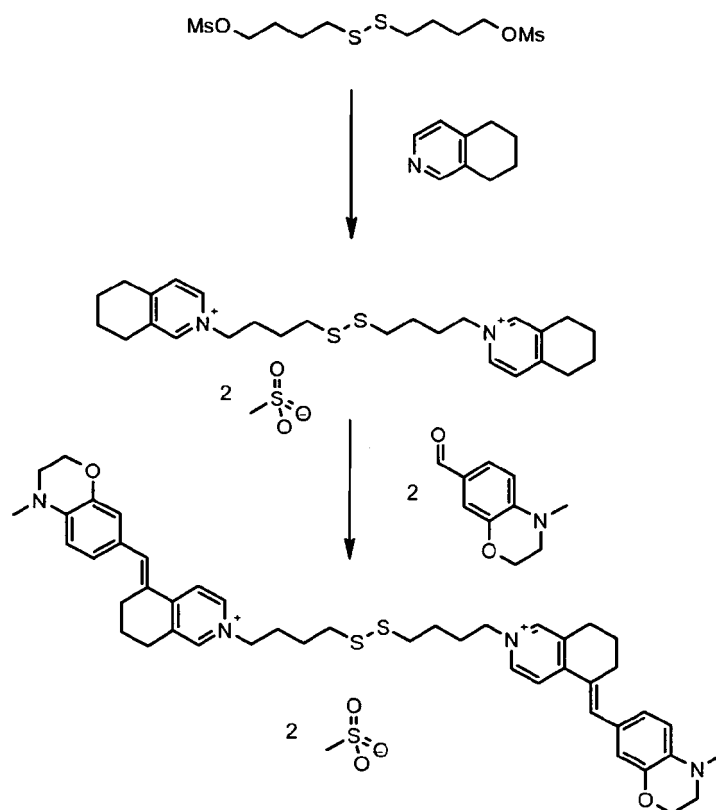
5 Se mezclan 3,2 g de 5,6,7,8-tetrahidroisoquinolina y 0,7 g de carbonato de potasio en 3 ml de acetonitrilo y se llevan a 80°C. Una disolución de 3,4 g de dimetanosulfonato de disulfanodiildietano-2,1-diilo en 3 ml de acetonitrilo se añade en 10 min. La agitación se mantiene durante 8h a 80°C y después se deja que el medio de reacción vuelva a la temperatura ambiente, se filtra y se concentra bajo vacío. Se añaden 6 ml de diclorometano y la disolución se vierte gota a gota sobre 500 ml de éter etílico. El aceite decantado se vuelve a tratar dos veces mediante dilución en 6 ml de metanol y adición en 500 ml de éter etílico, una última vez mediante dilución en 6 ml de diclorometano y adición en 500 ml de éter etílico. Después del secado bajo vacío, se recogen 5,2 g de sólido marrón. Los análisis son conformes a la estructura esperada.

Etapa 2: di-metanosulfonato de 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis{5-[4-(dimetilamino)enciliden]-5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio} [1]

15 Se mezclan 2,1 g de di-metano-sulfonato de 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio) y 1,1 g de dimetilaminobenzaldehído en 6 ml de metanol. Se añaden 130 µl de piperidina y la mezcla se agita durante 8h a 21°C. Se añaden 65 µl de piperidina y la agitación se mantiene durante 48h. Se añaden 130 µl de piperidina y la mezcla se mantiene en agitación durante 24h. La mezcla obtenida se vierte gota a gota sobre 500 ml de metilterciobutil-éter bajo agitación fuerte. Se decanta un aceite viscoso. Este se separa del sobrenadante, se diluye en 20 ml de diclorometano y se vierte gota a gota sobre 500 ml de metilterciobutiléter. Se filtra el precipitado rojo anaranjado formado, se aclara mediante 50 ml de metilterciobutiléter, se recoge en 20 ml de diclorometano y se vuelve a verter sobre 500 ml de metilterciobutiléter, se filtra, se aclara y se seca. Se obtienen 2,2 g de un sólido rojo. Los análisis muestran que está conforme.

Exemplo 2: Síntesis del di-metanosulfonato 2,2'-(disulfanodiildibutano-4,1-diil)bis{5-[(4-metil-3,4-dihidro-2H-1,4-benzoxazin-7-il)metilen]-5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio} [2]

[2]

Esquema de síntesis

[2]

5

Etapa 1: síntesis del di-metano sulfonato de 2,2'-(disulfanodiildibutano-4,1-diil)bis(5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio)

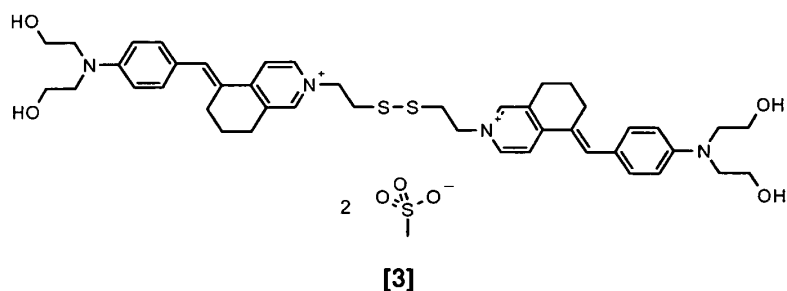
Se mezclan 2,1 g de 5,6,7,8-tetrahidroisoquinolina y 0,5 g de carbonato de potasio en 2 ml de acetonitrilo y se llevan a 100°C. Se añade en 5 min una disolución de 2,7 g de dimetanosulfonato de disulfanodiildibutano-4,1-diilo en 2 ml de acetonitrilo. La agitación se mantiene durante 3h a 100°C y después se deja que el medio de reacción vuelva a la temperatura ambiente y se concentra bajo vacío. Se añaden 10 ml de diclorometano, y la disolución se filtra y después se vierte gota a gota sobre 100 ml de éter etílico. El aceite decantado se vuelve a tratar mediante dilución en 10 ml de diclorometano y adición en 500 ml de éter etílico. Después del secado bajo vacío, se recogen 3,3 g de aceite marrón. Los análisis son conformes a la estructura esperada.

Etapa 2: di-metano-sulfonato de 2,2'-(disulfanodiildibutano-4,1-diil)bis{5-[(4-metil-3,4-dihidro-2H-1,4-benzoxazin-7-il)metilen]-5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio} [2]

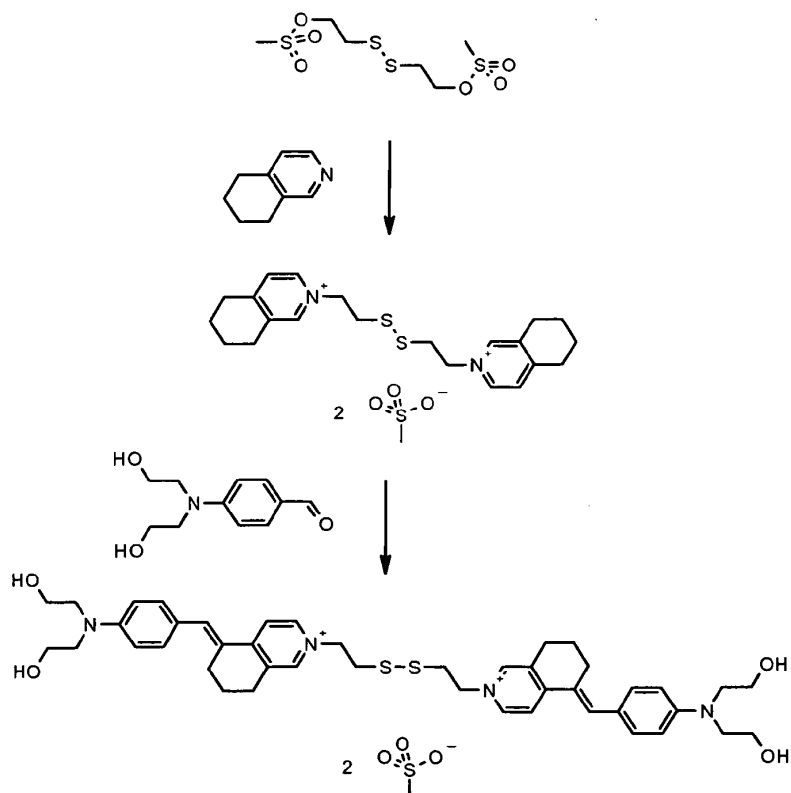
Se mezclan 2,8 g de di-metanosulfonato de 2,2'-(disulfanodiildibutano-4,1-diil)bis(5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio) y 2 g de 4-metil-3,4-dihidro-2H-1,4-benzoxazina-7-carbaldeído en 28 ml de isopropanol. Se añaden 0,7 g de

- 5 piperidina y la mezcla se agita durante 10h a 80°C. La mezcla se enfría y se concentra bajo vacío, se recoge en 20 ml de diclorometano y se vierte gota a gota sobre 200 ml de éter etílico. Se forman un sólido y un aceite. Estos se separan (filtración del sobrenadante con el sólido), el aceite se recoge mediante 20 ml de diclorometano y la mezcla se vierte sobre 200 ml de éter etílico. Se recoge una nueva fracción sólida. Las fracciones sólidas obtenidas son recogidas cada una en 20 ml de diclorometano y se concentran bajo vacío elevado. Se recogen 1,7 g de sólido rojo. Los análisis muestran que el producto es conforme a la estructura esperada.

Ejemplo 3: síntesis del bis-mesilato de 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis[5-({4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil}metiliden)-5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio] [3]



10 Esquema de síntesis



Etapa 1: síntesis del bis-mesilato de 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)di-5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio

- 15 Se solubilizan 50,12 g de sulfonato de disulfanodiildietano-2,1-diil-dimetano en 90 ml de N-metilpirrolidina (NMP). La mezcla se calienta a 90°C y se añaden 46,49 g de tetraisoquinolina, seguido de 50 ml además de NMP y 10 ml de acetonitrilo. Después de 4h a 90°C, la mezcla de reacción se vierte en 1,7 l de acetato de etilo (AcOEt) y se enfría hasta -10°C. El sobrenadante se retira, y la fase orgánica se lava con 100 ml de isopropanol iPrOH y 300 ml de dietiléter, y después varias veces con acetato de etilo hasta que la tetrahidroisoquinolina ya no se detecte por cromatografía sobre capa delgada (CCM). Después del secado, se recogen 77,5 g de aceite. Los análisis están de acuerdo con la estructura esperada en la etapa 1.

Etapa 2: síntesis de bis-mesilato de 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis[5-(4-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenil)-metiliden]-5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio]

- 5 Se añaden 5,12 ml de piperidina a una suspensión de 45,6 g de 4-[bis-(2-hidroxi-etil)-amino]-benzaldehído y 50 g de bis-mesilato de 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)di-5,6,7,8-tetrahidroisoquinolinio en 200 ml de metanol. Después de 28h de agitación a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vierte en 1 l de acetato de etilo. El aceite resultante pegajoso se lava varias veces con acetona y después se seca. Los análisis están de acuerdo con la estructura del compuesto [3].

LC/MS gradiente ACONH₄ 20 mM->CH₃CN 10 min. ESI +/- m/z=385; λ_{max} = 468 nm.

- 10 RMN ¹H (ppm): 1,91 (mH, , 4H), 2,69 (s, 6,7H - mesilato), 2,92 (t, 4H), 2,98 (t, 4H), 3,36 (t, 4H), 3,63 (t, 8H), 3,76 (t, 8H), 4,74 (t, 4H), 6,84 (d, 4H), 7,51 (d, 4H), 7,65 (s, 2H), 8,25 (d, 2H), 8,44 (d, 2H), 8,51 (d, 2H).

Ejemplo de coloración**Ejemplo 1: Procedimiento de coloración - compuestos [1] y [2]**Preparación de una composición A

Compuesto [1] o [2]	5x10 ⁻⁴ mol%
Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 60E	6 g
Hidroxietilcelulosa	0,7 g
Alquilpoliglucósido en disolución acuosa al 65% MA	4,5 g
Agua desmineralizada	csp 100 g

Preparación de una composición B

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

- 15 En el momento del uso, se mezclan las composiciones A (9 ml) y B (1 ml), y después se aplican las fórmulas sobre mechass de cabellos canosos naturales al 90% blancos (BN), blancos permanentados (BP) o castaños de altura de tono 4 (HT4). El tiempo de reposo es de 20 minutos a temperatura ambiente TA.

- 20 Después del aclarado con agua corriente, se aplica un fijador (Duclia Vital II®) diluido por 10 con agua durante 5 minutos a TA. Después del aclarado con agua corriente y del lavado con champú, las mechass se secan al aire, se observa un aclaramiento de los cabellos oscuros así tratados: la mecha HT4 se ha vuelto visualmente más clara que unas mechass de control no tratadas. Las mechass de cabellos canosos están coloreadas con matices intensos.

Observaciones visuales

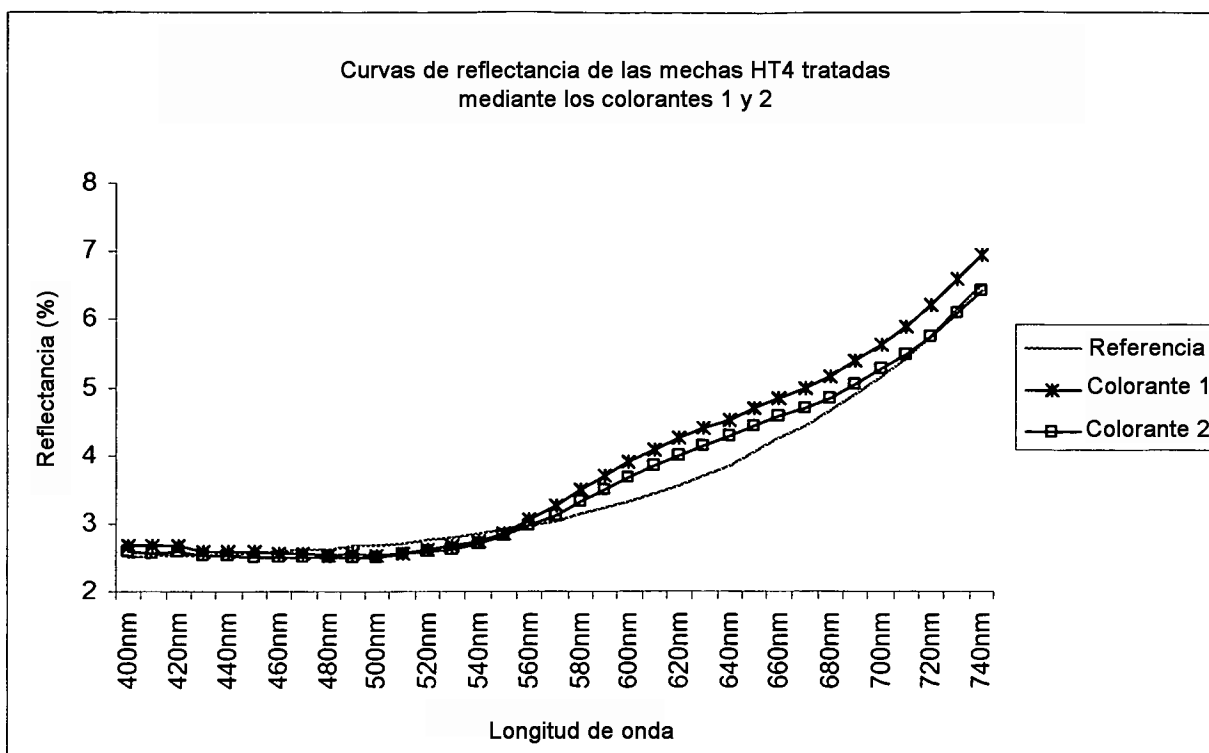
Durante el aclarado y los lavados con champú de las coloraciones obtenidas con los compuestos [1] y [2], no hay corrimiento del color visible, la espuma de los champús y el agua de aclarado no están prácticamente coloreadas.

- 25 El color observado se conserva sobre los BN y BP coloreados, y el efecto de aclaramiento permanece visible en los cabellos HT4 enjabonados.

Resultados de reflectancia para evaluar el aclaramiento:

- 30 Los rendimientos de aclaramiento de las composiciones de acuerdo con la invención se han expresado en función de la reflectancia de los cabellos. Estas reflectancias se comparan con la reflectancia de una mecha de cabellos no tratados de altura de tono HT4.

La reflectancia se mide mediante un aparato espectrofotocolorimétrico KONIKA-MINOLTA TA®, CM 3600d y después de la irradiación de los cabellos con una luz visible en la gama de longitudes de onda comprendida entre 400 y 700 nanómetros.



Se constata en primer lugar que la reflectancia de una mecha de cabellos tratada con una composición según la invención es superior a la de los cabellos no tratados. Muy particularmente, la reflectancia de las mechas tratadas con los colorantes [1] y [2] es claramente superior a la de la mecha de referencia en el intervalo de longitud de ondas superior a 560 nm. Las mechas tratadas por estos dos compuestos aparecen por lo tanto más claras.

Resultados en el sistema L*a*b* para evaluar la coloración de HT4, BN, BP:

El color de las mechas se ha evaluado en el sistema L*a*b* por medio de un espectrocólorímetro CM 3600D MINOLTA® (Iluminant D65).

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

La variación de la coloración entre las mechas de cabellos HT4, coloreadas y lavadas se mide por (ΔE) según la ecuación siguiente:

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

En esta ecuación, L*, a* y b* representan los valores medidos antes de la coloración, y L₀*, a₀* y b₀* representan los valores medidos antes de la coloración (o lavado con champú).

Cuanto más importante es el valor de ΔE, más importante es la diferencia de color entre las mechas HT4 y las mechas coloreadas.

Sobre los cabellos oscuros HT4:

Compuestos	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
Referencia HT4	20	2,69	3,02	-----
Compuesto 1	20,53	5,72	3,84	3,19
Compuesto 2	20,12	4,92	3,7	2,34

Los valores indicados en la tabla anterior muestran el efecto de coloración con aclaramiento obtenido sobre los cabellos oscuros (HT4) mediante el uso de los compuestos 1 y 2.

Sobre los cabellos BN y BP:

Los cabellos canosos naturales y canosos permanentados están coloreados de naranja vivo.

	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Canosos naturales	60,5	1,5	16,1
Compuesto 1	39,1	37,9	33,3
Compuesto 2	35,5	36,9	29,7
Canosos permanentados	60,9	1,8	17,0
Compuesto 1	38,9	39,8	33,5
Compuesto 2	36,0	38,5	30,5

Remanencia frente a unos lavados con champú sucesivos:

- 5 Las mechas tratadas son divididas en dos, una mitad se somete a 5 lavados con champú sucesivos según un ciclo que comprende la humidificación de las mechas con agua, el lavado con un champú clásico, un aclarado con agua seguida de un secado.

Observaciones visuales

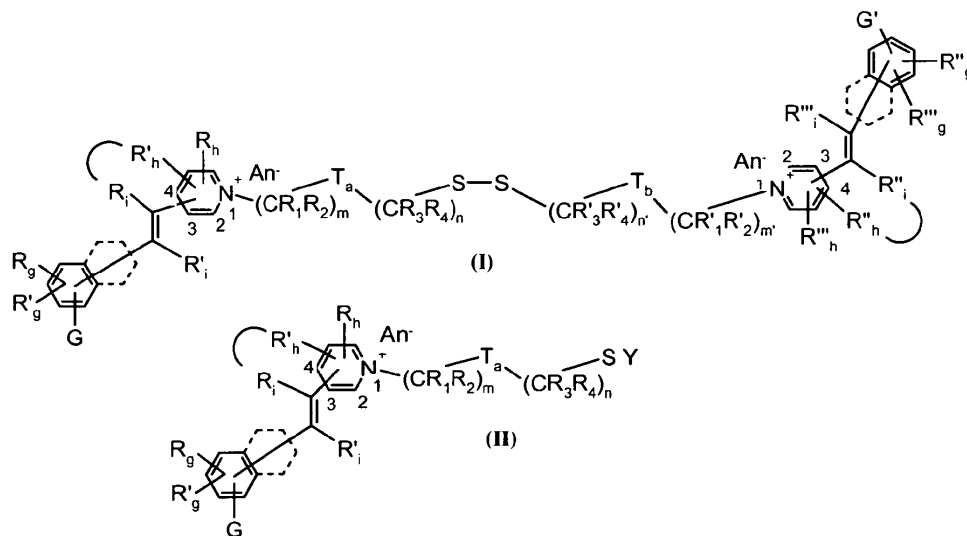
- Durante los lavados con champú, no hay corrimiento visible del color, la espuma de los champús y el agua de aclarado no están coloreadas.
- 10 El color observado y el efecto de aclaramiento permanecen visibles sobre los cabellos de altura de tono 4 así tratados.

Remanencia frente a la luz:


- Un estudio de tenacidad de la luz se ha realizado mediante exposición al Xenotest sobre las mechas de cabellos canosos naturales y canosos permanentados durante 3 horas. Las condiciones de exposición son 90 W/m², 60% de humedad relativa y con una temperatura de la cámara de 35°C.
- 15 Después de 3 horas de exposición a la luz, los cabellos canosos naturales BN y canosos permanentados BP coloreados con los colorantes 1 y 2 de la invención casi no han cambiado.

REIVINDICACIONES

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

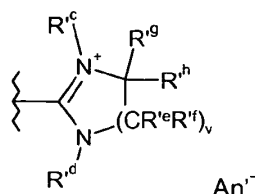


5 sus sales de ácido orgánico o mineral, isómeros ópticos, isómeros geométricos y los solvatos tales como hidratos; fórmulas (I) y (II) en las que:

-  representa un grupo arilo, heterociclo o heteroarilo fusionado al ciclo fenilo; o está ausente del ciclo fenilo;
- G y G', idénticos o diferentes, representan un grupo -NR_cR_d o (C₁-C₆)alcoxi eventualmente sustituido;
- 10 - R_c y R_d idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo (C₁-C₆)alquilo eventualmente sustituido, aril(C₁-C₄)alquilo, (C₁-C₆)alcoxi(C₁-C₆)alquilo, un grupo (C₁-C₆)alquilo eventualmente sustituido;
- o si no los dos radicales R_c y R_d soportados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo;
- 15 - R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h y R'''_h, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, de halógeno, un grupo amino, (di)(C₁-C₄)alquilamino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, (C₁-C₄)alquilcarbonilo, (C₁-C₄)alcoxicarbonilo, (C₁-C₄)alquilcarbonil-amino, acilamino, carbamoilo, (C₁-C₄)alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo, o un radical (C₁-C₁₆)alquilo eventualmente sustituido por un grupo seleccionado entre (C₁-C₁₂)alcoxi, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, (di)(C₁-C₄)alquilamino, o si no los dos radicales alquilo soportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones y que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno; particularmente, R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h y R'''_h, representan un átomo de hidrógeno;
- 20 o si no dos grupos R_g y R'_g, R''_g y R'''_g, soportados por dos átomos de carbono adyacentes, forman juntos un ciclo benzo, indeno, un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado; estando el ciclo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo eventualmente sustituido por un átomo de halógeno, (C₁-C₄)alquilo, un grupo amino, (C₁-C₄)alquilamino, (C₁-C₄)dialquilamino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, alquilcarboniloxi alcoxicarbonilo, alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo, alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo, o un radical (C₁-C₁₆)alquilo eventualmente sustituido por: un grupo seleccionado entre (C₁-C₁₂)alcoxi, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, (C₁-C₄)alquilamino, (C₁-C₄)dialquilamino, o si no los dos radicales alquilo soportados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones y que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno;
- 25 - o si no cuando G y/o G' representan -NR_cR_d, dos grupos R_c y R'_g, R_d y R_g y/o R_c y R''_g, R_d y R'''_g, forman juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, eventualmente sustituido por uno o varios grupos (C₁-C₆)alquilo;
- 30
- 35

- R'_i y R''_i , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo (C_1 - C_4)alquilo;
- R'_h con R_i y R''_h con R''_i forman juntos con los átomos de carbono que los soportan un grupo cicloalquilo de C_5 - C_7 eventualmente sustituido, fusionado al grupo piridinio, entendiéndose que el radical R'_h o R''_h y el grupo estirilo que soportan el radical R_i o R''_i están posicionados en unos átomos de carbono adyacentes de los grupos piridinius;
- $R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3$ y R'_4 , idénticos o diferentes, representan:
 - un átomo de hidrógeno,
 - un grupo (C_1 - C_4)alquilo,
 - (C_1 - C_{12})alcoxi,
 - hidroxilo,
 - ciano,
 - $-C(O)O^-M^+$, representando M^+ un metal alcalino o M^+ y An^- están ausentes,
 - carboxi,
 - (di)(C_1 - C_4)(alquil)amino, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno que los soporta, un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones, que comprende eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- T_a, T_b , idénticos o diferentes, representan:
 - i) o bien un enlace covalente σ ,
 - ii) o bien uno o varios radicales o sus combinaciones seleccionadas entre $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^o)-$, $-C(O)-$, representando R y R^o , idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1 - C_4 , hidroxialquilo de C_1 - C_4 o un aril(C_1 - C_4)alquilo;
 - iii) o bien un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no, preferiblemente monocíclicos;
- m, m', n y n' , idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido inclusivamente entre 0 y 6, representando $m + n, m' + n'$, idénticos o diferentes, un número entero comprendido inclusivamente entre 1 y 10;
- An^- representa un contraión aniónico; y
- Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: $N^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$ o un grupo fosfonio: $P^+R^\alpha R^\beta R^\gamma R^\delta$, representando $R^\alpha, R^\beta, R^\gamma, R^\delta$, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo (C_1 - C_4)alquilo; o v) un grupo protector de función tiol seleccionado entre los radicales siguientes
 - (C_1 - C_4)alquilcarbonilo;
 - (C_1 - C_4)alquiltiocarbonilo;
 - (C_1 - C_4)alcoxycarbonilo;
 - (C_1 - C_4)alcoxitiocarbonilo;
 - (C_1 - C_4)alquiltio-tiocarbonilo;
 - (di)(C_1 - C_4)(alquil)aminocarbonilo;
 - (di)(C_1 - C_4)(alquil)aminotiocarbonilo;
 - arilcarbonilo;
 - ariloxycarbonilo;
 - aril(C_1 - C_4)alcoxycarbonilo;
 - (di)(C_1 - C_4)(alquil)aminocarbonilo;
 - (C_1 - C_4)(alquil)arilaminocarbonilo;

- carboxi;
 - SO_3^- ; M^+ representando M^+ un metal alcalino, o si no An^- de la fórmula (II) y M^+ están ausentes;
 - arilo eventualmente sustituido,
 - heteroarilo eventualmente sustituido,
- 5 ■ el grupo siguiente:



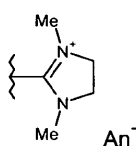
10 en el que R^c , R^d , R^e , R^f , R^g y R^h , idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo, o si no dos grupos R^g con R^h , y/o R^e con R^f forman juntos un cicloalquilo; y v representa un número entero comprendido inclusivamente entre 1 y 3; preferiblemente R^c a R^h representan un átomo de hidrógeno; y An^- representa un contraión aniónico;

- isotiouronio;
 - $-\text{C}(\text{NR}^c\text{R}^d)=\text{N}^+\text{R}^e\text{R}^f$; An^{1-} con R^c , R^d , R^e y R^f , idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo y An^- es tal como se ha definido anteriormente;
 - isotiourea;
- 15 ■ $-\text{C}(\text{NR}^c\text{R}^d)=\text{NR}^e$; An^{1-} siendo R^c , R^d , R^e y An^- tales como los definidos anteriormente;
- (di)aril($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo eventualmente sustituido;
 - (di)heteroaril($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo eventualmente sustituido;
 - $-\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, representando R^1 , R^2 y R^3 , idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:
 - 20 i) ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilo;
 - ii) ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alcoxi;
 - iii) arilo eventualmente sustituido;
 - iv) heteroarilo eventualmente sustituido;
 - 25 v) $\text{P}(\text{Z}^1)\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$, representando R^1 y R^2 , idénticos o diferentes, un grupo hidroxilo, ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alcoxi o alquilo, R^3 representa un grupo hidroxilo o ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alcoxi, y Z^1 representa un átomo de oxígeno o de azufre;
 - cíclico estéricamente congestionado; y
 - alcoxialquilo eventualmente sustituido;

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

- 30 2. Colorante fluorescente de fórmula (II) según la reivindicación anterior, en el que Y representa un átomo de hidrógeno, o un metal alcalino.
3. Colorante fluorescente de fórmula (II) según la reivindicación 1, en el que Y representa un grupo protector.
4. Colorante fluorescente de fórmula (II) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Y representa un metal alcalino o un grupo protector seleccionado entre:
- 35 - ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilcarbonilo;
- arilcarbonilo;
- ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alcoxycarbonilo;

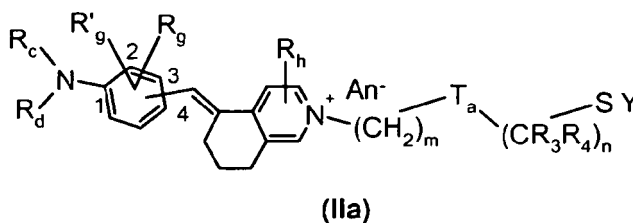
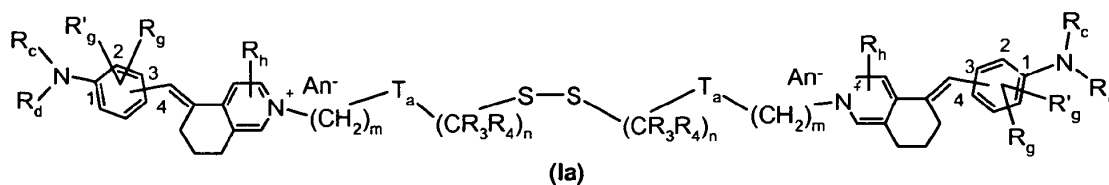
- ariloxicarbonilo;
 - aril(C₁-C₄)alcoxicarbonilo;
 - (di)(C₁-C₄)(alquil)aminocarbonilo;
 - (C₁-C₄)(alquil)arilaminocarbonilo;
- 5
- arilo eventualmente sustituido;
 - heteroarilo monocíclico catiónico con 5 o 6 eslabones eventualmente sustituido por uno o varios grupos, idénticos o diferentes, (C₁-C₄)alquilo;
 - heteroarilo bicíclico catiónico con 8 a 11 eslabones eventualmente sustituido por uno o varios grupos, idénticos o diferentes, (C₁-C₄)alquilo;
- 10
- heterociclo catiónico de fórmula siguiente:



- isotiouronio
 - C(NH₂)=N⁺H₂; An¹⁻;
 - isotiourea
- 15
- C(NH₂)=NH; y
 - SO₃⁻; M⁺, representando M⁺ un metal alcalino, o si no An⁻ de fórmula (II) y M⁺ están ausentes.

5. Colorante fluorescente disulfuro según la reivindicación 1, de fórmula (I), que presenta un eje de simetría C₂ entre los dos átomos de azufre del radical central disulfuro.

6. Colorante fluorescente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que pertenece a una de las dos fórmulas (Ia) o (IIa):

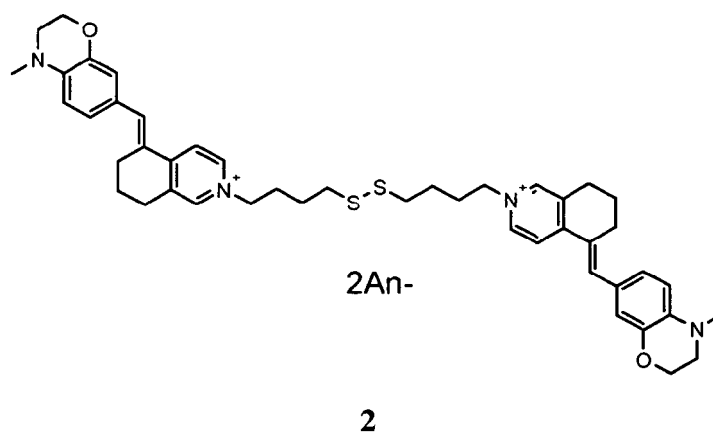
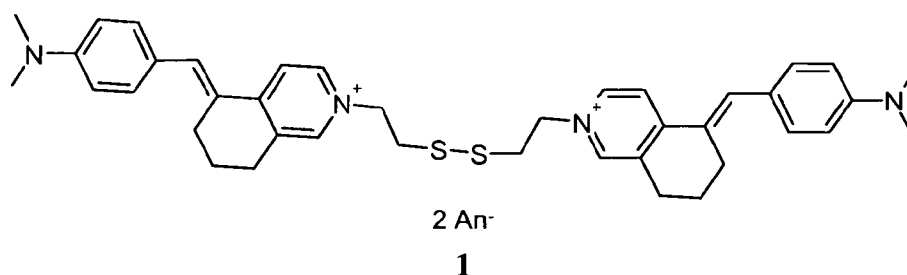


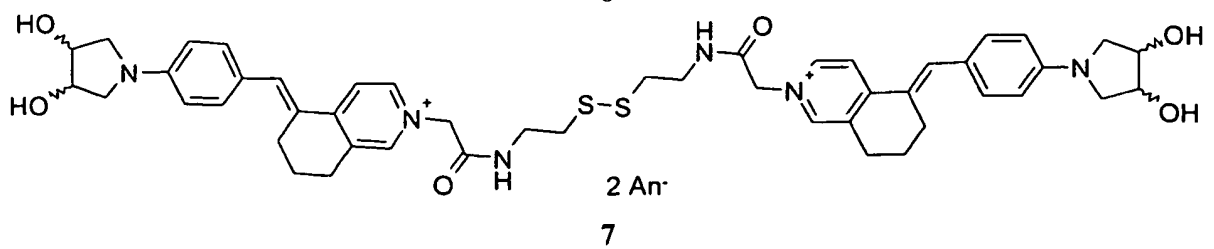
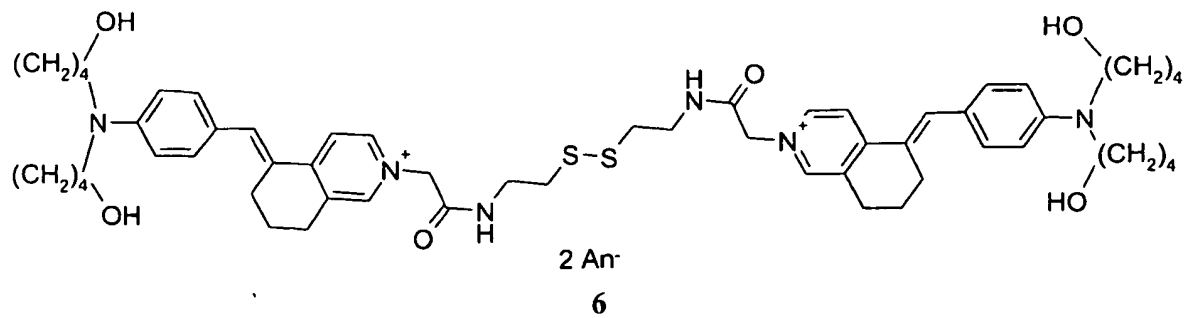
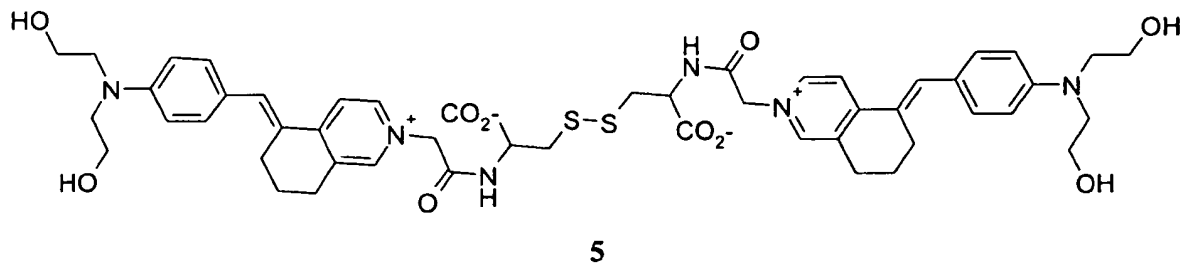
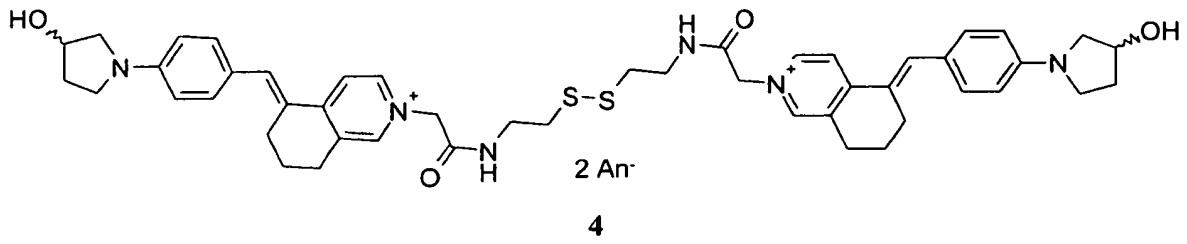
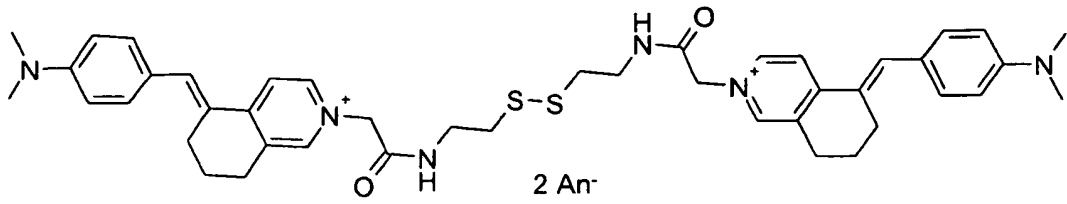
con, para las fórmulas (Ia), (IIa):

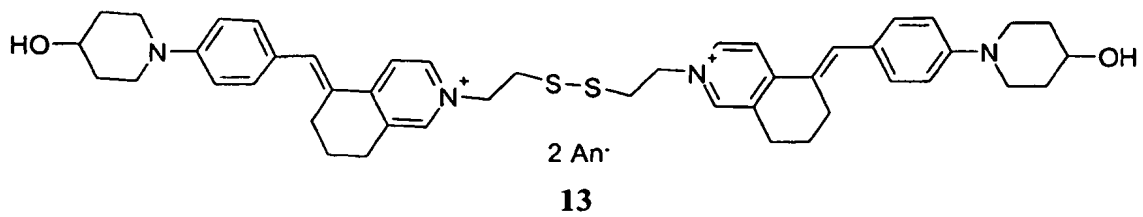
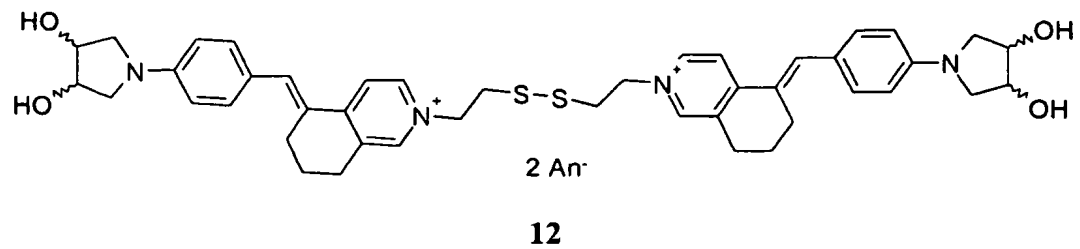
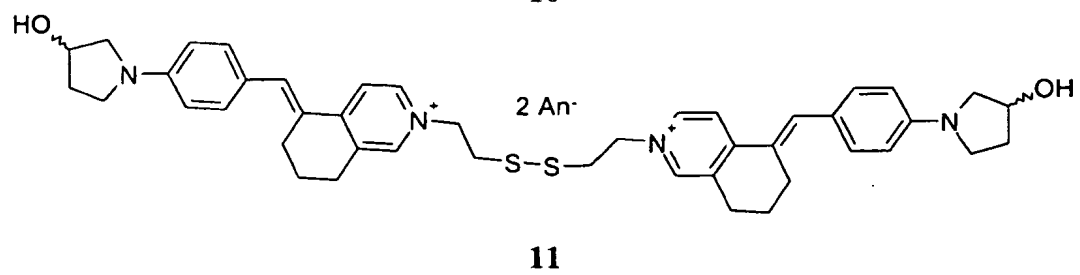
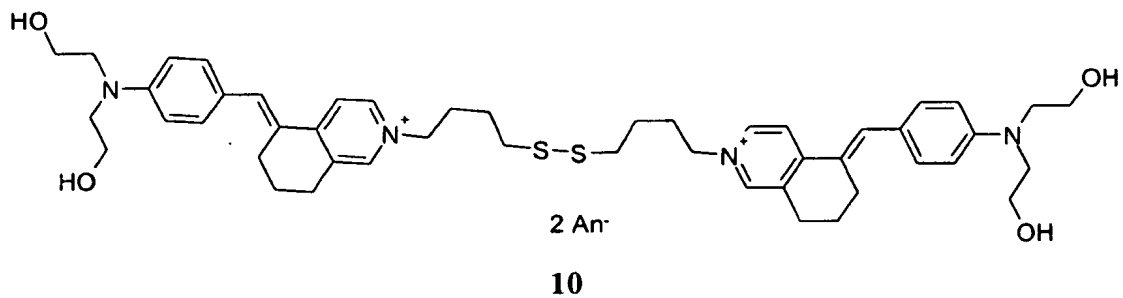
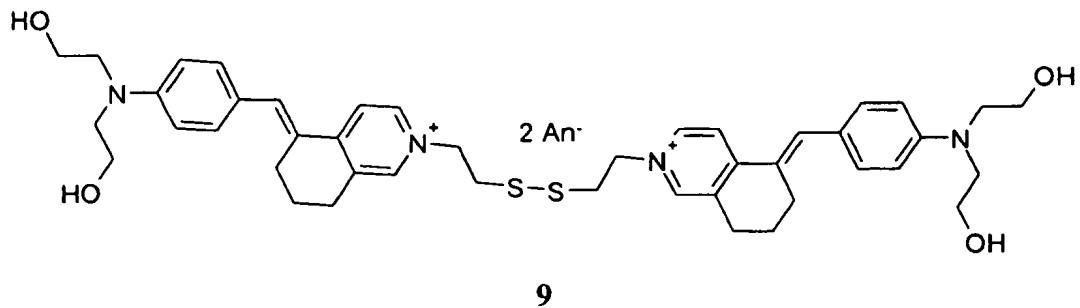
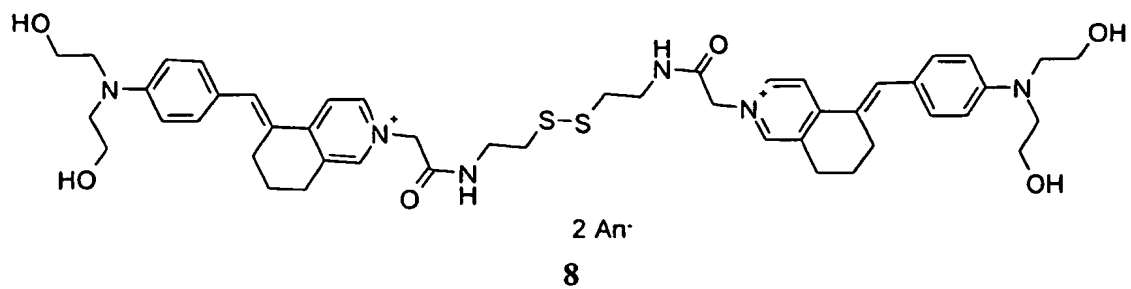
- R₃ y R₄, idénticos o diferentes, representan:
- 25
- un átomo de hidrógeno,
 - un grupo (C₁-C₄)alquilo,
 - -C(O)O⁻M⁺ representando M⁺ un metal alcalino o M⁺ y An⁻ están ausentes,
 - Carboxi;

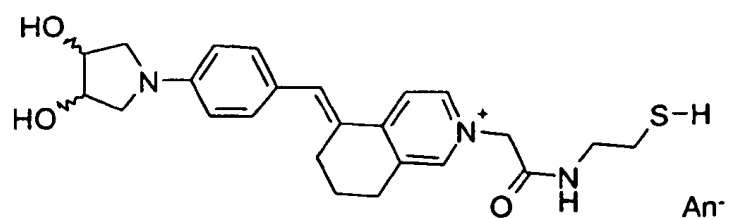
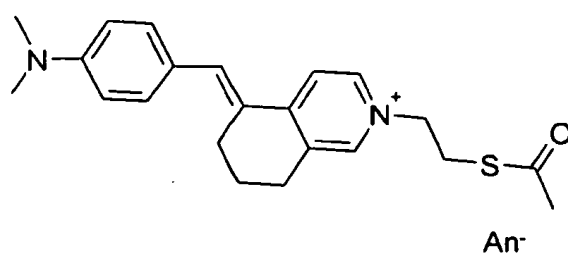
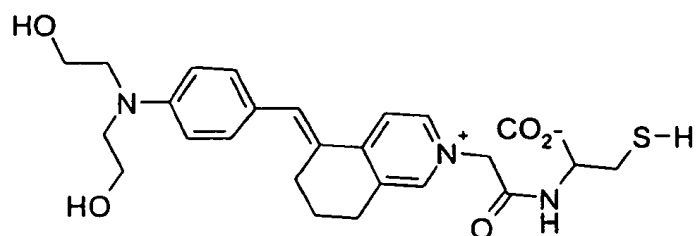
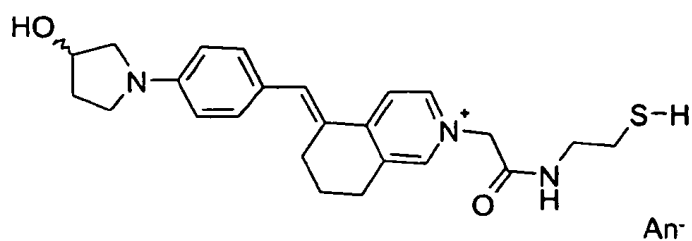
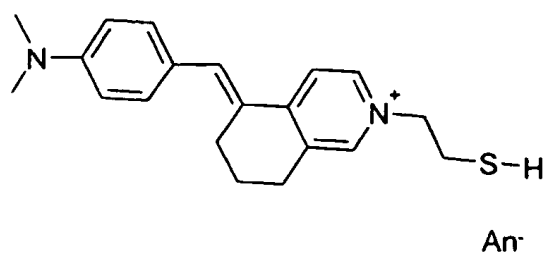
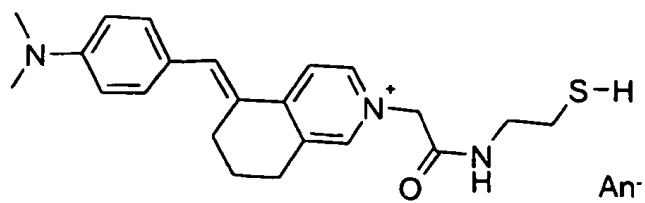
- R_g , R'_g , y R_h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, de halógeno, un grupo (di)(C_1 - C_4)(alquil)amino, hidroxil, acilamino, (C_1 - C_4)alcoxi, (C_1 - C_4)alquilcarbonilamino o un radical (C_1 - C_6)alquilo;
 - dos grupos R_c y R'_g y/o R_d y R_g , forman juntos un heterociclo saturado o un heteroarilo, eventualmente sustituido por uno o varios grupos (C_1 - C_6)alquilo;
 - R_c y R_d , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo (C_1 - C_6)alquilo eventualmente sustituido, aril(C_1 - C_4)alquilo, un grupo (C_1 - C_6)alquilo eventualmente sustituido;
 - o si no los dos radicales R_c y R_d soportados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo;
 - T_a representa un enlace covalente σ , o un grupo seleccionado entre: $-N(R)-$, $-C(O)-N(R)-$, $-N(R)-C(O)-$;
 - m y n , idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido inclusivamente entre 1 y 6 representando la suma $m+n$ un número entero comprendido inclusivamente entre 2 y 6;
 - representando An^- un contraión aniónico; e
 - Y es tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
- 15 entendiéndose que cuando los compuestos de fórmulas (Ia) o (IIa) contienen otras partes catiónicas, se encuentran asociados a uno o varios contraiones aniónicos que permiten alcanzar la electroneutralidad de las fórmulas (Ia) o (IIa).

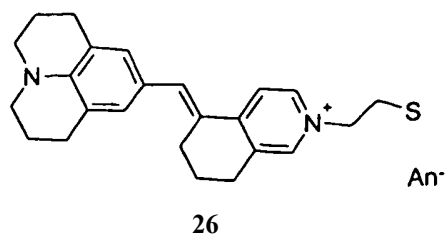
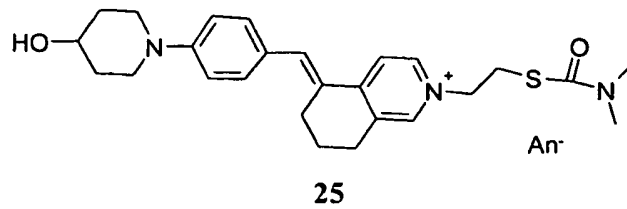
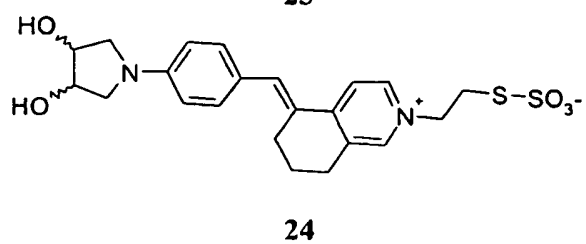
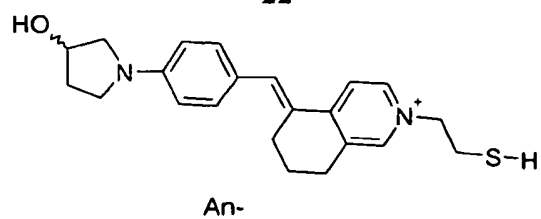
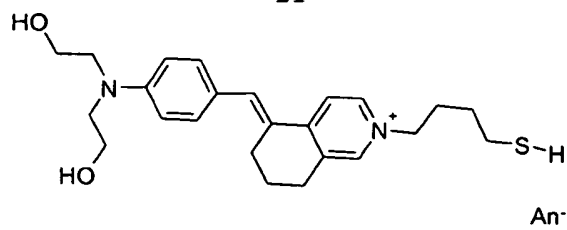
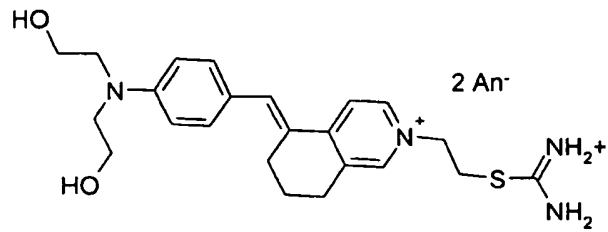
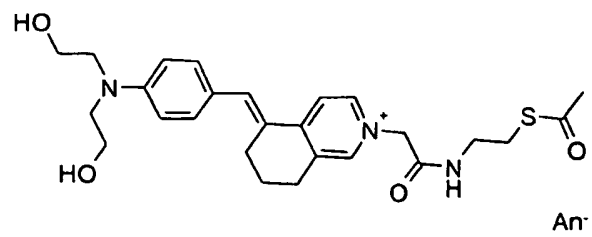
7. Colorante fluorescente según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, de fórmula siguiente:

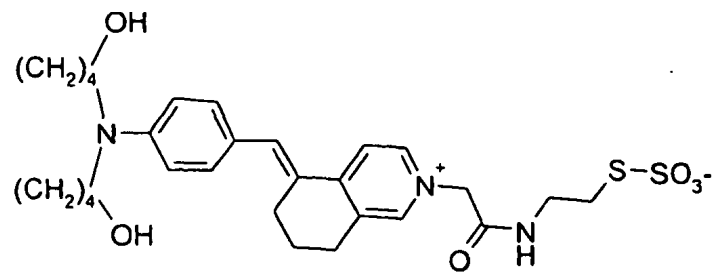




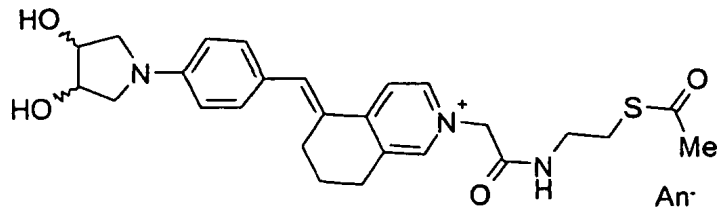




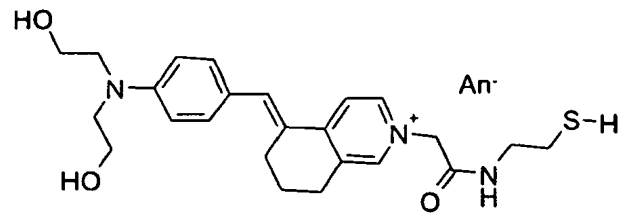




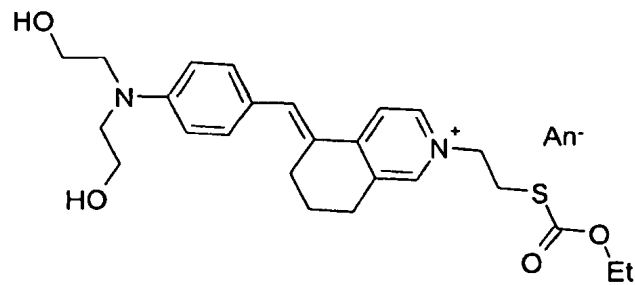
27



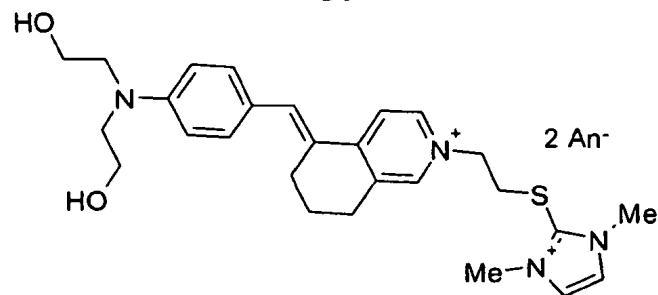
28



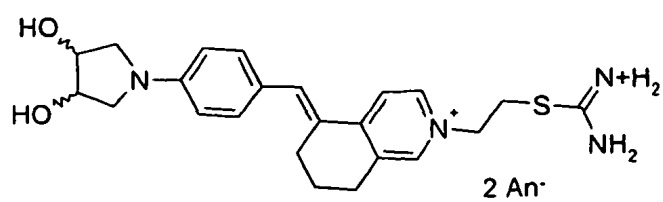
29



30



31



32

representando los An^- , idénticos o diferentes, un contraión aniónico.

8. Composición tintórea que comprende, en un medio cosmético apropiado, un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II), tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

5 9. Composición tintórea según la reivindicación anterior, que contiene además al menos un agente reductor.

10. Procedimiento de coloración de materias queratínicas, en el que se aplica sobre las materias una composición tintórea apropiada que comprende al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II), tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, eventualmente en presencia de un agente reductor.

10 11. Procedimiento de coloración de materias queratínicas según la reivindicación anterior, caracterizado porque las materias queratínicas son unas fibras queratínicas oscuras que poseen una altura de tono menor o igual que 6.

12. Dispositivo con varios compartimentos, en el que un primer compartimento contiene una composición tintórea que comprende un colorante fluorescente de fórmula (I) o (II) tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 7, y un segundo compartimento que contiene un agente reductor.

15 13. Utilización de los colorantes fluorescentes de fórmula (I) o (II) tales como se han definido en las reivindicaciones 1 a 7, para teñir fibras queratínicas humanas, en particular oscuras, particularmente las que poseen una altura de tono inferior a 6.

14. Utilización según la reivindicación anterior, para el aclaramiento de las fibras queratínicas oscuras, en particular las que poseen una altura de tono menor que 6.